

530.1
В71

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

24713

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОПТИКА

1958

БИБЛИОТЕКА
Мол. физ. фил. АН
Академии Наук СССР

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1951 ЛЕНИНГРАД

Редактор *Г. Ф. Друкарев*

Техн. редактор *К. М. Волчок*

Подписано к печати 11/1 1951 г. Формат бумаги 84×108₃₂ Бум. л. 11,63.
Печ. л. 38,12. Уч.-изд. л. 41,62. Тип. зн. в печ. л. 43 520. Т-00818.
Тираж 5000 экз. Цена 14 р. 55 к., переплет 2 р. Заказ № 2024.

4-я типография им. Евг. Соколовой Главполиграфиздата при Совете Министров СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

Посвящаю
Владимиру Михайловичу
и
Марии Михайловне
ВОЛЬКЕНШТЕЙН

Новая цена / 3.25

с 1.1.1961 г.
Цена р. 33 к.

Handwritten signature

1-95
053091/162

л. 60
294165
4. 28

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Глава 1. Введение	
§ 1. Предмет и метод молекулярной оптики	9
§ 2. Основные законы электромагнитной теории света	13
§ 3. Тензор поляризуемости	20
§ 4. Свойства среды и свойства молекул	28
Глава 2. Преломление света в изотропной среде	
§ 5. Показатель преломления и поляризуемость	35
§ 6. Молекулярная рефракция	50
§ 7. Аддитивность рефракций гомеополлярных соединений	55
§ 8. Рефракции неаддитивных соединений	63
§ 9. Рефракции и поляризуемости ионных соединений	67
§ 10. Поляризуемость атомов и ионов	72
Глава 3. Дисперсия света	
§ 11. Элементарная классическая теория	78
§ 12. О квантовомеханической теории дисперсии	90
§ 13. Вывод квантовомеханического выражения поляризуемости	99
§ 14. Дисперсия и рефракция	104
§ 15. Атомная поляризация	114
§ 16. Метод кроков Рождественского и дифракционный метод Обреимова	120
Глава 4. Элементы кристаллооптики	
§ 17. Симметрия и физические свойства кристаллов	129
§ 18. Распространение света в анизотропной среде	141
§ 19. Двойное лучепреломление в прозрачных кристаллах	151
§ 20. Молекулярная теория двойного лучепреломления	166
§ 21. Кристаллы, поглощающие свет	175
§ 22. Поглощение света в одноосных кристаллах	183
Глава 5. Рассеяние света	
§ 23. Введение	193
§ 24. Молекулярное рассеяние в газе на флуктуациях плотности	199

§ 25. Рассеяние на флюктуациях анизотропии и поляризация света, рассеянного газом	212
§ 26. Рассеяние света молекулярными жидкостями	226
§ 27. Особые случаи молекулярного рассеяния изотропными средами	248
§ 28. Рассеяние на крупных неоднородностях	261
§ 29. Рассеяние света в растворах	277

Глава 6. Рассеяние света в твердых телах и спектры рассеяния

§ 30. Связь между упругими и оптическими свойствами кристаллов	289
§ 31. Теплоемкость кристалла и его колебания	310
§ 32. Рассеяние света на упругих волнах	328
§ 33. Теория рассеяния света в кристаллах	335
§ 34. Тонкая структура релеевской линии	351
§ 35. Комбинационное рассеяние света	365
§ 36. Квантовомеханическая теория рассеяния света	385
§ 37. „Крылья“ релеевской линии и низкочастотные спектры комбинационного рассеяния	392

Глава 7. Электрооптические явления

§ 38. Введение	401
§ 39. Классическая теория явления Керра	411
§ 40. Квантовомеханическая теория явления Керра	421
§ 41. Явление Керра в газах	423
§ 42. Определение главных значений тензора поляризуемости молекулы	429
§ 43. Явление Керра в жидкостях	436
§ 44. Электрическое двойное лучепреломление в переменном поле и релаксационные явления	451
§ 45. Электрооптические явления в коллоидах	460

Глава 8. Схема аддитивности молекулярной оптики

§ 46. Поляризуемость молекул и теория Зильберштейна	468
§ 47. Валентно-оптическая схема	476
§ 48. Применение валентно-оптической схемы к теории поляризации релеевского рассеяния и явления Керра	482
§ 49. Применение валентно-оптической схемы к теории колебательных спектров	492

Глава 9. Динамооптические явления

§ 50. Введение. Ориентация частиц в потоке	509
§ 51. Явление Максвелла	520
§ 52. Рассмотрение опытных данных	531
§ 53. Оптические явления в ультразвуковом поле	543

Глава 10. Магнитооптические явления

§ 54.	Введение. Магнитные свойства молекул	556
§ 55.	Анизотропия диамагнитной восприимчивости	565
§ 56.	Явление Зеемана. Общая теория поведения молекул в магнитном поле	572
§ 57.	Теория явления Фарадея	578
§ 58.	Парамагнитное вращение. Квантовомеханическая теория явления Фарадея	591
§ 59.	Рассмотрение опытных данных	596
§ 60.	Двойное лучепреломление в магнитном поле	605
§ 61.	Магнитооптические свойства жидких кристаллов и коллоидов	615

Глава 11. Естественная оптическая активность

§ 62.	Сущность явления и его классическая теория	621
§ 63.	Дисперсия оптической активности	635
§ 64.	Круговой дихроизм	641
§ 65.	Осцилляционная модель оптически-активной молекулы	647
§ 66.	Оптическая активность и теория поляризуемости	658
§ 67.	Квантовомеханическая теория оптической активности	666
§ 68.	Оптическая активность и химическое строение	676
§ 69.	Чувствительность оптической активности к внешним и внутренним влияниям	686
§ 70.	Оптическая активность анизотропных сред	692

Глава 12. Молекулярная оптика и спектры

§ 71.	Молекулярные спектры и поляризуемость	705
§ 72.	Свойства неаддитивных соединений и их спектры	708
§ 73.	Спектры молекулярных кристаллов	720
§ 74.	Поляризованная люминесценция	727
Предметный указатель		737
Именной указатель		741

ПРЕДИСЛОВИЕ

Задача этой книги состоит в том, чтобы до некоторой степени заполнить пробел в научной литературе. До сих пор не было монографии или учебника, в которых давалось бы систематическое изложение молекулярной оптики — области физики, приобретающей с каждым днем все большее научное и практическое значение.

В развитии этой области ведущее место принадлежит советской науке и поэтому в данной работе исследованиям советских ученых уделено особенное внимание. Книга представляет собой попытку с возможной полнотой осветить современное состояние молекулярной оптики с тем, чтобы дать студентам, аспирантам и научным работникам, изучающим свойства и строение молекул, жидкостей, кристаллов, высокомолекулярных веществ и коллоидов, необходимое пособие. В основу книги положены лекции, прочитанные студентам IV курса физического факультета Ленинградского ордена Ленина государственного университета им. Жданова, специализирующимся в области молекулярной физики, в 1948/1949 и в 1949/1950 учебных годах.

Приношу свою глубокую благодарность академику Г. С. Ландсбергу за критическое рассмотрение рукописи этой книги и важные указания. Благодарю также члена-корреспондента АН СССР Е. Ф. Гросса, профессора В. Н. Цветкова и старшего научного сотрудника Г. Ф. Друкарева за ценные замечания, сделанные ими при чтении рукописи.

М. Волькенштейн

Ленинград,
май, 1950 г.

§ 1. Предмет и метод молекулярной оптики

Молекулярная оптика есть часть физики, посвященная изучению процессов взаимодействия света с веществом — с молекулами, жидкостями и кристаллами, процессов, определяемых микроскопической структурой вещества. Мы называем молекулярно-оптическими те явления, в которых находят свое выражение не только свойства света, но и свойства среды, с которой он взаимодействует. Тем самым, явления молекулярной оптики представляют один из наиболее важных источников информации о строении и свойствах молекул, жидкостей и кристаллов, о строении и свойствах высокомолекулярных веществ и коллоидных систем. Этим определяется большое прикладное значение молекулярной оптики, ее применение в технике, в различных областях физики, химии, метеорологии, астрономии. Очевидно, что молекулярно-оптические явления должны многое дать для понимания свойств света, ибо эти свойства находят свое яркое выражение при взаимодействии света с веществом.

Несмотря на разнообразие явлений, изучаемых молекулярной оптикой, ее можно с известным правом рассматривать как определенную область физики, так как оказывается возможным подойти к истолкованию почти всех этих явлений с единой точки зрения, пользуясь определенным методом. Как мы увидим, применительно к молекулярно-оптическим явлениям квантовая механика дает результаты, в общем адекватные результатам, полученным с помощью простых классических представлений и, в частности, с помощью модели электрона — гармонического осциллятора. Молекулярная оптика именно потому и представляется нам, до известной степени,

самостоятельной областью знания, что она характеризуется единым методом исследования большого многообразия явлений.

Молекулярно-оптические явления известны издавна. Достаточно указать, что преломление, отражение и поглощение света есть результат взаимодействия света с частицами вещественной среды. Эти явления могут быть правильно поняты только на основе детализированных молекулярных представлений. И в корпускулярной и в волновой теории света свойства среды учитывались феноменологически. Правда, уже М. В. Ломоносов сознательно выдвигал молекулярно-оптические проблемы, исходя из глубокой идеи единства сил природы и закона сохранения движения. М. В. Ломоносов — основоположник молекулярно-кинетической теории — ищет объяснения цвета тел в их корпускулярной структуре. Он задается вопросом о взаимодействии света с наэлектризованным веществом.¹ Однако эти идеи, обгонявшие свое время на 150 лет и более, восторжествовали только во второй половине прошлого века. Проблема взаимодействия света с веществом во всем ее объеме смогла быть поставлена лишь в результате осознания ограниченности электромагнитной теории света Максвелла. Действительно, после того как было понято, что свет представляет собой переменное электромагнитное поле, стало возможным рассматривать взаимодействие этого поля с веществом, применяя результаты, полученные при изучении поведения вещества в статическом электрическом и магнитном полях. Однако именно здесь электромагнитная теория света, дающая прекрасные результаты для вакуума, столкнулась с принципиальными трудностями и ограничениями. Так, она оказалась бессильной в объяснении явления дисперсии света. Теория Максвелла приводит к соотношению между показателем преломления световой волны n , диэлектрической постоянной ϵ и магнитной проницаемостью μ вещества:

$$n^2 = \epsilon\mu. \quad (1,1)$$

Это соотношение, однако, противоречит опыту, так как n зависит от длины волны, а величины ϵ и μ , полученные при изучении поведения вещества в статических полях, должны

¹ Запись Ломоносова: „Надо сделать опыт, будет ли луч света иначе преломляться в наэлектризованном стекле и воде“.

рассматриваться как постоянные. Необходимость объяснения этого и других подобных противоречий явилась одной из причин построения электронной теории, пришедшей на смену феноменологической электродинамике. Электронная теория была вызвана к жизни открытием электронных явлений, развитием знаний о молекулярно-атомистической природе вещества. В рамках электронной теории, учитывающей особенности строения атомов и молекул, удалось найти общее истолкование явлений молекулярной оптики. В настоящее время ясно, что электронная теория, построенная на классических представлениях, также ограничена: физические величины, характеризующие свойства микроскопических объектов — атомов и молекул, — могут быть определены теоретически только при помощи квантовой механики. Квантовомеханическая теория явлений молекулярной оптики и, в частности, явления дисперсии света, — хорошо разработана — в течение последних десятилетий. Мы располагаем в настоящее время принципиальной возможностью теоретического определения молекулярно-оптических постоянных атомов и молекул, но эта возможность практически не реализуется. Волновое уравнение Шредингера не поддается строгому решению в случае многоэлектронной системы и дорогостоящие методы его приближенного решения применялись только для систем, обладающих сферической симметрией (атомы, В. А. Фок), и для некоторых простейших двухатомных молекул. Наиболее существенным выводом из квантовомеханической теории молекулярно-оптических постоянных является доказательство принципиальной возможности применения именно в оптике классических моделей, доказательство определенного соответствия между квантовомеханической и классической теорией молекулярной оптики. Классические модели непригодны, конечно, для точных расчетов конкретных величин, характеризующих микрообъекты — атомы и молекулы. Поэтому классическая теория молекулярной оптики должна строиться на полуэмпирической основе. Но именно благодаря указанному соответствию между квантовой и классической теорией оказывается возможным построить классическую полуэмпирическую теорию молекулярно-оптических явлений, дающую не только качественное, но и количественное их объяснение и вскрывающую их внутренние связи. Эта теория основывается, с одной стороны, на общих

положениях электромагнитной теории света и на свойствах излучающего электрона, с другой — на химической теории строения молекул. В этом смысле молекулярная оптика представляет собою дальнейшее развитие замечательных идей А. М. Бутлерова.

Дадим краткий перечень важнейших явлений, изучаемых молекулярной оптикой. Это — преломление, отражение и поглощение света изотропными и анизотропными средами, дисперсия света, рассеяние света, естественная оптическая вращающая способность, а также ряд явлений, возникающих в средах, находящихся под воздействием силового поля — электрического, магнитного, ультразвукового и т. д. В молекулярной оптике устанавливается взаимосвязь этих явлений — все они в той или иной мере определяются важнейшим оптическим свойством молекулы — ее поляризуемостью. Молекулярные постоянные — составляющие тензора поляризуемости — вводятся в молекулярную оптику феноменологически, но, благодаря развитию квантовой механики, мы имеем в настоящее время возможность выразить эти постоянные через величины, непосредственно характеризующие строение электронной оболочки молекулы. Такими величинами являются значения энергетических уровней молекулы и вероятности переходов между ними. В конечном счете, ключ к раскрытию сущности оптических свойств молекулы дают частоты и интенсивности в ее спектре. В основе молекулярной оптики лежит спектроскопия.

История молекулярной оптики неотделима, конечно, от истории оптики в целом. В развитии молекулярной оптики многое было сделано всеми великими физиками, изучавшими оптические и электромагнитные явления: Ньютоном, Гюйгенсом, М. В. Ломоносовым, Фарадеем, Френелем, Максвеллом, Лорентцом, Умовым, П. Н. Лебедевым, Релеем. Ряд фундаментальных работ принадлежит Эйнштейну, Борну и другим нашим современникам. Исключительное значение для молекулярной оптики имеют работы ряда советских физиков — прежде всего Л. И. Мандельштама. В его трудах и в трудах ученых его школы Г. С. Ландсберга, М. А. Леонтовича, в трудах Е. Ф. Гросса и их сотрудников наиболее важная и интересная часть молекулярной оптики — учение о рассеянии света — получила совершенно новое развитие. Достаточно указать на крупнейшее открытие в области оптики XX века, сделанное Л. И. Мандельштамом

и Г. С. Ландсбергом независимо и одновременно с индийским физиком Раманом — открытие комбинационного рассеяния света. Исключительное значение для молекулярной оптики имеют также работы Д. С. Рождественского по аномальной дисперсии, работы С. И. Вавилова в области люминесценции,¹ работы И. В. Обреимова по спектрам кристаллов. Детальные и систематические исследования в области оптики коллоидов, высокомолекулярных веществ и жидких кристаллов принадлежат В. Н. Цветкову. Таким образом, в настоящее время советской молекулярной оптике принадлежит ведущее место.

§ 2. Основные законы электромагнитной теории света²

В последующем изложении мы предполагаем, что читатель знаком уже с основами теории электромагнитного поля. Поэтому ограничимся лишь краткой и формальной сводкой основных положений электромагнитной теории света.

Электромагнитная волна в вакууме характеризуется значениями векторов напряженности электрического поля \vec{E} и магнитного поля \vec{H} . В веществе электромагнитное поле световой волны характеризуется векторами электрической и магнитной индукции \vec{D} и \vec{B} , а также \vec{E} и \vec{H} , плотностью электрических зарядов ρ , а также (в случае проводников) плотностью тока проводимости \vec{j} . Свойства электромагнитного поля передаются уравнениями Максвелла

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{1}{c} \dot{\vec{D}} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}, \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\vec{B}}, \\ \operatorname{div} \vec{D} &= 4\pi\rho, \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1,2)$$

¹ Благодаря работам С. И. Вавилова и его сотрудников учение о люминесценции развито настолько широко и глубоко, что его целесообразно выделить в самостоятельную область. В этой книге мы коснемся лишь некоторых вопросов, относящихся к люминесценции (гл. 12).

² Ср. И. Е. Тамм, Основы теории электричества. Гостехиздат (1949).

Здесь c — скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^{10}$ см · сек⁻¹).
Связь между пятью векторами поля дается соотношениями
(справедливыми для изотропной среды)

$$\left. \begin{aligned} \vec{j} &= \sigma \vec{E}, \\ \vec{D} &= \epsilon \vec{E}, \\ \vec{B} &= \mu \vec{H}. \end{aligned} \right\} \quad (1,3)$$

Здесь σ — электропроводность, ϵ — диэлектрическая постоянная и μ — магнитная проницаемость вещества. Величины ϵ и μ безразмерны, электропроводность имеет размерность сек⁻¹.
В общем случае анизотропного тела электропроводность, диэлектрическая постоянная и магнитная восприимчивость анизотропны и выражаются тензорами. Мы будем рассматривать, главным образом, взаимодействие со светом немагнитных диэлектриков, для которых $\sigma = 0$ и $\mu = 1$. Связь между индукцией и напряженностью может быть выражена и иначе, посредством вектора поляризации вещества (электрической или магнитной). Имеем в электрическом поле

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (1,4)$$

или

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}. \quad (1,5)$$

Вектор \vec{P} характеризует электрический дипольный момент единицы объема вещества.

Объемная плотность энергии электромагнитного поля равна

$$w = \frac{1}{8\pi} \vec{E} \vec{D} + \frac{1}{8\pi} \vec{H} \vec{B}. \quad (1,6)$$

Напряженности поля могут быть выражены через потенциалы поля. Ввиду вихревого характера магнитного поля, можно положить

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A}. \quad (1,7)$$

\vec{A} — вектор-потенциал поля. Подставляя это уравнение во второе уравнение (1,2), получаем

$$\text{rot} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0. \quad (1,8)$$

равнение (1,8) удовлетворяется выражением

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \text{grad } \varphi, \quad (1,9)$$

ибо ротор от градиента скаляра тождественно равен нулю:

$$\text{rot grad } \varphi \equiv 0,$$

φ — скалярный потенциал поля.

Уравнение (1,7) определяет ротор вектор-потенциала. Задав дивергенцию в виде¹

$$\text{div } \vec{A} = -\frac{\epsilon \mu}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (1,10)$$

мы получаем из уравнений Максвелла уравнения для потенциалов

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 \vec{A} - \frac{\epsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} &= -\frac{4\pi \mu}{c} \vec{j}, \\ \nabla^2 \varphi - \frac{\epsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} &= -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho, \end{aligned} \right\} \quad (1,11)$$

и в отсутствие свободных зарядов и токов оба потенциала удовлетворяют волновому уравнению

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{c'^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}, \quad (1,12)$$

где

$$c' = \frac{c}{\sqrt{\epsilon \mu}}.$$

Сферически-симметричное решение волнового уравнения описывает сферическую электромагнитную волну

$$\psi = \frac{1}{R} \left\{ f_1 \left(t - \frac{R}{c'} \right) + f_2 \left(t + \frac{R}{c'} \right) \right\}, \quad (1,13)$$

где f_1, f_2 — произвольные функции. Первый член (1,13) представляет сферическую волну, исходящую из некоторого источника поля и распространяющуюся со скоростью c' ; второй — волну, приходящую из бесконечности и сходящуюся

¹ Ср. И. Е. Тамм, цит. соч., § 94, 96.

в истоке поля. Нас будет интересовать только первая часть решения (1,13):

$$\psi = \frac{1}{R} f\left(t - \frac{R}{c'}\right). \quad (1,13a)$$

Источниками переменного электромагнитного поля служат движущиеся заряды. Решение (1,13a) в явной форме имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\epsilon} \int \frac{\rho\left(t - \frac{R}{c'}\right)}{R} dV, \\ \vec{A} &= \frac{\mu}{c} \int \frac{\vec{j}\left(t - \frac{R}{c'}\right)}{R} dV. \end{aligned} \right\} \quad (1,14)$$

Интегрирование проводится по всему объему. Для нахождения поля в некоторой точке в момент t нужно для каждого элемента объема dV определить тот заряд и ток, которые находились в dV в момент $t - \frac{R}{c'}$, где R — расстояние от dV до точки, в которой определяется поле.

Потенциалы (1,14) — запаздывающие потенциалы.

Сферическая волна уносит из излучающего объема определенное количество энергии. Если потеря энергии происходит только посредством излучения, то мы можем написать:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial W}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial t} \int w dV = \\ &= -\frac{1}{8\pi} \frac{\partial}{\partial t} \int (\vec{E}\vec{D} + \vec{H}\vec{B}) dV = \int_{\vec{S}} S_n dS. \end{aligned} \quad (1,15)$$

Здесь S_n — проекция вектора потока энергии на нормаль к элементу поверхности dS , охватывающей излучающий объем. Вектор потока энергии — вектор Умова — Пойнтинга

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E}\vec{H}]. \quad (1,16)$$

Для того чтобы получить непосредственные выражения \vec{E} и \vec{H} сферической электромагнитной волны, необходимо, очевидно, задаться определенной характеристикой излучателя. Однако, так или иначе, ясно, что на достаточно большом удалении от

излучателя ограниченный участок сферической волны может считаться плоским. Следовательно, если z есть направление нормали к этому участку — направление распространения волны, имеем:

$$\vec{E} = \vec{E}(z, t); \quad \vec{H} = \vec{H}(z, t) \quad (1,17)$$

и, считая волну монохроматической, т. е. зависящей от времени по гармоническому закону, получаем:

$$\vec{E} = \vec{E}'(z) e^{i\omega t}; \quad \vec{H} = \vec{H}'(z) e^{i\omega t}. \quad (1,17a)$$

Рассмотрим плоскую волну в однородном диэлектрике, лишенном свободных зарядов. Из (1,2) и (1,3) имеем:

$$\frac{e}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \text{rot } \vec{H}.$$

Дифференцируя это уравнение по времени и подставляя в него значение \vec{H} из второго уравнения (1,2), получаем в конце концов:

$$\frac{e\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{E}, \quad (1,18)$$

и аналогично

$$\frac{e\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{H}. \quad (1,18a)$$

Подставляя (1,17a) в (1,18) и (1,18a), находим:

$$\left. \begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_{01} e^{i(\omega t - kz)} + \vec{E}_{02} e^{i(\omega t + kz)} \\ \vec{H} &= \vec{H}_{01} e^{i(\omega t - kz)} + \vec{H}_{02} e^{i(\omega t + kz)}. \end{aligned} \right\} \quad (1,19)$$

Здесь

$$k = \omega \sqrt{\varepsilon\mu} = \frac{\omega}{c'} = \frac{2\pi\nu}{c'} = \frac{2\pi}{c'T} = \frac{2\pi}{\lambda},$$

T — период, λ — длина волны в среде, связанная с длиной волны в вакууме λ_0 соотношением

$$\lambda = \frac{c'}{c} \lambda_0. \quad (1,20)$$

Первые члены (1,19) описывают плоскую электромагнитную волну, распространяющуюся вдоль положительного, вторые — волну, распространяющуюся вдоль отрицательного направления z . Ограничимся рассмотрением первых членов. В общем случае можем написать:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega \left(t - \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{c} \right)} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (1,21)$$

и аналогично для \vec{H} .

Здесь \vec{s} — единичный вектор нормали к волне, \vec{k} — волновой вектор:

$$\vec{k} = \frac{2\pi\vec{s}}{\lambda}.$$

Подставляя (1,21) в уравнения Максвелла, после несложных преобразований находим:

$$\vec{E} \cdot \vec{s} = 0, \quad \vec{H} \cdot \vec{s} = 0, \quad \vec{E} \cdot \vec{H} = 0. \quad (1,22)$$

Эти уравнения выражают поперечность световой волны и взаимную перпендикулярность \vec{E} и \vec{H} .

Световая волна может характеризоваться различными состояниями поляризации. У естественного света плоскости, в которых колеблются перпендикулярные друг другу векторы \vec{E} и \vec{H} , не фиксированы, и между составляющими этих векторов нет определенных соотношений вследствие хаотического разброса поляризаций отдельных волновых пучков. В среднем по времени

$$\overline{E_x^2} = \overline{E_y^2} = \overline{E_z^2}, \quad \overline{E_x E_y} = \overline{E_y E_x} = \overline{E_x E_z} = 0,$$

и аналогично для \vec{H} .

Плоско- (линейно) поляризованная волна характеризуется определенным направлением колебаний векторов \vec{E} и \vec{H} . При этом плоскостью поляризации световой волны принято называть плоскость, в которой колеблется магнитный вектор, иными словами, плоскость, перпендикулярную к плоскости колебаний электрического вектора. Если отдельные составляющие волны (1,21) характеризуются различными значениями фазы, волна, в общем случае, является эллиптически поляризованной.

$s = s_0$ и (в вещественной форме)

$$E_x = A_1 \cos(\tau + \delta_1),$$

$$E_y = A_2 \cos(\tau + \delta_2).$$

$$\tau = \omega \left(t - \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{c'} \right).$$

Исключая τ , находим:

$$\left(\frac{E_x}{A_1} \right)^2 + \left(\frac{E_y}{A_2} \right)^2 - 2 \frac{E_x}{A_1} \frac{E_y}{A_2} \cos(\delta_2 - \delta_1) = \sin^2(\delta_2 - \delta_1). \quad (1,23)$$

— уравнение эллипса. В частном случае, при $\delta_2 - \delta_1 = 2n \frac{\pi}{2}$ имеем линейную поляризацию, а в случае $A_1 = A_2$ и

$\delta_2 - \delta_1 = (2n \pm 1) \frac{\pi}{2}$ — круговую ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Если

$\delta_2 - \delta_1 = \frac{\pi}{2} + 2|n|\pi$, т. е.

$$E_x = A \cos(\tau + \delta_1),$$

$$E_y = -A \sin(\tau + \delta_1),$$

волна — правая, а если $\delta_2 - \delta_1 = -\frac{\pi}{2} + 2|n|\pi$, т. е.

$$E_x = A \cos(\tau + \delta_1),$$

$$E_y = A \sin(\tau + \delta_1),$$

волна — левая. Если смотреть навстречу распространяющейся волне, то в правой волне электрический вектор обходит окружность по направлению часовой стрелки, а в левой — против часовой стрелки. В комплексной форме эллиптически поляризованная волна характеризуется соотношением вида

$$\frac{E_y}{E_x} = a + bi,$$

причем для линейно поляризованной волны $b = 0$. В случае правой и левой круговой волны, соответственно,

$$\frac{E_y}{E_x} = i, \quad \frac{E_y}{E_x} = -i.$$

Нетрудно установить соотношение между a и b , с одной стороны, и A_1 , A_2 и $\delta_2 - \delta_1$ — с другой. К этому мы вернемся ниже.

§ 3. Тензор поляризуемости

Оптические свойства среды (немагнитного диэлектрика) характеризуются в общем, анизотропном, случае тензором диэлектрической постоянной для электромагнитных волн. В изотропной среде, согласно электромагнитной теории света, диэлектрическая постоянная связана с показателем преломления соотношением

$$\epsilon = n^2. \quad (1,1a)$$

Согласно (1,4),

$$\epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}.$$

Вектор поляризации \vec{P} выражает дипольный момент единицы объема среды, в которой имеется поле \vec{E} . Если N_1 — число молекул в единице объема,

$$\vec{P} = N_1 \vec{p}_E.$$

\vec{p}_E — дипольный момент молекулы в направлении поля. В быстропеременном электрическом поле световой волны \vec{p}_E возникает лишь вследствие индукции зарядов, но не благодаря ориентации полем дипольных молекул, так как при больших частотах изменения поля молекулы не успевают ориентироваться (дисперсия).

Индукцированный электрическим полем дипольный момент пропорционален напряженности поля

$$\vec{p}_E = a \vec{E} \quad (1,24)$$

и

$$\vec{P} = N_1 a \vec{E}. \quad (1,24a)$$

Коэффициент a выражает индукционную, электронную поляризуемость молекулы — способность ее электронов смещаться под действием поля \vec{E} . Из соотношения (1,24) непосредственно находим, что размерность a есть размерность объема.

в общем случае поляризуемость анизотропна, и вместо следует написать соотношения

$$p_i = \sum_k a_{ik} E_k; \quad i, k = x, y, z. \quad (1,25)$$

Коэффициенты a_{ik} являются, тем самым, составляющими тензора второго ранга. Тензор a_{ik} может быть комплексным, что означает, очевидно, несовпадение фазы дипольного момента p_i с фазой действующей напряженности поля E_k . Такое несовпадение может определяться, в частности, наличием внешнего темпа или иными причинами затухания колебаний электронов. В этом случае в молекуле действуют неконсервативные силы и некоторая часть энергии электромагнитного поля поглощается — имеет место поглощение света. Исследуя вещество в спектральной области, достаточно удаленной от собственных полос поглощения, мы можем отвлечься от действия этих сил.

В отсутствии поглощения света рассматриваемая система является консервативной, и тензор поляризуемости a_{ik} должен быть эрмитовым, т. е. должно соблюдаться условие

$$a_{ik} = a_{ki}^*. \quad (1,26)$$

Следовательно, диагональные составляющие тензора a_{ii} обязательно вещественны.¹

Докажем, что консервативной системе должен соответствовать эрмитов тензор поляризуемости.

Общее выражение для энергии поляризуемой молекулы в электрическом поле имеет вид:

$$U = \frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{E}^* = \frac{1}{2} \sum_{i,k} a_{ik} E_i^* E_k. \quad (1,27)$$

¹ В самом деле, если

$$a_{jj} = a'_{jj} e^{i\varphi},$$

$$a_{jj}^* = a'_{jj} e^{-i\varphi},$$

то условие (1,26) соблюдается лишь при $\varphi = 0$.

Это выражение вещественно, каким и должно быть выражение энергии. Коэффициент $1/2$ возникает при интегрировании

$$U_{(x)} = \int_0^{E_x} p_x dE_x = \int_0^{E_x} a E_x dE_x = \frac{1}{2} a E_x^2 = \frac{1}{2} p_x E_x.$$

Очевидно, что

$$U^* = U = \frac{1}{2} \sum_{i, k} a_{ik}^* E_i E_k = \frac{1}{2} \sum_{i, k} a_{ik} E_i^* E_k,$$

и, так как сумма не меняется от перестановки индексов i, k ,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i, k} a_{ik} E_i^* E_k = \frac{1}{2} \sum_{i, k} a_{ki}^* E_i^* E_k.$$

Условие (1,26) достаточно, чтобы удовлетворить этому соотношению. Докажем, что оно необходимо.

Пусть на молекулу действует сила поля E_x^* , возрастающая от 0 до E_x^* . Работа, производимая этой силой, есть вещественная величина, равная

$$A_{1x} = \int_0^{E_x^*} p_x dE_x^* = \int_0^{E_x^*} a_{xx} E_x dE_x^* = \frac{1}{2} a_{xx} |E_x|^2.$$

Поддействуем теперь силой E_y^* , возрастающей от 0 до E_y^* . Получим работу

$$\begin{aligned} A_{1y} &= \int_0^{E_y^*} p_y dE_y^* = \int_0^{E_y^*} (a_{yx} E_x + a_{yy} E_y) dE_y^* = \\ &= a_{yx} E_x E_y^* + \frac{1}{2} a_{yy} |E_y|^2. \end{aligned}$$

Общая работа равна

$$A_1 = A_{1x} + A_{1y} = \frac{1}{2} a_{xx} |E_x|^2 + a_{yx} E_x E_y^* + \frac{1}{2} a_{yy} |E_y|^2.$$

Введем теперь тот же процесс в обратном порядке:

$$A_1 = \int_0^{E_y^*} p_y dE_y^* = \int_0^{E_y^*} a_{yy} E_y dE_y^* = \frac{1}{2} a_{yy} |E_y|^2,$$

$$A_2 = \int_0^{E_x^*} p_x dE_x^* = \int_0^{E_x^*} (a_{xy} E_y + a_{xx} E_x) dE_x^* = \\ = a_{xy} E_y E_x^* + \frac{1}{2} a_{xx} |E_x|^2,$$

$$A_3 = A_{2y} + A_{2x} = \frac{1}{2} a_{yy} |E_y|^2 + a_{xy} E_x^* E_y + \frac{1}{2} a_{xx} |E_x|^2.$$

Для консервативной системы вещественные величины $A_1 = A_2$ и, следовательно,

$$a_{yx} = a_{xy}^*.$$

Аналогичным образом находим

$$a_{zx} = a_{xz}^*, \quad a_{zy} = a_{yz}^*,$$

что и требовалось доказать.

Вещественная часть тензора поляризуемости, в силу его эрмитовости, есть его симметричная часть:

$$S_{ik} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy}^* & a_{xz}^* \\ a_{yx}^* & a_{yy} & a_{yz}^* \\ a_{zx}^* & a_{zy}^* & a_{zz} \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} a_{xx} & \frac{a_{xy} + a_{xy}^*}{2} & \frac{a_{xz} + a_{xz}^*}{2} \\ \frac{a_{yx} + a_{yx}^*}{2} & a_{yy} & \frac{a_{yz} + a_{yz}^*}{2} \\ \frac{a_{zx} + a_{zx}^*}{2} & \frac{a_{zy} + a_{zy}^*}{2} & a_{zz} \end{pmatrix}$$

Действительно, согласно (1,26), этот тензор симметричен и равен

$$\begin{pmatrix} a_{xx} & a'_{xy} & a'_{xz} \\ a'_{xy} & a_{yy} & a'_{yz} \\ a'_{xz} & a'_{yz} & a_{zz} \end{pmatrix}, \quad (1,28)$$

где

$$a'_{xy} = \frac{1}{2} (a_{xy} + a_{yx}^*) = \frac{1}{2} (a_{yx} + a_{xy}^*) = \frac{1}{2} (a_{xy} + a_{yx})$$

вещественные величины.

Напротив, мнимая часть эрмитова тензора асимметрична:

$$\begin{aligned} A_{ik} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy}^* & a_{xz}^* \\ a_{yx}^* & a_{yy} & a_{yz}^* \\ a_{zx}^* & a_{zy}^* & a_{zz} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \frac{a_{xy} - a_{xy}^*}{2} & \frac{a_{xz} - a_{xz}^*}{2} \\ \frac{a_{yx} - a_{yx}^*}{2} & 0 & \frac{a_{yz} - a_{yz}^*}{2} \\ \frac{a_{zx} - a_{zx}^*}{2} & \frac{a_{zy} - a_{zy}^*}{2} & 0 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & a''_{xy} & a''_{xz} \\ -a''_{xy} & 0 & a''_{yz} \\ -a''_{xz} & -a''_{yz} & 0 \end{pmatrix}. \quad (1,29) \end{aligned}$$

Здесь $a''_{xy} = \frac{1}{2} (a_{xy} - a_{xy}^*) = \frac{1}{2} (a_{xy} - a_{yx}) = -a''_{yx}$ — чисто мнимые величины. Составляющие тензора второго ранга при преобразовании координат преобразуются, как произведение двух векторов. Очевидно, что выражение $a_{xy} - a_{yx}$ преобразуется как z -овая составляющая векторного произведения или аксиального вектора

$$\frac{1}{2} (a_{xy} - a_{yx}) = i [\vec{b} \vec{c}]_z = id_z$$

и асимметричная часть эрмитова тензора приводится к виду

$$A_{ik} = i \begin{pmatrix} 0 & d_z & -d_y \\ -d_z & 0 & d_x \\ d_y & -d_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (1,29a)$$

Следовательно,

$$a_{ik} = S_{ik} + A_{ik}$$

или

$$a_{xy} = S_{xy} + i [\vec{b} \vec{c}]_z = S_{xy} + id_z,$$

$$a_{yx} = S_{xy} - i [\vec{b} \vec{c}]_z = S_{xy} - id_z$$

и т. д.

Во всех задачах молекулярной оптики, за исключением относящихся к магнитному и естественному вращению плоскости поляризации света, мы будем, в отсутствии поглощения света, иметь дело с вещественным и, следовательно, симметричным тензором S_{ik} , для которого сохраним обозначение a_{ik} . Такому тензору соответствует вещественный эллипсоид поляризуемости

$$\sum_{x', y'} a'_{x' y'} x' y' = \text{const.} \quad (1,30)$$

Соответствующим поворотом осей координат этот эллипсоид может быть преобразован к главным осям

$$\sum_x a_{xx} x^2 = \text{const.} \quad (1,31)$$

Иными словами, тензор S_{ik} преобразуется к диагональной форме

$$S_{ik} = \begin{pmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1,28a)$$

Напомним, каким образом осуществляется это преобразование. Нужно найти направления главных осей координат, в которых тензор принимает форму (1,28a). Следовательно, задача сводится к нахождению трех взаимно ортогональных векторов, которые при умножении на тензор (1,28a) не меняли бы своего направления, а изменялись бы только по величине.

При умножении на S_{ik} произвольного вектора, мы, очевидно, получим новый вектор, вообще говоря, другой величины и направления. Итак, ищем вектор \vec{A} , удовлетворяющий условию

$$(S_{ik}) \vec{A} = \Delta \vec{A} \quad (1,32)$$

или

$$\sum_k a'_{ik} A_k = \Delta A_i. \quad (1,32a)$$

Таких уравнений три:

$$\begin{aligned} a'_{xx} A_x + a'_{xy} A_y + a'_{xs} A_s &= \Delta A_x, \\ a'_{xy} A_x + a'_{yy} A_y + a'_{ys} A_s &= \Delta A_y, \\ a'_{xs} A_x + a'_{ys} A_y + a'_{zs} A_s &= \Delta A_s. \end{aligned}$$

Условием разрешимости системы однородных уравнений является равенство определителя системы нулю. Имеем вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} a'_{xx} - \Delta & a'_{xy} & a'_{xs} \\ a'_{xy} & a'_{yy} - \Delta & a'_{ys} \\ a'_{xs} & a'_{ys} & a'_{zs} - \Delta \end{vmatrix} = 0. \quad (1,33)$$

Коэффициенты Δ являются корнями векового уравнения (1,33). Легко показать, что три вектора \vec{A} , соответствующие трем корням $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$, взаимно ортогональны. Эти три вектора $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$ таковы, что любой вектор, совпадающий по направлению с \vec{A}_1, \vec{A}_2 или \vec{A}_3 , при умножении на S_{ik} не поворачивается, а только изменяет свое численное значение. Если мы повернем оси координат так, чтобы они совпали с A_1, A_2, A_3 , то получим тензор

$$\begin{pmatrix} \Delta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_3 \end{pmatrix}, \quad (1,34)$$

тождественный тензору (1,28a). Иными словами:

$$a_{xx} = \Delta_1, \quad a_{yy} = \Delta_2, \quad a_{zz} = \Delta_3.$$

Мы не останавливаемся на простом доказательстве.¹

Тайм образом, математическая задача приведения вещественного тензора к главным осям сводится к решению векового уравнения (1,33):

$$\Delta^6 - (a'_{xx} + a'_{yy} + a'_{zz}) \Delta^3 - \left\{ \begin{vmatrix} a'_{xx} & a'_{xy} \\ a'_{xy} & a'_{yy} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a'_{yy} & a'_{yz} \\ a'_{yz} & a'_{zz} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a'_{zz} & a'_{zx} \\ a'_{zx} & a'_{xx} \end{vmatrix} \right\} \Delta + \begin{vmatrix} a'_{xx} & a'_{xy} & a'_{xz} \\ a'_{xy} & a'_{yy} & a'_{yz} \\ a'_{xz} & a'_{yz} & a'_{zz} \end{vmatrix} = 0. \quad (1,33a)$$

Инвариантами преобразования (1,28) \rightarrow (1,34), в силу свойств кубического уравнения, являются выражения: следа тензора — суммы его диагональных членов

$$b = a'_{xx} + a'_{yy} + a'_{zz} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 \equiv a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}, \quad (1,35)$$

суммы трех миноров, соответствующих диагональным членам

$$B = \begin{vmatrix} a'_{xx} & a'_{xy} \\ a'_{xy} & a'_{yy} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a'_{yy} & a'_{yz} \\ a'_{yz} & a'_{zz} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a'_{zz} & a'_{zx} \\ a'_{zx} & a'_{xx} \end{vmatrix} = \\ = \Delta_1 \Delta_2 + \Delta_2 \Delta_3 + \Delta_3 \Delta_1, \quad (1,36)$$

и определителя тензора

$$D = \begin{vmatrix} a'_{xx} & a'_{xy} & a'_{xz} \\ a'_{xy} & a'_{yy} & a'_{yz} \\ a'_{xz} & a'_{yz} & a'_{zz} \end{vmatrix} = \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3. \quad (1,37)$$

¹ Ср., например, Л. Ландау и Л. Пятигорский, Механика. Гостехиздат (1940), стр. 196.

Очевидно, что любая комбинация b , B и D также будет инвариантом. Важными инвариантами являются:

$$\begin{aligned} A &= b^2 - 2B = \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 = a_{xx}^2 + a_{yy}^2 + a_{zz}^2 = \\ &= a'_{xx}{}^2 + a'_{yy}{}^2 + a'_{zz}{}^2 + 2(a'_{xy}{}^2 + a'_{yz}{}^2 + a'_{xz}{}^2) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} g^2 &= A - B = b^2 - 3B = \frac{1}{2} \left\{ (a_{xx} - a_{yy})^2 + \right. \\ &\quad \left. + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2 \right\} = \\ &= \frac{3}{2} \sum_{i, k} a'_{ik}{}^2 - \frac{1}{2} \left(\sum_i a'_{ii} \right)^2. \quad (1,38) \end{aligned}$$

Инвариант g носит название анизотропии тензора. В частном случае изотропно поляризующейся системы эллипсоид поляризуемости обращается в шар и

$$\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3; \quad g = 0.$$

Тензор поляризуемости вырождается в скаляр. Возможен случай

$$\Delta_1; \quad \Delta_2 = \Delta_3.$$

При этом эллипсоид поляризуемости есть эллипсоид вращения.

В общем случае мы имеем дело с трехосным эллипсоидом.

Легко видеть, что вещественный асимметричный тензор имеет мнимые главные оси, так как корни векового уравнения

$$\begin{vmatrix} -\Delta & a'_{xy} & a'_{xz} \\ -a'_{xy} & -\Delta & a'_{yz} \\ -a'_{xz} & -a'_{yz} & -\Delta \end{vmatrix} = 0$$

мнимые.

§ 4. Свойства среды и свойства молекул

Обычная постановка проблемы в молекулярной оптике, как и в других областях молекулярной физики, такова: выразить свойства среды через молекулярные постоянные, т. е. через свойства молекул, из которых состоит вещество. Обратная,

не менее важная, задача заключается в определении молекулярных постоянных, свойств молекул из свойств среды в целом.

Реальный макроскопический объем вещества, к которому, как правило, и относятся наши экспериментальные данные, содержит весьма большое число молекул. Исходное положение молекулярной теории, положение, без которого сама молекулярная физика не могла бы существовать, состоит в признании возможности установить однозначную связь между свойствами среды и свойствами молекул. Очевидно, что это положение справедливо в непосредственной форме лишь до тех пор, пока молекулы сохраняют в среде свои индивидуальные свойства, т. е. пока силы межмолекулярного взаимодействия значительно слабее внутримолекулярных сил, определяемых строением электронных оболочек молекул. Однако статистический метод Гиббса в принципе позволяет решить задачу и при сколь угодно большом межмолекулярном взаимодействии. Ясно, какое большое значение имеет для молекулярной физики изучение межмолекулярного взаимодействия, всегда имеющего место в реальном веществе. В самом деле, зная природу межмолекулярного взаимодействия, умея связать ее со свойствами молекул, мы получаем возможность решить основную задачу молекулярной физики и в тех случаях, когда межмолекулярное взаимодействие велико — в случае жидкостей и кристаллов.

В общем случае связь между свойствами вещественной среды и свойствами молекул носит статистический характер. Благодаря этому возникают физические понятия, имеющие смысл только применительно к среде в целом, но не к отдельным молекулам. Таким понятием является, например, температура, которая на основе газокINETической теории может быть выражена через среднюю кинетическую энергию молекул. Оптические постоянные среды (например, показатель преломления) оказываются связанными с усредненными значениями молекулярных постоянных (поляризуемости). В частном случае усреднение может сводиться к простому суммированию — так, внутренняя энергия тела есть сумма энергий молекул. Наконец, возможны случаи, в которых свойства среды в целом совпадают со свойствами отдельных частиц. Не имеет смысла говорить о температуре молекулы, но можно говорить о ее

спектре: так, например, спектр газа в целом, грубо говоря, совпадает со спектром каждой из молекул.¹

В задачах молекулярной оптики мы встречаемся, главным образом, с необходимостью статистического усреднения по различным ориентациям молекул в пространстве. Если речь идет о свободном газе, то усреднение проводится по всем

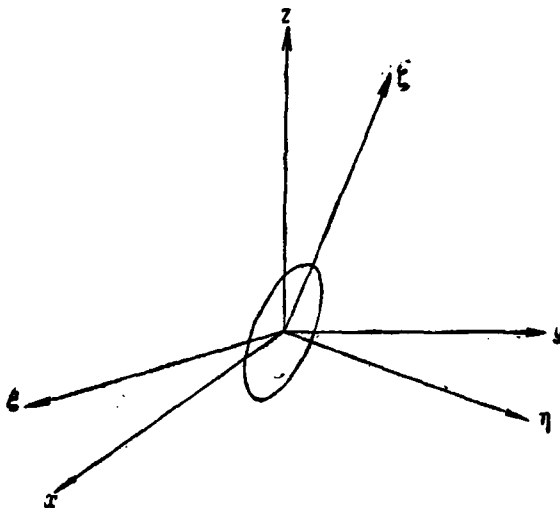


Рис. 1. Молекулярная и пространственная системы координат.

ориентациям, являющимся равновероятными. В жидкости существует ближний порядок в расположении молекул, поэтому задача усреднения существенно осложняется.

В случае изотропного вещества, находящегося под действием внешнего поля, это действие необходимо учитывать при усреднении. В кристалле частицы ориентированы опреде-

¹ Это не более как частный случай общей статистической связи. Если вещество находится при достаточно высокой температуре, его спектр представится наложением спектров молекул, статистически распределенных по различным энергетическим уровням. Контур спектральной линии в значительной мере определяется свойствами среды.

ленным образом и эта определенная ориентация должна учитываться явно и непосредственно.

Величинами, подлежащими усреднению по различным пространственным ориентациям молекул, в оптике являются прежде всего составляющие тензора поляризуемости молекулы a_{ik} . Задача сводится к усреднению положений системы координат, закрепленной в молекуле — молекулярно-неподвижной (в каче-

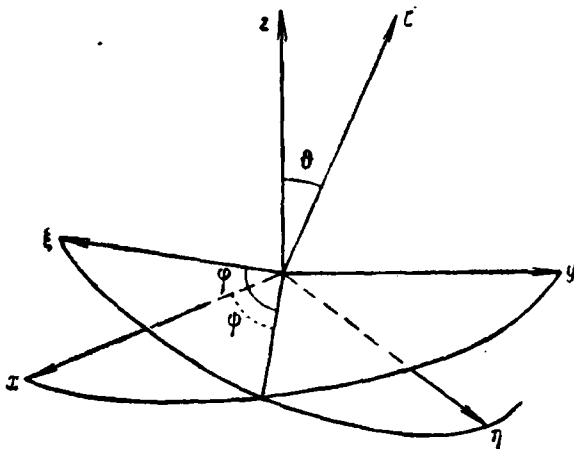


Рис. 2. Углы Эйлера.

стве таковой рационально выбрать систему главных осей эллипсоида поляризуемости), относительно системы координат, закрепленной в пространстве и задаваемой самой постановкой опыта пространственно-неподвижной системы (одна из осей которой — направление распространения световой волны) (рис. 1). Взаимное расположение молекулярной и пространственной систем координат выражается направляющими косинусами одной системы в другой.

В дальнейшем мы будем обозначать координаты пространственной системы буквами x , y , z (индексы i , k и т. д.), координаты молекулярной системы — буквами ξ , η , ζ (индексы σ , τ и т. д.) или цифрами 1, 2, 3. Удобнее всего выражать направляющие косинусы (α_i) через углы Эйлера φ, θ, ψ (рис. 2).

Имеем таблицу значений направляющих косинусов (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

$\sigma \backslash i$	x	y	z
ξ	$\cos \varphi \cos \theta \cos \psi -$ $-\sin \varphi \sin \psi$	$\sin \varphi \cos \theta \cos \psi +$ $+\cos \varphi \sin \psi$	$-\sin \theta \cos \psi$
η	$-\cos \varphi \cos \theta \sin \psi -$ $-\sin \varphi \cos \psi$	$-\sin \varphi \cos \theta \sin \psi +$ $+\cos \varphi \cos \psi$	$\sin \theta \sin \psi$
ζ	$\cos \varphi \sin \theta$	$\sin \varphi \sin \theta$	$\cos \theta$

Во всех наших задачах мы столкнемся с необходимостью усреднения различных выражений, содержащих направляющие косинусы, по всевозможным расположениям системы σ относительно системы i . Считая эти расположения равновероятными, имеем:

$$\begin{aligned} \bar{f} \{ (\sigma i), (\tau k), \dots \} &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f d\varphi d\psi \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} d\varphi d\psi \sin \theta d\theta} = \\ &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f d\varphi d\psi \sin \theta d\theta. \quad (1,39) \end{aligned}$$

Нам придется иметь дело с функциями f от направляющих косинусов в первой, второй, третьей и четвертой степени. Легко видеть, что

$$\overline{(\sigma i)} = \overline{(\zeta z)} = \overline{\cos \theta} = 0; \quad (1,40)$$

так же сразу находим

$$\overline{(\sigma i)^2} = \overline{(\zeta z)^2} = \overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}$$

и

$$\overline{(\sigma i)(\sigma j)} = \overline{(\sigma i)(\tau j)} = \overline{(\sigma i)(\tau i)} = 0$$

или

$$\overline{(\sigma i)(\tau j)} = \frac{1}{3} \delta_{\sigma} \delta_{ij}. \quad (1,41)$$

Из функций третьего порядка отличны от нуля только произведения направляющих косинусов, не содержащие повторяющихся индексов:

$$\begin{aligned} \overline{(\xi x)(\eta y)(\zeta z)} &= \overline{(\eta x)(\zeta y)(\xi z)} = \overline{(\zeta x)(\xi y)(\eta z)} = -\overline{(\xi x)(\eta z)(\zeta y)} = \\ &= -\overline{(\eta x)(\xi y)(\zeta z)} = -\overline{(\zeta x)(\eta y)(\xi z)} = \frac{1}{6}. \end{aligned} \quad (1,42)$$

Функции четвертого порядка, отличные от нуля:

$$\left. \begin{aligned} \overline{(\sigma i)^4} &= \frac{1}{5}, \\ \overline{(\sigma i)^2 (\tau i)^2} &= \overline{(\sigma i)^2 (\sigma j)^2} = \frac{1}{15}, \\ \overline{(\sigma i)^2 (\tau j)^2} &= \frac{2}{15}, \\ \overline{(\sigma i)(\sigma j)(\tau i)(\tau j)} &= -\frac{1}{30}, \\ \sigma &\neq \tau, \quad i \neq j. \end{aligned} \right\} \quad (1,43)$$

Все эти результаты могут быть получены непосредственным интегрированием (1,39), с учетом эквивалентности всех трех осей в каждой системе координат.

Приведем простой вывод соотношений (1,41), (1,43)¹ и (1,42)². Представим произведение второго порядка в виде

$$\overline{(\sigma i)(\tau j)} = \beta \delta_{\sigma\tau}.$$

Производя суммирование по σ , τ , находим

$$\beta = \frac{1}{3} \delta_{ij}.$$

Из произведений четвертого порядка ограничимся рассмотрением практически наиболее важного случая — наличия одного выделенного пространственного направления — оси z . Напишем:

$$\overline{(\sigma i)(\tau j)(\nu z)(\rho z)} = \beta \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\rho} + \gamma (\delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\rho} + \delta_{\sigma\rho} \delta_{\tau\nu}).$$

Суммируя по σ , τ и ν , ρ , находим

$$\delta_{ij} = 9\beta + 6\gamma.$$

¹ Ю. А. Старикин. ЖЭТФ 18, 1144 (1948).

² Ср. М. Борн, Оптика. ОНТИУ (1937), стр. 468.

Суммируя по σ , γ и τ , ρ , находим:

$$\delta_{iz}\delta_{jz} = 3\beta + 12\gamma,$$

откуда

$$\beta = \frac{1}{15}(2\delta_{ij} - \delta_{iz}\delta_{jz}),$$

$$\gamma = \frac{1}{30}(3\delta_{iz}\delta_{jz} - \delta_{ij})$$

или

$$\overline{(\sigma z)(\tau z)(\nu z)(\rho z)} = \frac{1}{15}(\delta_{\sigma\tau}\delta_{\nu\rho} + \delta_{\sigma\nu}\delta_{\tau\rho} + \delta_{\sigma\rho}\delta_{\tau\nu}),$$

$$\overline{(\sigma x)(\tau x)(\nu z)(\rho z)} = \overline{(\sigma y)(\tau y)(\nu z)(\rho z)} = \frac{2}{15}\delta_{\sigma\tau}\delta_{\nu\rho} - \frac{1}{30}(\delta_{\sigma\nu}\delta_{\tau\rho} + \delta_{\sigma\rho}\delta_{\tau\nu}),$$

$$\overline{(\sigma x)(\tau x)(\nu z)(\rho z)} = 0; \overline{(\sigma x)(\tau y)(\nu z)(\rho z)} = 0.$$

Это — соотношения (1,43).

Соотношения (1,42) проще всего получить, написав определитель

$$\begin{vmatrix} (\xi x) & (\eta x) & (\zeta x) \\ (\xi y) & (\eta y) & (\zeta y) \\ (\xi z) & (\eta z) & (\zeta z) \end{vmatrix} = 6\beta.$$

Для трех взаимно перпендикулярных единичных векторов этот определитель равен единице. Следовательно, $\beta = \frac{1}{6}$ и

$$\begin{aligned} & (\xi x)(\eta y)(\zeta z) + (\xi y)(\eta z)(\zeta x) + (\xi z)(\eta x)(\zeta y) - \\ & - (\xi x)(\eta z)(\zeta y) - (\xi y)(\eta x)(\zeta z) - (\xi z)(\eta y)(\zeta x) = 1. \end{aligned}$$

При усреднении, ввиду равнозначности осей, каждый из членов этой алгебраической суммы равен другому и, следовательно,

$$\overline{(\xi x)(\eta y)(\zeta z)} = \dots = -\overline{(\xi z)(\eta y)(\zeta x)} = \frac{1}{6},$$

что и требовалось доказать.

ПРЕЛОМЛЕНИЕ СВЕТА В ИЗОТРОПНОЙ СРЕДЕ

§ 5. Показатель преломления и поляризуемость

Феноменологическая волновая оптика объясняет преломление света изменением скорости распространения электромагнитной световой волны; фазовая скорость распространения волны в более плотной среде меньше, чем эта скорость в среде менее плотной. Соответственно, показателем преломления изотропной прозрачной среды называется отношение скорости света в вакууме c к скорости света в среде c' .¹ Это отношение равно отношению синуса угла падения к синусу угла преломления

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c}{c'}. \quad (2,1)$$

Электромагнитная теория света непосредственно приводит к соотношению (ср. стр. 17)

$$\epsilon = n^2,$$

справедливого в рамках этой теории для изотропной и прозрачной среды.

Задачей молекулярной оптики является установление связи макроскопической постоянной n , характеризующей свойства среды в целом, со свойствами молекул — с их поляризуемостью.

Рассмотрим, прежде всего, поведение в электромагнитном поле световой волны достаточно разреженного газа — настолько разреженного, что мы можем пренебречь влиянием соседних

¹ Поскольку мы пока не рассматриваем явления дисперсии, c' есть фазовая скорость.

молекул на рассматриваемую и имеем право приравнять эффективное поле, действующее на молекулу, внешнему полю \vec{E} . В этом случае должно иметь место соотношение (1,4)

$$\epsilon \vec{E} = n^2 \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P},$$

причем, согласно (1,24а),

$$\vec{P} = N_1 a \vec{E}$$

и, следовательно,

$$n^2 = 1 + 4\pi N_1 a \quad (2,2)$$

или, так как показатель преломления газа мало отличается от единицы,

$$n = 1 + 2\pi N_1 a. \quad (2,2a)$$

Здесь N_1 — число молекул в 1 см^3 , a — скаляр, характеризующий поляризуемость молекулы. Выясним связь этой величины с тензором поляризуемости в общем случае анизотропно поляризующейся молекулы. Выведем выражение электрической поляризации \vec{P} , учитывая эту анизотропию.

Направление вектора \vec{E} задано в пространственно неподвижной системе координат x, y, z , так как в этой системе задано направление луча света. Рассмотрим дипольный момент, индуцированный полем \vec{E} в молекуле, выразив составляющие момента в молекулярной системе координат ξ, η, ζ , совпадающей с системой главных осей эллипсоида поляризуемости молекулы, в которой тензор поляризуемости имеет диагональную форму (1,28а):

$$\begin{pmatrix} a_\xi & 0 & 0 \\ 0 & a_\eta & 0 \\ 0 & 0 & a_\zeta \end{pmatrix}. \quad (2,3)$$

В этой системе имеем:

$$E_\sigma = \sum_{i=\xi, \eta, \zeta} E_i(\sigma i), \quad \sigma = \xi, \eta, \zeta, \quad (2,4)$$

$$p_\sigma = a_\sigma E_\sigma = a_\sigma \sum_i E_i(\sigma i). \quad (2,5)$$

В пространственной системе координат

$$p_j = \sum_i a_{ji} E_i, \quad i, j = x, y, z. \quad (2,6)$$

С другой стороны,

$$p_j = \sum_{\sigma} p_{\sigma}(\sigma_j)$$

и, согласно (2,5),

$$p_j = \sum_i \sum_{\sigma} a_{\sigma}(\sigma_i)(\sigma_j) E_i. \quad (2,6a)$$

Сравнивая (2,6) и (2,6a), находим:

$$a_{ji} = a_{ij} = \sum_{\sigma} a_{\sigma}(\sigma_i)(\sigma_j). \quad (2,7)$$

Это — закон преобразования вещественного симметричного тензора второго ранга.

Вычислим составляющие вектора электрической поляризации \vec{P} в пространственной системе координат:

$$P_j = \sum_{k=1}^{N_1} p_j^{(k)} = \sum_{k=1}^{N_1} \sum_i \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{(k)}(\sigma_i)(\sigma_j) E_i. \quad (2,8)$$

Индекс k нумерует молекулы. Так как все молекулы одинаковы и расположены совершенно хаотично, т. е. любые ориентации системы ξ, η, ζ относительно системы x, y, z равновероятны, мы можем представить сумму (2,8) в виде

$$P_j = N_1 \sum_i \sum_{\sigma} a_{\sigma}(\overline{\sigma_i})(\overline{\sigma_j}) E_i, \quad (2,8a)$$

где усреднение проводится по всем ориентациям молекул.

Согласно (1,41), находим:

$$P_j = N_1 \frac{E_j}{3} \sum_{\sigma} a_{\sigma}. \quad (2,9)$$

Сопоставляя с соотношением

$$P_j = N_1 a E_j,$$

мы убеждаемся в том, что a есть линейный инвариант тензора поляризуемости

$$a = \frac{1}{3}(a_{\xi} + a_{\eta} + a_{\zeta}) = \frac{1}{3}(a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}) = \frac{b}{3}. \quad (2,10)$$

a — носит название среднего значения поляризуемости. Мы имеем на основании (2,7) и (1,41):

$$\bar{a}_{ij} = \bar{a}_{ji} = \sum_{\sigma} a_{\sigma} (\overline{\sigma i})(\overline{\sigma j}) = a \delta_{ij}. \quad (2,11)$$

Таким образом, при усреднении по всем ориентациям молекул, тензор поляризуемости обращается в скаляр

$$\begin{pmatrix} \bar{a}_{xx} & \bar{a}_{xy} & \bar{a}_{xz} \\ \bar{a}_{xy} & \bar{a}_{yy} & \bar{a}_{yz} \\ \bar{a}_{xz} & \bar{a}_{yz} & \bar{a}_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix}. \quad (2,11a)$$

Перейдем теперь к случаю плотной изотропной среды — сжатого газа или жидкости. Рассмотрение здесь более сложно: каждая молекула находится не только под действием внешнего поля \vec{E} световой волны, но и под действием полей, создаваемых диполями, индуцированными в остальных молекулах среды.

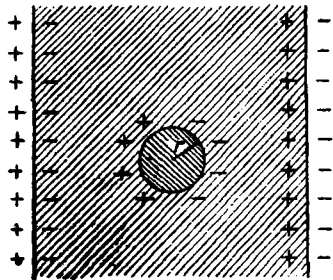


Рис. 3. К расчету внутреннего поля.

Необходимо, следовательно, определить эффективное поле, влияющее на молекулу. Соответствующий расчет был проведен Лорентцом.¹ Представим себе вещество находящимся между обкладками конденсатора, в котором задана напряженность внешнего поля \vec{E} . Вокруг рассматриваемой молекулы опишем сферу радиуса r , достаточно большого для того, чтобы в ней содержалось большое число молекул (рис. 3). Напряженность действующего на молекулу поля может быть, очевидно, представлена суммой трех членов

$$\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{F}_3. \quad (2,12)$$

¹ См. Г. Лорентц, Теория электронов. ОНТИ (1935).

Здесь \vec{F}_1 — поле, создаваемое обкладками конденсатора:

$$\vec{F}_1 = \vec{E} + 4\pi\vec{P},$$

\vec{P} — поляризация вещества, \vec{F}_2 — поле, обусловленное поляризацией вещества внутри конденсатора, за вычетом вещества, находящегося внутри сферы. Поляризация последнего создает поле \vec{F}_3 . Существенно, что сфера мысленно проводится так, чтобы не пересекать ни одной молекулы: каждая молекула, как целое, участвует в создании либо поля \vec{F}_2 либо поля \vec{F}_3 . Поле \vec{F}_2 в свою очередь состоит из двух частей: из напряженности, создаваемой слоем зарядов, индуцированных в диэлектрике у обкладок конденсатора

$$\vec{F}_2' = -4\pi\vec{P},$$

и напряженности поля \vec{F}_3'' , создаваемого зарядами, индуцированными на поверхности сферы:

$$\vec{F}_2'' = -4\pi\vec{P} + \vec{F}_3''.$$

Вычислим \vec{F}_3'' . Плотность заряда на поверхности сферы равна

$$P \cos \vartheta,$$

где ϑ — угол между положительным направлением поля и нормалью в данной точке сферы. Каждый элемент поверхности сферы $d\Omega$ создает в направлении поля напряженность, равную в центре сферы радиуса r

$$\frac{P_n \cos \vartheta}{r^2} d\Omega = \frac{P \cos^2 \vartheta}{r^2} d\Omega.$$

Интегрируя по поверхности всей сферы, находим:

$$F_3'' = \int \frac{P_n \cos \vartheta}{r^2} d\Omega = \int_0^\pi \frac{P \cos^2 \vartheta}{r^2} 2\pi r^2 \sin \vartheta d\vartheta = \frac{4\pi}{3} P$$

и, следовательно,

$$\vec{F}_2 = -4\pi\vec{P} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}.$$

Остается вычислить поле \vec{F}_3 , создаваемое молекулами, находящимися внутри сферы. Будем считать, что поле каждой молекулы есть поле диполя. Потенциал в точке x_0, y_0, z_0 , создаваемый диполем, находящимся в точке x, y, z , отстоящей от x_0, y_0, z_0 на r' , равен

$$\varphi(x_0, y_0, z_0) = \frac{\vec{p}r'}{r'^3} = \frac{p_x(x_0 - x) + p_y(y_0 - y) + p_z(z_0 - z)}{r'^3}.$$

Следовательно, в начале координат, в точке $x_0, y_0, z_0 = 0$ поле имеет x -вую составляющую, равную

$$-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_0}\right)_{x_0, y_0, z_0=0} = -\frac{p_x}{r'^3} + \frac{3}{r'^5}(p_x x^2 + p_y xy + p_z xz).$$

Считая, что диполи во всех молекулах одинаковы, имеем:

$$(F_3)_x = p_x \left\{ -\sum_k' \frac{1}{r_k'^3} + \sum_k' \frac{3x_k^2}{r_k'^5} \right\} + \\ + 3p_y \sum_k' \frac{x_k y_k}{r_k'^5} + 3p_z \sum_k' \frac{x_k z_k}{r_k'^5}.$$

Суммирование распространяется на все молекулы, находящиеся внутри сферы, за исключением находящейся в ее центре. При совершенно хаотическом расположении диполей можем провести усреднение:

$$(F_3)_x = (N-1) \left[p_x \left\{ -\left(\frac{1}{r'^3}\right) + \left(\frac{3\overline{x^2}}{r'^5}\right) \right\} + p_y \left(\frac{3\overline{xy}}{r'^5}\right) + p_z \left(\frac{3\overline{xz}}{r'^5}\right) \right].$$

Здесь N — число молекул внутри сферы.

Так как в изотропном теле

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3} r'^2; \quad \overline{xy} = \overline{xz} = \overline{yz} = 0,$$

получаем

$$F_3 = 0.$$

Аналогичный результат получается и для кристаллов, принадлежащих к кубической системе — оптически изотропных. Итак,

$$\vec{F} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} - 4\pi\vec{P} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}. \quad (2,13)$$

Мы пришли к этому результату, рассматривая поведение вещества в электростатическом поле. Однако очевидно, что этот вывод в равной степени применим и к переменным полям, в частности и к полю световой волны. Сопоставляя соотношения (2,13) и

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}, \quad (2,14)$$

находим

$$\vec{F} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} = \frac{n^2 + 2}{3} \vec{E}. \quad (2,15)$$

Это — выражение лорентцова внутреннего поля. Так как, с другой стороны,

$$\vec{P} = N_1 a \vec{F}, \quad (2,16)$$

находим из (2,13) — (2,16):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 a \quad (2,17)$$

или

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 a. \quad (2,18)$$

Последнее соотношение называется формулой Лорентца — Лоренца. Легко видеть, что для случая разреженных газов, для которых n близко к единице,

$$\frac{n^2 + 2}{3} \cong 1, \quad \vec{F} \cong \vec{E}$$

и (2,18) переходит в ранее полученные соотношения (2,2) и (2,2а).¹

Постоянная a в уравнениях (2,17) и (2,18) характеризует оптическую поляризуемость молекулы — ее поведение в переменном поле световой волны. В действительности правая, а значит, и левая часть этих уравнений существенным образом зависит от частоты внешнего поля (ср. следующую главу). В предельном случае статического поля мы тем же способом получаем сходное с (2,17) уравнение для статической

¹ К вопросу о внутреннем поле в конденсированной среде мы еще вернемся в дальнейшем (ср. стр. 237).

диэлектрической постоянной — уравнение Клаузиуса — Мосотти. Здесь a имеет смысл эффективной статической поляризуемости молекулы.

Если молекула обладает постоянным дипольным моментом p_0 , то наряду с индукционной поляризацией должна иметь место и поляризация ориентационная. Небольшой ориентационный эффект возможен и для бездипольных, но анизотропно поляризующихся молекул. Теория дает соотношение,¹ справедливое для газов:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \left(a^0 + \frac{p_0^2}{3kT} \right). \quad (2,19)$$

Здесь a^0 — статическая индукционная поляризация. Второй член $\frac{4\pi}{3} N_1 \frac{p_0^2}{3kT}$, выражающий ориентационную поляризацию вещества, не фигурирует в оптических соотношениях (2,17) и (2,18). Это — дисперсионное явление. Жесткие диполи не успевают ориентироваться в быстропеременном поле световой волны.

Под действием переменного электрического поля дипольная молекула выполняет вынужденные вращательные качания. Собственная частота этих качаний определяется плотностью газа, моментом инерции и дипольным моментом молекулы и имеет порядок величины $10^{12} - 10^{18}$ сек⁻¹. Внешнее переменное поле может вызвать заметную ориентацию молекул лишь в этой спектральной области. Эта область соответствует весьма длинным инфракрасным волнам. Роль теплового движения в газе, нарушающего ориентацию, несущественна, так как среднее время между двумя столкновениями молекул имеет порядок величины 10^{-9} сек. Порядок времени релаксации в жидкости 10^{-12} сек.; следовательно, „собственные частоты ориентации“ молекул в жидкости имеют порядок 10^{11} сек⁻¹; заметная ориентация может иметь место лишь при меньших частотах электрического поля, и, следовательно, неосуществима в оптической области спектра. Таким образом, ориентационный член действительно не должен фигурировать в уравнении Лорентц — Лоренца.

¹ Ср. И. Е. Тамм, цит. соч.

Это уравнение связано с константой внутреннего поля $\frac{4\pi}{3}$.
 В общем случае жидкости, в которой имеет место ближний порядок в ориентации и расположении молекул, постоянная внутреннего поля может отличаться от $\frac{4\pi}{3}$. Напишем

$$\vec{F} = \vec{E} + \gamma \vec{P}, \quad (2,20)$$

где γ — постоянная, которую надлежит определить из опыта. Получаем из (2,20), (2,14) и (2,15)

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 - \frac{\gamma - 4\pi}{\gamma}} = \gamma N_1 a. \quad (2,21)$$

Опыт дает, однако, результаты, находящиеся большей частью в хорошем соответствии со значением $\gamma = \frac{4\pi}{3}$.

Оценим теперь с помощью формулы Лорентц — Лоренца порядок величины оптической поляризуемости a . Для воды имеем $n = 1,334$. Следовательно,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 0,206.$$

Число молекул воды в 1 см^3 равно $3,3 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Отсюда находим: $a = 1,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, иными словами, a имеет порядок величины куба линейных размеров молекулы. К этому же результату придем, предположив, что каждая молекула представляет собой проводящий шар радиуса r . Поляризуемость такого шара должна равняться r^3 . Наконец, рассматривая частицу в виде орбитальной модели атома, мы находим поляризуемость, равную кубу радиуса орбиты электрона.

Размеры молекулы значительно меньше длины волны света в оптической области. В приведенном выводе формулы (2,18) молча предполагалось, что можно не учитывать, в соответствии с этим обстоятельством, различия фаз световой волны в разных частях молекулы. В дальнейшем мы убедимся, что явление оптической активности может быть понято только при отказе от этого предположения.

Приведенный вывод формулы Лорентц — Лоренца нельзя считать последовательным молекулярным выводом зависимости

показателя преломления от плотности вещества N_1 и средней поляризуемости α . В самом деле, мы исходили из рассмотрения поведения вещества в электрическом поле, не касаясь действительного механизма распространения световых электромагнитных волн в веществе. Для того чтобы вскрыть молекулярную природу искомого соотношения (лорентц-лоренцова или иного), необходимо детально исследовать процесс взаимодействия световых волн с веществом. То же самое относится к ряду основных законов оптики, начиная с закона преломления света, законов Френеля и т. д. Эти законы без труда выводятся в феноменологической электромагнитной теории света; этим, однако, не снимается задача установить их молекулярную природу. Сразу же укажем, что молекулярная теория вновь приводит к формуле Лорентц — Лоренца и подтверждает правильность основных положений оптики.

Молекулярная теория распространения света в вещественной среде была разработана рядом авторов на основе представлений кристаллооптики. Мы не приводим здесь ее подробного изложения, которое читатель найдет в другом месте.¹ Ограничимся краткой характеристикой основных идей теории и результатов, полученных с ее помощью. Рассматривается плоская световая волна, попадающая в изотропную среду.

Под действием поля волны \vec{E} в молекулах среды индуцируются диполи, совершающие вынужденные колебания с частотой, равной частоте световой волны. Эти диполи являются источниками вторичных, на этот раз сферических световых волн. Первое электрическое поле, действующее на данную молекулу, — диполь j складывается из внешнего поля \vec{E} и полей сферических волн, созданных остальными диполями:

$$\vec{E}'(j) = \vec{E} + \sum_i' \vec{E}'(i). \quad (2,22)$$

В результате наложения первичной плоской волны и всех вторичных волн, изучаемых всеми диполями среды, содержащей N_1 диполей в единице объема, получается результирующая волна, которая, как показывает расчет, является плоской. Внутри среды эта волна распространяется в соответствии

¹ См. М. Борн, Оптика, § 74.

законом преломления, вне ее — в соответствии с законом отражения, и, следовательно, мы получаем молекулярное объяснение законов геометрической оптики, а также законов Френеля. Остановимся подробнее на выводе закона Брюстера (рис. 4). Плоско поляризованная волна с направлением колебаний, лежащим в плоскости падения, возбуждает колебания диполей в направлении, показанном на рисунке. Излучение диполя имеет нулевую интенсивность в направлении самого диполя и наибольшую — в перпендикулярном направлении (рис. 5). Поэтому в случае, показанном на рис. 4, мы не увидим света в направлении отраженного луча; при освещении естественным светом, падающим под углом $\alpha = \text{arctg } n$, отраженный свет должен быть

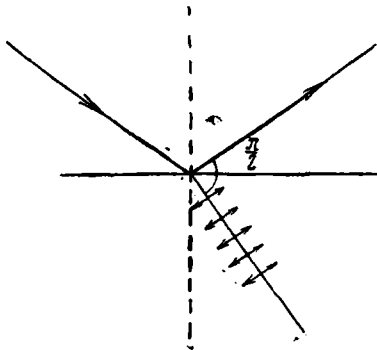


Рис. 4. К молекулярному выводу закона Брюстера.

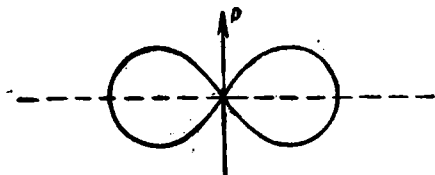


Рис. 5. Пространственное распределение интенсивности излучения диполя.

полностью поляризован в плоскости падения.¹

Существенное отличие молекулярной теории от феноменологической волновой оптики заключается в том, что в волновой теории волна в среде распро-

страняется со скоростью, меньшей чем в вакууме:

$$c' = \frac{c}{n}.$$

¹ Детальное рассмотрение процессов поглощения и отражения света было проведено Д. В. Сивухиным (ЖЭТФ 13, 361 (1943)). Д. В. Сивухин дал теорию наблюдаемых на опыте отклонений от законов Френеля и Брюстера, учитывая наличие на границе раздела двух сред переходного слоя — изотропного или анизотропного. Ср. Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов. Изд. АН СССР, т. 6 (1950), стр. 419.

В молекулярной теории, основывающейся на электронном рассмотрении, волны, испускаемые диполями, распространяются от молекулы до молекулы со скоростью света в вакууме c . Скоростью c' характеризуется лишь результирующая волна.

Весьма важным принципиальным результатом молекулярной теории является отсутствие света по направлениям, отличным от направления преломленного и отраженного лучей. Этот результат получается при условии, что имеет место равномерное распределение вещества по объему и, следовательно, постоянное значение N_1 . При этом условии свет гасится по всем направлениям, кроме предписанных законами волновой оптики, вследствие интерференции, так как вторичные волны когерентны. Наконец, строгая теория вновь приводит к соотношению (2,18), причем постоянная внутреннего поля $\frac{4\pi}{3}$ получается, как непосредственное следствие предполагаемой равномерности в распределении молекул.

Главной трудностью молекулярной теории является именно объяснение отсутствия внутри среды волны с первоначальной скоростью c .

Эта трудность не устраняется предположением о наложении волн \vec{E} и $\vec{E}^{(y)}$ при образовании преломленной волны в веществе, так как \vec{E} и $\Sigma \vec{E}^{(y)}$ распространяются с разными скоростями и не могут в сумме дать непосредственно волну со скоростью c' .

Глубокий анализ вопроса показывает, что необходимое объяснение можно найти только при учете роли поверхности. В ограниченном теле сферические волны дают поле, зависящее от формы поверхности. Это поле представляет собой в случае среды, ограниченной плоскостью, сумму двух волн — плоской волны, распространяющейся со скоростью c' , и плоской волны со скоростью c , распространяющейся навстречу падающей плоской волне внутри вещества. Именно эта волна гасит падающую волну в среде; остается преломленная волна со скоростью c . За ограничивающей плоскостью распространяется отраженная волна со скоростью c . Это условие погашения падающей волны в среде заменяет в молекулярной теории краевые условия теории Максвелла и дает законы Френеля.

Дадим краткий очерк молекулярной теории преломления света. Эта теория разрабатывалась Эвальдом¹ (применительно к кристаллам), Эсмархом,² Натансоном³ и, в основном, Озесом⁴ и Лунд-

¹ P. Ewald. Diss. München (1912); Ann. der Physik 49, 117 (1916).

² W. Esmarh. Ann. der Physik 42, 1257 (1913).

³ L. Natanson, Krak. Anz. A 1, 335 (1914); 221 (1916).

⁴ C. Osse. Ann. der Physik. 48, 15 (1915); Phys. Zs. 18, 404 (1915)

бладом.¹ Наилучшее ее изложение читатель найдет в цитированной монографии Лундблада¹ и в „Оптике“ М. Борна.²

Будем рассматривать среду, как вакуум с вкрапленными в него молекулами, распределенными и ориентированными хаотически. Под действием внешнего поля в каждой молекуле-резонаторе возникает дипольный момент

$$\vec{p}^{(j)} = a^{(j)} \vec{E}^{(j)}. \quad (2,23)$$

Диполь колеблется гармонически и излучает поле

$$\text{rot rot} \frac{\vec{p} \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}. \quad (2,24)$$

Общее поле в точке M , находящейся внутри или вне среды, представится выражением

$$\vec{E}_0(M) + \sum_j \text{rot}_M \text{rot}_M \frac{\vec{p}^{(j)} \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}, \quad (2,25)$$

где \vec{E}_0 — падающая волна. Поскольку она колеблется с частотой ω , с той же частотой должны колебаться индуцированные моменты и, следовательно, общее поле (2,25) равно

$$\vec{G} e^{i\omega t}.$$

Комплексный вектор \vec{G} зависит от расположения и ориентации всех молекул. В оптике приходится иметь дело с усредненными по всем положениям и ориентациям молекул значениями вектора \vec{G} . Так, интенсивность света в точке M дается величиной

$$\frac{1}{2} \vec{G} \vec{G}^*.$$

Изложенные соотношения не дают ответа на вопрос о том, каково внутреннее поле $\vec{E}^{(j)}$, действующее на молекулу. Исходя из линейности уравнений колебаний, доказывается, что при рассмотрении средних значений вектора \vec{G} и т. д. можно заменить суммирование по всем молекулам интегрированием по пространству, простирающемуся от поверхности действия молекулы (понимаемой в газокINETическом смысле).

¹ R. L u n d b l a d, Untersuchungen über die Optik der dispergierenden Medien vom molekulartheoretische Standpunkte. Uppsala (1920).

² М. Борн, Оптика. ОНТИУ (1937), § 74.

• Введем функцию поляризации [ср. (1,39)]:

$$\vec{P} = N_1 \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \vec{p}(\varphi, \psi, \vartheta) d\varphi d\psi \sin \vartheta d\vartheta. \quad (2,26)$$

Величину \vec{P} определяется оптическое поле внутри и вне среды. Средняя возбуждающая сила поля равна

$$\vec{E}' = \vec{E}^{(0)} + \text{rot}_M \text{rot}_M \int_{V^{(a)}} \frac{\vec{P}(t - \frac{r}{c})}{r} dV. \quad (2,27)$$

Интегрирование происходит по всему пространству за пределами поверхности действия молекулы. Так как, с другой стороны,

$$\vec{P} = N_1 a \vec{E}',$$

приходим к основному интегральному уравнению задачи

$$\vec{P}(M) = N_1 a \left\{ \vec{E}^{(0)} + \text{rot}_M \text{rot}_M \int_{V^{(a)}} \frac{\vec{P}(t - \frac{r}{c})}{r} dV \right\}. \quad (2,28)$$

Это уравнение может быть разрешено методом последовательных приближений. Считая, что падающая волна плоская:

$$\vec{E}^{(0)} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - kr)}$$

и решая задачу в неограниченной среде, в которую вкраплены молекулы, причем шаровые волны внутри среды распространяются со скоростью c , находим, что \vec{P} должно удовлетворять следующему дифференциальному уравнению:

$$\Delta \vec{P} = -k^2 \frac{1 + \frac{8\pi}{3} N_1 a}{1 - \frac{4\pi}{3} N_1 a} \vec{P}. \quad (2,29)$$

Падающая волна описывается уравнением

$$\Delta \vec{E}^{(0)} = -k^2 \vec{E}^{(0)}.$$

Перепишем уравнение (2,29) в виде

$$\Delta \vec{P} = -k^2 n^2 \vec{P}. \quad (2,29a)$$

Величина n , удовлетворяющая уравнению Лорентц — Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 a$$

очевидно характеризует распространение волны в среде и может быть отождествлена с показателем преломления среды. Соотношения, приведенные здесь, являются, с одной стороны, следствиями теории излучения диполя — гармонического осциллятора, с другой — следствием линейности уравнений оптики. Можно показать, что эта теория находится в соответствии с уравнениями Максвелла (ср. Лундبلاد, цит. соч.).

Между приведенным расчетом внутреннего поля и расчетом по Лорентцу, изложенным на стр. 39, имеется существенное физическое различие.

По Лорентцу соотношение

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}$$

означает, что на молекулу действует не только максвеллова электрическая сила, но еще и сила $\frac{4\pi}{3} \vec{P}$, создаваемая поляризующимися молекулами, находящимися за пределами сферы Лорентца. По Озеену — Лундбладу соотношение

$$\vec{E} = \vec{E}' - \frac{4\pi}{3} \vec{P}$$

означает, что пространственное среднее \vec{E} состоит из \vec{E}' — величины, характеризующей общее действие излучения всех молекул и падающей волны, и величины $-\frac{4\pi}{3} \vec{P}$, целиком определяемой локальной поляризацией \vec{P} и характеризующей долю участия внутренних молекулярных полей.

Мы дали краткий очерк последовательного молекулярного вывода уравнения Лорентц — Лоренца. Для рассмотрения процессов преломления и отражения света необходимо найти соотношение между полем внутри и вне среды. Согласно „теореме погашения“ Озеена, имеем:

$$\vec{E}^{(0)} + \frac{1}{k^2(n^2 - 1)} \operatorname{rot}_M \operatorname{rot}_M \int_S \left\{ \vec{P}_0 \frac{d}{d\nu} - \frac{d}{d\nu} \vec{P}_0 \right\} \frac{e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}}{r} dS = 0. \quad (2,30)$$

Интегрирование проводится по поверхности раздела, ν — нормаль к поверхности. Физический смысл соотношения (2,30) состоит

в следующем. Если волны $\vec{E}^{(0)}$ и $\vec{P} = \vec{P}_0 e^{i\omega t}$ находятся в равновесии, резонаторы, определяющие последнюю волну, создают излучение, которое целиком гасит волну $\vec{E}^{(0)}$ под поверхностью раздела и создает отраженную волну над этой поверхностью. Можно показать, что из (2,30) вытекают формулы Френеля.

Для понимания специфики теоремы погашения (2,30) поучительно рассмотреть, вслед за Лундбладом, крайний случай, соответствующий бесконечно большой длине волны, — электростатическое поле. И в этом случае возможно разложить силу, создаваемую диэлектриком, на две части, одна из которых есть интеграл по поверхности тела. Вместо (2,24) положим

$$\text{grad}_{\mathcal{M}} \left(\vec{P} \text{grad}_{\mathcal{M}} \frac{1}{r} \right)$$

и аналогично (2,27) получаем:

$$\vec{E}' = \vec{E}^{(0)} + \text{grad}_{\mathcal{M}} \int_V \left(\vec{P} \text{grad}_{\mathcal{M}} \frac{1}{r} \right) dV.$$

Воспользовавшись теоремой Гаусса — Остроградского, переходим к интегралу по поверхности и получаем:

$$\vec{E}' = \vec{E}^{(0)} - 4\pi \vec{P} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}.$$

Поверхностью определяется второй член $-4\pi \vec{P}$. Соотношение

$$\vec{E}^{(0)} = \frac{4\pi\epsilon}{\epsilon - 1} \vec{P}$$

показывает непосредственно, что $\vec{E}^{(0)}$ и $-4\pi \vec{P}$ не компенсируют друг друга.

Таким образом, теорема погашения не является универсальным следствием электродинамики, но справедлива именно для световых волн. Мы не имеем возможности останавливаться здесь на ее доказательстве. Озеен и Лундблад отмечают, что теорема погашения должна рассматриваться до известной степени как эмпирический факт.

§ 6. Молекулярная рефракция

Формула Лорентц — Лоренца (2,18) выражает зависимость показателя преломления n от плотности вещества — от числа молекул в $1 \text{ см}^3 \cdot N_1$. Разделив обе части уравнения (2,18) на плотность ρ и умножив их на молекулярный вес вещества, мы получим в правой части уравнения величину, не зависящую от плотности, а значит, и от температуры и давления.

Имеем:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{M}{\rho} N_A \frac{4\pi}{3} a = N_A \frac{4\pi}{3} a = R. \quad (2,31)$$

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ — число молекул в грамм-молекуле. Величина R носит название молекулярной рефракции. Ее размерность есть, очевидно, размерность объема, и так как, в силу сказанного выше (стр. 43), a имеет порядок величины куба линейных размеров молекулы, R должно по порядку величины совпадать с объемом всех молекул в грамм-молекуле, рассматриваемых в кинетической теории, как сферы. Тем самым, порядок величины R есть порядок кубических сантиметров. Эти простые рассуждения приводят к выводу, что R должно совпадать с поправкой на объем в уравнении Ван-дер-Ваальса, деленной на 4. Приводим некоторые данные (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Вещество	H ₂	CS ₂	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₆	H ₂ O	NH ₃	C ₆ H ₅ Cl
R	2,0	21,7	29,7	25,9	3,7	5,6	31,1 см ³
$b/4$	5,0	19,5	44,0	37,0	7,7	9,5	36,1 см ³

Ввиду чрезвычайной простоты и грубости исходных предположений, лучшего совпадения ожидать не приходится. Независимость молекулярной рефракции от давления иллюстрируется табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Воздух при 14,5° C; ¹ D-линия Na

Давление в атм.	n	R , см ³
1,00	1,0002929	2,170
28,58	1,008385	2,170
69,24	1,02044	2,180
123,04	1,03633	2,175
176,27	1,05213	2,170

¹ Ниже мы поясним, что означает рефракция смеси газов, которую представляет собой воздух.

При очень высоких давлениях могут, однако, иметь место значительные изменения R .¹ Это объясняется, надо думать, изменением состояния электронной оболочки молекулы и, следовательно, величины a в соответствующих условиях.

Практическая независимость молекулярной рефракции от температуры также подтверждается многочисленными опытами. Замечательным фактом является относительная малость изменений R при изменении агрегатного состояния вещества, также следующая из формулы (2,31). Приводим некоторые данные (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Вещество	Свойства жидкости		Свойства газа	
	n	$R, \text{ см}^3$	n	$R, \text{ см}^3$
Br_2	1,659	9,45	1,000113	8,38
O_2	1,221	2,00	1,000271	2,01
H_2	1,10	0,92	1,000139	1,02
N_2	1,205	2,27	1,000296	2,193
HCl	1,245	6,88	1,000447	6,62
H_2O	1,334	3,71	1,000249	3,70
NH_3	1,325	5,55	1,000373	5,53
SO_2	1,410	11,67	1,000690	10,22
CS_2	1,628	21,34	1,00147	21,78
CO_2	1,192	6,80	1,000449	6,66
CH_3OH	1,3308	8,25	1,000549	8,14
CHCl_3	1,4467	21,42	1,001436	21,28
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,3623	12,76	1,000871	12,92

Причины малости изменений R при переходе от газа к жидкости были недавно вскрыты А. И. Ансельмом (см. § 26).

Все приведенные данные относятся к преломлению света с длиной волны $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ (D -линия Na). Для других длин волн, вследствие дисперсии (см. следующую главу), полу-

¹ Ср. Л. Ф. Верещагин и Н. С. Дугина. ДАН 58, 41 (1947).

чатся иные значения R , но, опять-таки, практически независимые от плотности и агрегатного состояния вещества.

Если вещество представляет собою смесь различных молекул, то молекулярная рефракция смеси аддитивно складывается из рефракций составляющих веществ.

Пусть в 1 см³ смеси содержится N_1 молекул первого сорта, N_2 молекул второго сорта и т. д., общее число молекул в 1 см³ есть N :

$$N = N_1 + N_2 + \dots = N(f_1 + f_2 + \dots), \quad (2,32)$$

причем величины

$$f_1 = \frac{N_1}{N}, \quad f_2 = \frac{N_2}{N}, \quad \dots$$

характеризуют молярные концентрации компонент смеси. Плотность смеси равна

$$\rho = \frac{N}{N_A} (M_1 f_1 + M_2 f_2 + \dots) = \frac{\bar{M}}{N_A} N, \quad (2,33)$$

где M_1, M_2, \dots — молекулярные веса компонент смеси, \bar{M} — средний молекулярный вес,

$$M = M_1 f_1 + M_2 f_2 + \dots$$

Из простых физических соображений очевидно, что показатель преломления смеси должен выражаться уравнением

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_1 a_1 + N_2 a_2 + \dots), \quad (2,34)$$

где a_1, a_2, \dots — средние поляризуемости различных веществ, входящих в состав смеси. Умножив (2,34) на $\frac{\bar{M}}{\rho} = \frac{N_A}{N}$, получим среднюю рефракцию смеси

$$\begin{aligned} \bar{R} &= \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\bar{M}}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A (f_1 a_1 + f_2 a_2 + \dots) = \\ &= f_1 R_1 + f_2 R_2 + \dots, \end{aligned} \quad (2,35)$$

что и требовалось доказать. Наличие этой аддитивности обеспечивает большое удобство в применении молекулярной рефракции для решения ряда задач физики и химии.

Формула (2,27) хорошо подтверждается опытом. Приведем данные для смесей ацетона с бензолом (табл. 5).

D-линия Na, 16°С

Таблица 5

Весовые % ацетона	$f_1 = 1 - f_2$	\bar{M}	n	ρ	\bar{R} (2,27)	R (набл.)
0	0	78	1,504	0,885	26,06	26,06
9,8	0,126	75,5	1,489	0,876	24,82	24,82
20,0	0,252	72,9	1,472	0,866	23,55	23,58
31,0	0,377	70,4	1,456	0,856	22,30	22,36
49,5	0,569	66,6	1,428	0,839	20,40	20,40
69,4	0,753	63,0	1,401	0,822	18,56	18,61
84,7	0,882	60,3	1,380	0,810	17,27	17,25
100,0	1,000	58,0	1,361	0,797	16,09	16,09

Очевидно, что измерение показателя преломления дает возможность анализа бинарных смесей на основе аддитивности рефракций. Практически точность определения рефракции лимитируется погрешностями измерения плотности (производимого для жидкостей пикнометрически), значительно более высокими, чем погрешности при определении n . Рассматривая анализ смесей вода—бензол, И. В. Обреимов указывает погрешность определения концентрации 0,008⁰/₀, для смеси вода—спирт 0,04⁰/₀, вода—анилин 0,004⁰/₀.¹ Для анализа многокомпонентных смесей необходимы данные, относящиеся к различным длинам волн; об этом мы расскажем в главе о дисперсии.

Особенно просты соотношения в случае газов, у которых n близко к единице. Имеем:

$$R \cong \frac{2}{3} (n-1) \frac{M}{\rho} = \frac{2}{3} (n-1) \frac{N_A k T}{p}. \quad (2,36)$$

k — постоянная Больцмана, p — давление газа.

Для смеси газов получаем:

$$(n-1)p = (n_1-1)p_1 + (n_2-1)p_2 + \dots \quad (2,37)$$

¹ См. И. В. Обреимов, О приложении френелевой дифракции для физических и технических измерений. Изд. АН (1945), стр. 65.

p_1, p_2, \dots — парциальные давления. Одновременно

$$p = p_1 + p_2 + \dots \quad (2,38)$$

В случае смеси двух газов из этих уравнений следуют выражения для объемных концентраций газов

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_2 - n}{n_2 - n_1}; \quad \frac{p_2}{p} = \frac{n - n_1}{n_2 - n_1}. \quad (2,39)$$

По И. В. Обреимову, точность определения количества CO_2 в азоте, проведенного таким методом, составляет 0,14%.

§ 7. Аддитивность рефракций гомеополярных соединений

Весьма замечательным опытным фактом является часто наблюдаемая аддитивность рефракции данного соединения. Рефракция определенного вещества, следовательно, средняя поляризуемость его молекул, может быть, в ряде случаев, представлена в виде суммы рефракций, а значит и поляризуемостей составных частей молекулы. В качестве таких составных частей можно рассматривать образующие молекулу атомы, ионы или отдельные валентные связи. Аддитивность имеет место не всегда, но во многих случаях отклонения от нее незначительны. Этим объясняется большое значение рефракции при определении структуры молекулы и, следовательно, важности рефрактометрических измерений для химии.

Во всем дальнейшем изложении мы не раз будем встречаться с аддитивными свойствами молекул. Опыты, относящиеся к определению различных молекулярных, а значит и молекулярнооптических постоянных, во многих случаях показывают аддитивный характер этих постоянных. Идея аддитивности имеет большое значение в учении о строении молекул. Возможность представить ту или иную величину, характеризующую свойства молекулы, как сумму таких же величин, относящихся к составным частям молекулы, существенно упрощает исследование. В то же время признание такой возможности, обоснованное опытом, является необходимой первой ступенью при решении сложных проблем строения. Не случайно основа наших представлений о строении химических соединений — теория строения А. М. Бутлерова — в значительной мере

исходит из идеи аддитивности (хотя отнюдь к ней не сводится, ср. § 72), предполагая, что химические свойства молекулы определяются свойствами тех валентных связей, которыми она образована, и их относительным расположением. Исходя из идеи аддитивности, мы получаем возможность ясно зафиксировать те существенные отклонения от аддитивности — в частности от аддитивности рефракций, которые представляют большой интерес, характеризуя важные группы химических соединений.¹

Средняя поляризуемость молекулы a выражает способность ее электронной оболочки смещаться под действием внешнего электрического поля.

Ниже мы рассмотрим природу поляризуемости более подробно, но уже сейчас можно указать следующее. Электронная оболочка молекулы не может считаться принадлежащей отдельным атомам. Совершенно очевидно, что при образовании атомами различных химических связей, за которые ответственны внешние электроны, определяющие оптические свойства атомов и молекул, поляризуемость их электронных оболочек существенно изменяет свой характер. Так, не следует ожидать одинаковых рефракций у атомов углерода, образующих единичные, двойные или тройные связи. Поэтому часто применяемое разложение поляризуемости (рефракции) молекулы на поляризуемости (рефракции) отдельных атомов представляет собой искусственный прием и не имеет реального физического смысла. Так обстоит дело для подавляющего большинства органических соединений, связи в которых не имеют ионного характера.

Как известно, можно провести грубое разделение всех веществ на гомеоплярные, химические связи которых образованы электронами обоих атомов — партнеров, и соединения ионные, в которых положительный ион удерживается около отрицательного главным образом кулоновскими электростатическими силами. Такое разделение является грубым и условным — фактически в любой молекуле осуществляется и гомеоплярная и ионная связь и потому следовало бы говорить о степени ионности связи. Тем не менее, для наших целей мы вправе руководствоваться этой грубой классификацией и

¹ Ср. М. В. Волькенштейн. Вестник ЛГУ, № 5 (1948).

считать большинство органических соединений гомеополлярными, а неорганические соединения типа галоидных солей щелочных металлов — ионными соединениями. В последнем случае разложение поляризуемости молекулы на поляризуемости ионов имеет определенные физические основания, так как ионы обладают независимыми замкнутыми электронными оболочками, правда, подвергающимися деформации при образовании молекулы. В этом параграфе мы рассматриваем рефракции гомеополлярных органических соединений.

Для того чтобы убедиться в аддитивности молекулярной рефракции, сопоставим значения этой величины в гомологическом ряду соединений, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на одну и ту же группу атомов. Если аддитивность рефракций действительно имеет место, то разности рефракций любых двух следующих друг за другом членов ряда должны быть одинаковы. Приводим данные для предельных углеводородов нормального строения (табл. 6).

Таблица 6

Вещество	Формула	$R, \text{см}^3$	$\Delta R, \text{см}^3$
н-пентан	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	25,28	4,58
н-гексан	$\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$	29,86	4,65
н-гептан	$\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$	34,51	4,62
н-октан	$\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_3$	39,13	4,65
н-нонан	$\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_3$	43,78	4,63
н-декан	$\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_3$	48,41	4,65
н-ундекан	$\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CH}_3$	53,06	4,61
н-додекан	$\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH}_3$	57,67	

Мы видим, что аддитивность действительно имеет место. У изомерных — разветвленных предельных углеводородов рефракции практически не отличаются от рефракций соответствующих соединений нормального строения.

Пользуясь обычным искусственным приемом, мы можем представить рефракцию предельного углеводорода $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в виде

$$R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = nR_{\text{C}} + (2n + 2)R_{\text{H}}.$$

Значит, средняя разность $\Delta R = 4,618$, приходящаяся на одну группу CH_2 , может быть представлена как

$$4,618 = R_{\text{C}} + 2R_{\text{H}}.$$

Сопоставляя значение рефракции предельных углеводородов, мы находим „рефракцию углерода“ и „рефракцию водорода“:

$$R_{\text{C}} = 2,418; \quad R_{\text{H}} = 1,100 \text{ см}^3.^1$$

Однако для того же атома углерода, но входящего в состав непредельного соединения и образующего двойную связь, приходится вводить другую величину

$$R_{\text{C}=\text{C}} = 4,151 \text{ см}^3.$$

Принято говорить, что $R_{\text{C}=\text{C}}$ (или $R_{\text{C}\equiv\text{C}}$ в соединениях ацетиленового ряда) отличается от R_{C} на величину так называемого инкремента; инкременты для двойной и тройной связи обозначаются соответственно значками F и F' . Они имеют значения:

$$\text{F} = 1,733 \text{ см}^3, \quad \text{F}' = 2,398 \text{ см}^3.$$

Таким образом,

$$R_{\text{C}=\text{C}} = R_{\text{C}} + \text{F} = 2,418 + 1,733 = 4,151$$

$$R_{\text{C}\equiv\text{C}} = R_{\text{C}} + \text{F}' = 2,418 + 2,398 = 4,816.$$

Таким образом, рефракция молекулы представляется формулой

$$R = \sum_n R_n + \sum_i J_i, \quad (2,40)$$

где первая сумма есть сумма рефракций атомов, а вторая — сумма необходимых инкрементов. Введение этих последних ясно свидетельствует о формальности схемы атомных рефракций. Мы уже указывали, что разложение рефракции по валентным связям физически более обосновано, так как поляризующиеся электроны локализованы именно на отдельных валентных связях, образуя их, но не могут быть приписаны отдельным атомам. При таком разложении необходимость вводить инкре-

¹ Если не сделано специальной оговорки, данные относятся к D -линии Na.

менты отпадает и выражение молекулярной рефракции представляется в виде

$$R = \sum_k R_k, \quad (2,41)$$

где R_k — рефракция отдельной связи, и суммирование распространяется по всем связям в молекуле. Тем не менее, разложение (2,40) применяется значительно чаще. Формально это приемлемо, поскольку, при наличии аддитивности (2,41), можно с помощью инкрементов установить однозначное соответствие между атомарными рефракциями и рефракциями связей. Очевидно, например, что поскольку углерод в насыщенных соединениях образует четыре валентных связи C—H или четыре валентных связи C—C, должно иметь место соотношение

$$R_{C-H} = \frac{1}{4} R_C + R_H$$

$$R_{C-C} = \frac{1}{4} R_C + \frac{1}{4} R_C = \frac{1}{2} R_C.$$

Для кратных связей имеем:

$$R_{C=C} = \frac{1}{2} R_C + \frac{1}{2} R_C + F = R_C + F$$

$$R_{C\equiv C} = \frac{3}{2} R_C + F$$

и наоборот:

$$R_C = 2R_{C-C}$$

$$R_H = R_{C-H} - \frac{1}{2} R_{C-C}$$

$$F = R_{C=C} - 2R_{C-C}$$

$$F = R_{C\equiv C} - 3R_{C-C}.$$

Приводим таблицу для рефракций атомов и групп с указанием значений этих величин для разных длин волн (α , β , γ — линии водорода и D — линия Na) (табл. 7). Эти данные получены путем сопоставления молекулярных рефракций ряда соединений на основе аддитивности.

Значения R_∞ экстраполированы к бесконечной длине волны и, следовательно, сопоставимы со статической молекулярной поляризацией.

ТАБЛИЦА 7

Атомы и группы	R_{α} $\lambda = 6583 \text{ \AA}$	R_D $\lambda = 5890 \text{ \AA}$	R_{β} $\lambda = 4861 \text{ \AA}$	R_{γ} $\lambda = 4361 \text{ \AA}$	R_{∞} $\lambda = \infty$	$R_{\beta} - R_{\alpha}$	$R_{\gamma} - R_{\alpha}$
C	2,413	2,418	2,438	2,466	3,373	0,025	0,056
H	1,092	1,100	1,115	1,122	1,068	0,023	0,029
O=	2,189	2,211	2,247	2,267	2,134	0,057	0,078
O \diagdown	1,639	1,643	1,649	1,662	1,619	0,012	0,019
-O-	1,522	1,525	1,531	1,541	1,498	0,006	0,015
F	0,984	0,997	1,011	1,024	0,951	0,027	0,040
Cl	5,933	5,967	6,043	6,101	5,813	0,107	0,168
Br	8,803	8,865	8,999	9,152	8,555	0,211	0,340
J	13,757	13,900	14,224	14,521	13,190	0,482	0,775
F	1,686	1,733	1,824	1,893	—	0,138	0,200
F	2,328	2,398	2,506	2,538	—	0,139	0,171
=N-C	2,309	2,322	2,368	2,397	—	0,059	0,086
-N $\begin{matrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{matrix}$	2,475	2,499	2,561	2,603	—	0,086	0,119
N $\begin{matrix} \diagup C \\ -C \\ \diagdown C \end{matrix}$	2,807	2,840	2,940	3,000	—	0,133	0,186
N \equiv C	3,054	3,070	3,108	3,129	—	0,055	0,065
-S-	7,63	7,69	7,83	7,98	—	0,20	0,35
-CN	5,434	5,459	—	—	—	—	—

Обращает на себя внимание закономерное увеличение атомарной рефракции (поляризуемости) с увеличением числа внешних электронов атома, особенно заметное в ряду галлоидов. Подробнее на связи между строением атома и его поляризуемостью мы остановимся ниже.

Пользуясь данными табл. 7 и ранее написанными соотношениями, находим

$$R_{C-H} = 1,705$$

$$R_{C-C} = 1,209$$

$$R_{C=C} = 4,151$$

$$R_{C\equiv C} = 6,025$$

Все величины для *D*-линии Na. Приведем также таблицу рефракций связей (табл. 8):

Таблица 8

C—H	1,69	C—Br	9,37	C≡C	6,4
C—N	1,54	C—J	14,55	C—O	1,51
C—F	1,72	C—C	1,25	C=O	3,38
C—Cl	6,53	C=C	4,16	O—H	1,88

Эти значения несколько отличаются от приведенных выше — они определены менее точно. Эти различия практически компенсируются при вычислении рефракции молекулы. Вычислим при помощи тех и других данных рефракцию *n*-гексана: по табл. 7

$$R = 6R_C + 14R_H = 29,908;$$

по табл. 8:

$$R = 5R_{C-C} + 14R_{C-H} = 30,11.$$

Опыт дает $R = 29,86$.

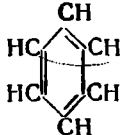
Данные табл. 7 несколько точнее.

Сопоставим вычисленные на основании соотношений аддитивности и измеренные значения рефракций некоторых соединений (табл. 9).

Совпадение является достаточно хорошим. В случае ацетоуксусного эфира, который может существовать в двух таутомерных формах: кетонной — 1 и энольной — 2, опытное значение рефракции указывает на то, что мы имеем дело с смесью обеих форм.

Тем самым, оказывается возможным по изменению рефракции с температурой определить температурный ход константы равновесия двух таутомеров.

ТАБЛИЦА 9

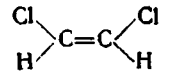
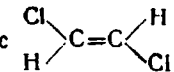
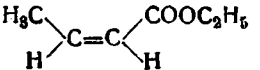
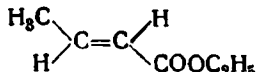
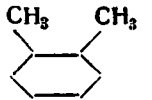
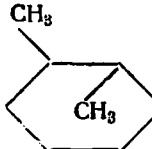
Молекула	Структурная формула	R_D	
		вычислено	найдено
Этиловый спирт .	C_2H_5OH	12,96	12,78
Углекислота . . .	$O=C=O$	6,84	6,71
н-пропиламин . .	$H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	19,48	19,43
изо-пропиламин .	$(H_3C)_2CH \cdot NH_2$		
Диэтилсульфид .	$(C_2H_5)_2S$	28,65	28,54
Бензол		26,31	26,20
Этилацетоацетат .	1. $H_3C \cdot C(=O) \cdot CH_2 \cdot C(=O) \cdot OC_2H_5$	31,57	32,00
	2. $H_3C \cdot C(OH)=CH \cdot C(=O) \cdot OC_2H_5$	32,62	

Стереοизомерия сказывается на величине молекулярной рефракции заметным, но незначительным образом. Очевидно, что в этом случае мы имеем дело с отклонением от аддитивности. Приводим в табл. 10 некоторые данные.

Различия того же порядка наблюдаются между рефракциями мезо- и рацемических форм соединений, содержащих два асимметрических атома углерода.

В общем, как показывает изложенное, молекулярная рефракция является важной константой, хорошо характеризующей строение молекулы. Величина R очень часто применяется в органической химии для проверки предполагаемого строения того или иного соединения. Эта проверка осуществляется на основе схемы аддитивности сравнением вычисленных и опытных данных по рефракции.

ТАБЛИЦА 10

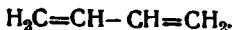
Молекула	Структурная формула	Величина R	
		наблю- даемая	вычис- ленная
Дихлорэтилен	цис 	20,25 } 20,56 }	20,70
	транс 		
Этиловый эфир кротоно- вой кислоты	цис 	31,61 } 31,74 }	30,97
	транс 		
1,2-диметил- циклогексан	цис 	36,83 } 37,09 }	36,94
	транс 		

§ 8. Рефракция неаддитивных соединений

Для некоторых групп органических соединений характерно отклонение от аддитивности рефракций, рассмотренной в предыдущем параграфе. Сюда относятся, в частности, вещества, содержащие сопряженные двойные связи (двойные связи, чередующиеся с единичными), и ароматические соединения. Такие вещества обладают рядом своеобразных свойств; неаддитивность рефракций есть лишь одно из выражений этого своеобразия.¹ О других их свойствах мы будем говорить в соответствующих местах этой книги.

¹ Ср. М. В. Волькенштейн. Вестник ЛГУ, № 5, 1948.

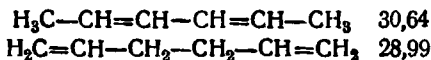
Простейшим веществом с сопряженными двойными связями является бутadiен (дивинил)



Его рефракция превышает вычисленную по аддитивной схеме на $1,42 \text{ см}^3$. Эта величина

$$\Delta R = R - \sum_k R_k \quad (2,42)$$

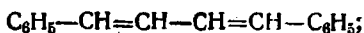
носит название экзальтации рефракции. Характерно, что в громадном большинстве случаев величина ΔR у неаддитивных веществ положительна. Иными словами, опытная рефракция превышает аддитивную. Нетрудно установить, что экзальтация в приведенном случае вызывается именно сопряжением двойных связей. Для этого достаточно сопоставить опытные рефракции двух изомерных углеводородов — 2,4- и 1,5-гексадиена:



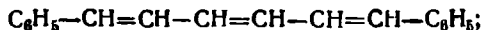
Аддитивная величина $R = 28,74$. Экзальтация в первом соединении, содержащем сопряженные связи, равна $1,90 \text{ см}^3$.

Как показывает опыт, экзальтация рефракции тем выше, чем сложнее неаддитивная молекула, в частности, чем больше сопряженных связей или ароматических ядер в ней содержится. Значения экзальтации рефракции для ряда соединений приведены в табл. 11.

Можно отметить, что понижение симметрии молекулы — введение метильной группы в боковую цепочку — понижает экзальтацию. До сих пор не имеет объяснения факт отсутствия экзальтации у бензола и некоторых сходных соединений при одновременном большом значении экзальтации нафталина и последующих членов ряда ароматических соединений. Экзальтация может достигать весьма высоких значений составляющих существенную долю общей рефракции вещества. Имеем, например,




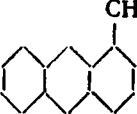




$R_\alpha = 82,9$, аддитивное значение $R_\alpha = 67,4$;

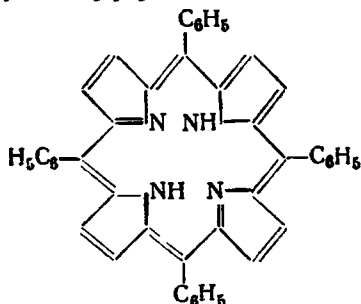


$R_\alpha = 100,9$, аддитивное значение $R_\alpha = 76,1$.

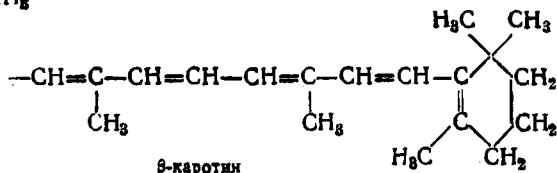
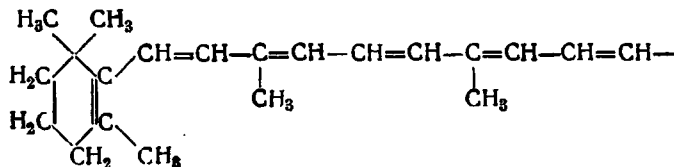
ТАБЛИЦА 11

Вещество	ΔR
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,42
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,88
C_6H_6 (бензол)	0
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ (стирол)	1,16
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	0,77
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	1,31
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	4,74
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	6,20
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2,07
 (нафталин)	2,55
 (антрацен)	8,17
 (фенантрен)	5,53
 (метилантрацен)	3,95
 (пирен)	8,03
 (дифенил)	1,80

Экзальтации равны соответственно 15,5 и 24,8 см^3 . С еще большей экзальтацией мы встречаемся в случае сложной молекулы мезо-тетрафенилпорфирина:



Статическая электронная поляризация, иными словами, рефракция, относящаяся к бесконечно большой длине волны, составляет 293 см^3 . Эта величина почти на 90 см^3 превышает аддитивную. Еще большей экзальтации следует ожидать в случае каротина — открытой цепочки, содержащей наибольшее число сопряженных связей:



Объяснение этим замечательным фактам следует искать, естественно, в строении рассматриваемых молекул. Как показывают все их свойства — химические и физические — такие факторы, как сопряжение двойных связей, приводят к делокализации, обобществлению электронов между связями. В этих случаях теряет смысл выделение отдельной связи как аддитивной структурной единицы — электронная оболочка принадлежит группе связей или даже всей молекуле. С особенной

яркостью эти обстоятельства проявляются в спектрах — в электронных спектрах поглощения и в спектрах комбинационного рассеяния. Мы рассмотрим спектроскопические свойства неаддитивных соединений, дающие ключ к пониманию значений их рефракции в главах 6 и, главным образом, 12.

§ 9. Рефракции и поляризуемости ионных соединений

Для ряда молекул, которые, на основании изучения их физических и химических свойств, могут считаться в первом приближении построенными из ионов, также имеет место аддитивность. Здесь, конечно, не приходится говорить об электронных оболочках направленных валентных связей; ионные соединения мы грубо представляем себе в виде отдельных положительного и отрицательного ионов, удерживаемых друг около друга на определенном расстоянии кулоновскими электростатическими силами притяжения и силами отталкивания. Поэтому, как мы уже указывали, следует считать разумным разложение рефракции ионной молекулы на рефракции ионов.

Для таких соединений, как галоидные соли щелочных металлов, аддитивность соблюдается достаточно хорошо. Приводим таблицу данных, относящихся к кристаллам.

ТАБЛИЦА 12

Вещество	$R_{\text{опыт}}$	$R_{\text{аддит}}$	Вещество	$R_{\text{опыт}}$	$R_{\text{аддит}}$
LiF	2,34	2,72	LiBr	10,56	10,79
NaF	3,02	3,04	NaBr	11,56	11,13
KF	5,16	4,72	KBr	13,98	12,80
RbF	6,74	7,11	RbBr	15,78	15,20
CsF	9,51	9,60	CsBr	18,46	17,68
LiCl	7,59	7,95	LiJ	15,98	16,16
NaCl	8,52	8,28	NaJ	17,07	16,48
KCl	10,85	9,95	KJ	19,75	18,16
RbCl	12,55	12,33	RbJ	21,71	20,54
CsCl	15,25	14,83	CsJ	24,27	23,01

Совпадение можно считать удовлетворительным. Рефракции отдельных ионов, с помощью которых вычислены аддитивные значения, находятся, исходя из схемы аддитивности и физических соображений о поляризуемости (см. § 10). Одной схемы аддитивности здесь недостаточно, так как, сопоставляя рефракции отдельных соединений, мы всегда получим число уравнений, недостаточное для определения рефракций ионов. Например:

$$\begin{aligned} R_{\text{LiF}} &= R_{\text{Li}^+} + R_{\text{F}^-} \\ R_{\text{NaF}} &= R_{\text{Na}^+} + R_{\text{F}^-} \\ R_{\text{LiCl}} &= R_{\text{Li}^+} + R_{\text{Cl}^-} \\ R_{\text{NaCl}} &= R_{\text{Na}^+} + R_{\text{Cl}^-}. \end{aligned}$$

Имеем четыре уравнения для нахождения четырех неизвестных R_{Li^+} , R_{Na^+} , R_{F^-} , R_{Cl^-} , но эти уравнения не являются линейно независимыми, так как, согласно схеме аддитивности, имеют место тождества:

$$\begin{aligned} R_{\text{NaF}} - R_{\text{LiF}} &= R_{\text{NaCl}} - R_{\text{LiCl}} \\ R_{\text{NaCl}} - R_{\text{NaF}} &= R_{\text{LiCl}} - R_{\text{LiF}}. \end{aligned}$$

Рефракции ионов были определены следующим образом (Фаянс).

Как показывает теория поляризуемости атомов и ионов (см. § 10), а также и экспериментальные данные, поляризуемость тем выше, чем, при прочих равных условиях, больше электронов у атома или иона. Это — достаточно очевидное обстоятельство. Напротив, повышение заряда ядра уменьшает поляризуемость. Сопоставляя ионы и атомы с равным числом электронов, имеющие электронную оболочку, аналогичную электронной оболочке благородного газа, приходим к следующим неравенствам:

$$\frac{R_{\text{ион}}^-}{R_{\text{ион}}^-} > \frac{R_{\text{ион}}^-}{R_{\text{атом благородн. газа}}} > \frac{R_{\text{атом благородн. газа}}}{R_{\text{ион}}^+},$$

С другой стороны, увеличение заряда ядра, при прочих равных условиях, сильнее сказывается на системах, обладающих

меньшим числом электронов, чем на системах, обладающих большим числом. Например,

$$\frac{R_{\text{He}}}{R_{\text{Li}^+}} > \frac{R_{\text{Ne}}}{R_{\text{Ne}^+}} > \frac{R_{\text{A}}}{R_{\text{K}^+}} > \frac{R_{\text{Kr}}}{R_{\text{Rb}^+}} > \frac{R_{\text{Xe}}}{R_{\text{Cs}^+}}.$$

В нашем случае ионы имеют как раз электронную оболочку благородного газа. Таким образом, привлекая данные по рефракциям неона и аргона

$$R_{\text{Ne}} = 1,00 \text{ см}^3; \quad R_{\text{A}} = 4,20 \text{ см}^3$$

и воспользовавшись приведенными неравенствами, удастся найти достаточно узкие пределы для рефракции иона Na^+ . Имеем:

$$R_{\text{Na}^+} + R_{\text{F}^-} = 3,02$$

$$\frac{R_{\text{F}^-}}{R_{\text{Ne}}} > \frac{R_{\text{Ne}}}{R_{\text{Na}^+}} \quad \text{или} \quad \frac{3,02 - R_{\text{Na}^+}}{1,00} > \frac{1,00}{R_{\text{Na}^+}},$$

откуда

$$R_{\text{Na}^+} > 0,39$$

и, так как $R_{\text{Na}^+} < R_{\text{Ne}}$, получаем:

$$1,00 > R_{\text{Na}^+} > 0,39.$$

Будем сужать пределы. Сравним рефракции NaF и KF . Имеем

$$R_{\text{K}^+} - R_{\text{Na}^+} = 2,14.$$

Следовательно,

$$R_{\text{K}^+} < 3,14$$

и

$$\frac{R_{\text{A}}}{R_{\text{K}^+}} > \frac{4,20}{3,14} = 1,34.$$

Далее, воспользовавшись неравенством второго ряда, находим:

$$\frac{R_{\text{Ne}}}{R_{\text{Na}^+}} > \frac{R_{\text{A}}}{R_{\text{K}^+}} > 1,34, \quad \text{т. е.} \quad \frac{1,00}{R_{\text{Na}^+}} > 1,34.$$

Следовательно,

$$R_{\text{Na}^+} < 0,74,$$

$$0,74 > R_{\text{Na}^+} > 0,39.$$

Пределы достаточно узки. Примем

$$R_{\text{Na}^+} = \frac{0,74 + 0,39}{2} = 0,56.$$

Отсюда находим $R_{\text{F}^-} = 3,02 - 0,56 = 2,46$ и все остальные значения рефракций ионов, входящих в состав соединений, приведенных в табл. 12.

В табл. 13 даны величины рефракций ионов, полученные путем теоретического расчета (Паулинг). Именно этими значениями чаще всего пользуются при вычислении рефракций ионных соединений на основании схемы аддитивности.

ТАБЛИЦА 13

	H ⁺	0					
	H	1,691	He ⁺	0,105	Li ⁺⁺	0,02	
	H ⁻	25,65	He	0,513	Li ⁺	0,074	
			Be ⁺⁺			0,02	
O ⁻⁻	9,88	F ⁻	2,65	Ne	0,995	Na ⁺	0,457
						Mg ⁺⁺	0,238
S ⁻⁻	26	Cl ⁻	9,30	A	4,13	K ⁺	2,12
						Ca ⁺⁺	1,19
						Cu ⁺	1,08
						Zn ⁺⁺	0,72
Se ⁻⁻	26,8	Br ⁻	12,14	Kr	6,26	Rb ⁺	3,57
						Sr ⁺⁺	2,18
						Ag ⁺	4,33
						Cd ⁺⁺	2,74
Te ⁻⁻	35,6	J ⁻	18,07	Xe	10,16	Cs ⁺	6,15
						Ba ⁺⁺	3,94
						Au ⁺	4,75
						Hg ⁺⁺	3,14

Однако аддитивность в ионных соединениях соблюдается не строго. Что этого и не должно быть, явствует из простых электростатических соображений. Поляризующиеся электронные оболочки соседних ионов взаимодействуют. В частности, протон, благодаря своему малому размеру — отсутствию внешних электронов — глубоко проникает в электронную оболочку аниона и сильно изменяет поляризуемость последнего, уменьшая ее.

Сопоставим рефракции следующих изоэлектронных соединений (табл. 14):

Таблица 14

Cl^-	HCl	A
9,30	6,67	4,20
Br^-	HBr	Kr
12,04	9,19	6,37
I^-	HI	Xe
19,07	13,74	10,42

Конечно, соединения HCl , HBr , HI не могут рассматриваться как ионные. В связи с этим подчеркнем, что в громадном большинстве работ, посвященных рефракциям молекул и исходящих из чисто электростатических представлений (Ван-Аркель и де-Бур, Ходаков и многие другие), делаются необоснованные предположения о возможности рассмотрения гомеополярных молекул как ионных. Так, Ван-Аркель и де-Бур вычисляют рефракцию Cl^- из рефракций BCl_3 (6,97); CCl_4 (6,61); SiCl_4 (7,01). Рефракция Cl^- в NaCl 8,02, а свободного иона Cl^- 9,30 (взаимная поляризация Na^+ и Cl^- уменьшает рефракцию). Отсюда делаются выводы о влиянии ионов V^{5+} , C^{4+} , Si^{4+} на ион Cl^- . В действительности, химическая связь в перечисленных веществах носит скорее гомеополярный характер и утверждение о существовании в них катионов V^{5+} , C^{4+} , Si^{4+} является неосновательной спекуляцией. В равной мере лишено физического смысла представление о свободных одноатомных ионах с несколькими избыточными электронами O^{--} , S^{--} и даже N^{5-} , C^{4-} и т. д. Такие ионы — фикция, так как, вследствие взаимного отталкивания электронов, указанные системы неустойчивы. Между тем, подобными представлениями широко пользуются, в частности, и при решении весьма важной практической проблемы — при анализе оптических свойств стекол. При этом соединения SiO_2 , B_2O_3 и т. д., входящие в состав стекол, рассматриваются как ионные, что заведомо неправильно. В этом одна из причин отсутствия в настоящее время теории, которая позволила бы связать оптические свойства стекол — их рефракцию и дисперсию — с химическим составом. Задача создания такой теории весьма актуальна.

Упрощенные электростатические представления вынуждают вводить при расчете рефракций неорганических соединений различные поправки на взаимодействие ионов между собой и на влияние окружающей среды. Например, рефракция иона Cl^- , определяемая из соединений



различна не вследствие различий во взаимной поляризации, которые, как это представляется некоторым исследователям, могут быть учтены простым электростатическим расчетом. В действительности, в указанном ряду меняется характер химической связи, становящейся при переходе слева направо все более гомеоплярной.

С другой стороны, влияние окружающих атомов, ионов и молекул также играет большую роль. Мы рассматривали рефракции ионов в кристаллической решетке. Очевидно, что, строго говоря, полученные величины нельзя трактовать, как рефракции свободных ионов — взаимодействие всех соседних ионов в кристалле весьма значительно. То, что это действительно так, ясно демонстрируется сопоставлением рефракций твердых кристаллических веществ и тех же веществ в водном растворе. Например (табл. 14):

Таблица 14

Иодиды

	LiJ	NaJ	KJ	RbJ	CsJ
Раствор . . .	18,82	19,44	21,47	22,82	25,48
Кристалл . . .	15,98	17,07	19,75	21,71	24,27

Из всего изложенного следует, что схема аддитивности ионных рефракций применима только как первое приближение, полезное для целей предварительной ориентировки.

§ 10. Поляризуемость атомов и ионов

Остановимся вкратце на том, каким образом можно теоретически определить поляризуемость атома, иона, молекулы, исходя из строения такой системы. Простейший ответ на этот вопрос был уже дан выше (ср. стр. 43). Считая атом или

молекулу поляризующейся сферой, мы приходим к равенству средней поляризуемости α и куба радиуса сферы — куба атомного радиуса. Однако в действительности имеет место только совпадение порядков величин и одинаковое направление их хода.

Иллюстрируем изложенное следующим примером. Если бы соотношение $\alpha = r^3$ соблюдалось строго, то в критической точке мы имели бы

$$\frac{n_k^3 - 1}{n_k^3 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{r^3 N_A \rho_k}{M} = \frac{1}{12} \cong 0,0833, \quad (2,43)$$

ибо плотность вещества в критическом состоянии выражается известным соотношением

$$\rho_k = \frac{1}{v_k} = \frac{M}{3b},$$

где b — объемная поправка в уравнении Ван-дер-Ваальса для грамм-молекулы реального газа. Согласно классической кинетической теории, эта поправка равна учетверенному объему всех молекул, содержащихся в грамм-молекуле, т. е.

$$\rho_k = \frac{M}{3 \cdot 4 \cdot \frac{4\pi}{3} N_A r^3}.$$

Из соотношения (2,35) следует, что показатель преломления любого вещества в критической точке должен иметь постоянное значение, равное

$$n_k = 1,126.$$

Посмотрим, в какой мере соблюдается это соотношение (табл. 15).

Если учесть грубость сделанных предположений, то совпадение следует признать удовлетворительным. Нужно, однако, иметь в виду, что, согласно формуле (2,43), n мало чувствительно к изменениям $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$. Так, для бензола, при отклонении значения n от теоретического на 2,7%, значение $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 0,1449$ отличается от теоретического на 74%. Удивляться такому расхождению, конечно, не приходится, хотя

бы потому, что речь идет о многоатомных несферических молекулах и, главным образом, потому, что эффективный радиус молекулы имеет существенно различный смысл в кинетической теории газов и в теории поляризуемости.

ТАБЛИЦА 15

Вещество	$T_k^{\circ}C$	f_k	n_k	% отклонения от $n_k = 1,126$
O ₂	-118,8	0,65	1,126	0,0
CO ₂	31,35	0,464	1,109	-1,5
SO ₂	156	0,52	1,126	0,0
HCl	52,3	0,61	1,109	-1,5
CH ₃ COOCH ₃	233,7	0,3252	1,119	-0,6
C ₂ H ₅ OH	243,1	0,2883	1,124	-0,2
CHCl ₃	260	—	1,142	+1,4
C ₆ H ₆	288,5	0,3045	1,157	+2,7

Кроме того, мы отвлеклись в формуле (2,35) от явления дисперсии.

Тем не менее, табл. 15 показывает, что мы до некоторой степени вправе связывать поляризуемость молекулы с ее газокинетическим объемом. Тем большие основания имеются для установления такой связи в случае одноатомных ионов, являющихся приблизительно сферическими образованиями.

Приведем таблицу, в которой сопоставлены кубы эффективных радиусов и поляризуемости ионов (табл. 16). (Все значения в кубических ангстремах.)

Величины в скобках — кубы радиусов. Наблюдается определенная параллельность хода тех и других величин и закономерности, отмеченные нами ранее в § 9. А именно — и рефракции и ионные радиусы убывают слева направо по мере уменьшения отрицательного заряда иона; в то же время эти величины возрастают сверху вниз с увеличением общего числа электронов в ионе. Все ионы, приведенные в таблице, изоэлектронны с атомами благородных газов; все ионы в одной

строке изоэлектронны с атомом благородного газа, находящимся в этой строке.

Таблица 16

		He	Li ⁺	Be ⁺⁺
		0,20	0,029	0,008
		(0,78)	(0,205)	(0,079)
O ⁻⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺
2,74	0,96	0,394	0,187	0,103
(5,43)	(2,51)	(1,40)	(0,86)	(0,55)
S ⁻⁻	Cl ⁻	A	K ⁺	Ca ⁺⁺
8,94	3,57	1,65	0,888	0,552
(10,5)	(5,92)	(3,65)	(2,35)	(1,64)
Se ⁻⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ⁺⁺
11,4	4,99	2,54	1,49	1,02
(12,4)	(7,4)	(4,83)	(3,25)	(2,30)
Te ⁻⁻	I ⁻	Xe	Cs ⁺	Ba ⁺⁺
16,1	7,57	4,11	2,57	1,86
(15,6)	(10,1)	(6,9)	(4,82)	(3,58)

Задача квантовомеханического расчета поляризуемости атома или иона сводится к исследованию квадратичного эффекта Штарка такой системы. Смещение электронных энергетических уровней атома в электрическом поле, квадратично зависящее от поля, связано с поляризуемостью атома. В самом деле, возмущающее действие поля сводится к работе поляризации

$$\mathcal{E} = - \int_0^F aF dF = - \frac{1}{2} aF^2. \quad (2,44)$$

Таким образом, значение поляризуемости может быть найдено, если вычислить изменение энергии системы в поле F , пропорциональное второй степени поля. Такие расчеты проводились рядом авторов. Так, для атома гелия теория дает значение возмущения энергии атома электрическим полем

$$\mathcal{E}_{nlm}^{(2)} = F^2 \frac{9n^2}{4(Z-1)^2(2l+1)} \left\{ \frac{[n^2 - (l+1)^2] [(l+1)^2 - m^2]}{(2l+3)(\mathcal{E}_{nl} - \mathcal{E}_{n, l+1})} + \frac{(n^2 - l^2)(l^2 - m^2)}{(2l-1)(\mathcal{E}_{nl} - \mathcal{E}_{n, l-1})} \right\}. \quad (2,45)$$

Выражение (2,45) написано в атомарных единицах; n , l , m — главное, орбитальное и магнитное квантовые числа,

В соответствии с (2,44) имеем

$$a = - \frac{\partial^2 \epsilon_{nlm}^{(2)}}{\partial F^2}. \quad (2,46)$$

Расчет для He приводит к теоретическому значению диэлектрической постоянной

$$\epsilon = 1,0000691,$$

вместо опытного

$$\epsilon = 1,0000693.$$

Совпадение исключительно хорошее.

Паулинг¹ вывел формулу для расчета поляризуемостей атомов и ионов с электронной оболочкой благородного газа, в которой суммируются члены, относящиеся к различным электронным замкнутым оболочкам, характеризующиеся определенными значениями эффективных квантовых чисел. Выражение для рефракции имеет вид:

$$R = \frac{N_A N^6}{64\pi^6 e^6 m^3} \sum_{n=1}^{n^*} \frac{5n^8 + 7n^6}{(Z - \sigma_n)^4} = 0,281 \sum_{n=1}^{n^*} \frac{5n^8 + 7n^6}{(Z - \sigma_n)^4}. \quad (2,47)$$

Здесь σ_n — поправка к значению эффективного заряда ядра, которая может быть найдена из спектров. Однако эта формула дает хорошие результаты только для легких атомов:

Т а б л и ц а 17

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$R_{\text{вычвод}}$	0,506	1,14	1,72	0,72	0,88
$R_{\text{измер}}$	0,513	0,995	4,132	6,25	10,16

Укажем еще на более раннюю работу Борна и Гайзенберга,² посвященную спектроскопическому определению ионных поляризуемостей. Авторы рассматривают поляризующее действие внешнего валентного электрона на остов атома. Электрон создает поле e/r^2 , которое индуцирует в остоле дипольный момент $\alpha e/r^2$, где α — поляризуемость. Этот диполь будет притягивать валентный электрон с силой

$$F(r) = 2\alpha \frac{e^2}{r^5}, \quad (2,48)$$

соответствующей потенциальной энергии

$$U = \int F(r) dr = - \frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{r^4}. \quad (2,49)$$

Величина U рассматривается как возмущающий потенциал, вызывающий смещение энергетических уровней. Тем самым, сравнение

¹ L. Pauling, Proc. Roy. Soc. A. 114, 181 (1927).

² M. Born u. W. Heisenberg, Zs. Phys. 23, 388 (1924).

положения уровней в атоме и в ионе дает возможность определения α . Сопоставим данные для нескольких ионов, полученные различными методами, а именно: а) методом Фаянса, описанным выше, основанным на интерпретации данных, относящихся к растворам солей, б) методом Борна и Гайзенберга, основанным на интерпретации спектроскопических данных, в) по формуле (2,47).

Таблица 18

	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Si ⁺⁺⁺⁺
а	2,50	(1,00)	0,50	0,28	0,17	0,1
б	—	(1,00)	0,49	0,28	0,15	0,10
в	2,65	(1,00)	0,46	0,24	0,14	0,08

Приведем, наконец, квантовомеханическую формулу Кирквуда,¹ полученную при помощи вариационного приближенного метода решения многоэлектронной проблемы. Поляризуемость атома равна

$$\alpha = \frac{4}{9} \frac{|\langle \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 \rangle_{00}|^2}{Z} \text{ атомных единиц; } \quad (2,50)$$

(ξ^2_{00}) и т. д. — матричные элементы координат в нулевом, невозбужденном состоянии атома, Z — общее число электронов в атоме. Атомная единица объема — куб боровского радиуса орбиты электрона в атоме водорода, равного 0,528 Å. Эта формула дает прекрасные результаты для систем, обладающих сферической симметрией.

Во всех упомянутых теоретических работах речь идет о статических значениях поляризуемости, относящихся к $\lambda \rightarrow \infty$. Мы еще вернемся к квантовомеханической теории оптической поляризуемости — рефракции — в следующей главе, в которой будут рассмотрены явления дисперсии — зависимость рефракции от длины волны падающего света.

¹ J. Kirkwood. Phys. Zs. 33, 57 (1932).

ДИСПЕРСИЯ СВЕТА

§ 11. Элементарная классическая теория

До сих пор мы почти не касались зависимости показателя преломления от частоты падающего света. Между тем, хорошо известное наличие такой зависимости представляет собой факт первостепенной важности. Именно в этом вопросе феноменологическая электродинамика Максвелла зашла в тупик; явление дисперсии потребовало для своего объяснения создания детализированной электронной теории. В главе 2 мы установили связь между показателем преломления (рефракцией) и поляризуемостью атома или молекулы. Наличие дисперсии не нарушает этой связи, но из факта зависимости показателя преломления от длины волны следует, что сама поляризуемость является функцией частоты света. Для понимания сущности явлений молекулярной оптики, которые все, так или иначе, связаны с поляризуемостью, необходимо, следовательно, нахождение вида зависимости поляризуемости от частоты света, необходимо построение полной теории поляризуемости с учетом дисперсионной зависимости.

Мы упоминали, что строгая молекулярная теория распространения света в веществе изучает наложение вторичных световых волн, излучаемых молекулами, возбужденными внешней электромагнитной световой волной (стр. 44). Очевидно, что исследование дисперсии в рамках классической волновой теории должно строиться на тех же основаниях. Поэтому мы должны рассмотреть излучение и поглощение света элементарными излучателями. Такими излучателями в электронной теории являются электроны, совершающие гармонические колебания около положения равновесия. Рас-

смотрим свободные колебания таких гармонических осцилляторов. Они описываются уравнением движения

$$m\ddot{r} + kr = 0, \quad (3,1)$$

где m — масса, k — упругая постоянная. Общее решение этого уравнения имеет вид

$$\vec{r} = \vec{a} \cos \omega_0 t + \vec{b} \sin \omega_0 t, \quad (3,2)$$

где

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (3,3)$$

Колеблющийся электрон имеет дипольный момент

$$\vec{p} = e\vec{r} = e\vec{a} \cos \omega_0 t + e\vec{b} \sin \omega_0 t. \quad (3,4)$$

Следовательно

$$\ddot{\vec{p}} = -\omega_0^2 \vec{p}.$$

В электродинамике доказывается,¹ что поле нейтральной системы зарядов на больших от нее расстояниях совпадает в первом приближении (при условии $x_0 \omega/c \ll 1$) с полем диполя, момент которого равен моменту системы. Гармонический осциллятор является источником сферических световых волн, электрическая и магнитная напряженности которых выражаются в волновой зоне (на расстояниях $R \gg x_0$), следующим образом:

$$\vec{E} = \frac{1}{c^2 R^3} [\vec{R} [\vec{R} \ddot{\vec{p}}]] \quad (3,5)$$

$$\vec{H} = -\frac{1}{c^2 R^3} [\vec{R} \dot{\vec{p}}], \quad (3,6)$$

откуда вектор Умова — Пойнтинга

$$\bullet \vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E}\vec{H}] = \frac{c}{4\pi} \frac{1}{c^2 R^6} \vec{R} [\vec{R} \ddot{\vec{p}}]^2, \quad (3,7)$$

¹ Ср. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, Гостехиздат, (1949), §§ 98 и 99.

Расположение векторов \vec{p} , \vec{E} , \vec{H} , \vec{R} и \vec{S} показано на рис. 6. Интенсивность излучения по некоторому направлению \vec{R} , составляющему угол ϑ с направлением колебания осциллятора, выражается величиной

$$|\vec{S}| = \frac{1}{4\pi c^3 R^2} (\ddot{p})^2 \sin^2 \vartheta. \quad (3,8)$$

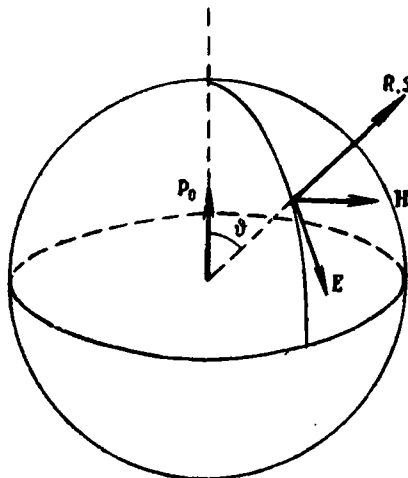


Рис. 6. Излучение колеблющегося диполя.

Графическое представление углового распределения интенсивностей в этом случае мы уже привели на рис. 5 (стр. 45).

Подставляя в (3,8) значение

$$\ddot{p} = -\omega_0^2 p,$$

находим

$$|\vec{S}| = \frac{1}{4\pi c^3 R^2} \omega_0^4 p^2 \sin^2 \vartheta. \quad (3,8a)$$

Общая энергия, излучаемая осциллятором в единицу времени, есть интеграл от $|\vec{S}|$ по сферической поверхности:

$$\frac{dW}{dt} = \int \int |\vec{S}| R^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{2}{3} \frac{\omega_0^4}{c^3} \bar{p}^2. \quad (3,9)$$

Здесь \bar{p}^2 — среднее значение p^2 за данный промежуток времени. В силу соотношений (3,4) — (3,6), имеем

$$\vec{E} = \frac{\omega_0^2}{c^2 R^2} [\vec{R} [p \vec{R}]] = \vec{E}_1 \cos \omega_0 t + \vec{E}_2 \sin \omega_0 t, \quad (3,10)$$

$$\vec{H} = -\frac{\omega_0^3}{c^2 R^3} [p \vec{R}] = \vec{H}_1 \cos \omega_0 t + \vec{H}_2 \sin \omega_0 t. \quad (3,11)$$

Иными словами, сферическая волна, испускаемая гармоническим осциллятором, есть монохроматическая волна с часто-

той ω_0 , той же самой, с которой колеблется осциллятор. Однако, в силу (3,9), осциллятор не может колебаться по закону (3,1), ибо он непрерывно отдает свою энергию в виде излучения и его энергия колебаний, в отсутствии внешней силы, их поддерживающей, непрерывно уменьшается, — колебания затухают.

Для того чтобы удовлетворить закону сохранения энергии, мы должны ввести в уравнение движения добавочную силу — такую, чтобы ее наличие определяло потерю энергии в соответствии с (3,9). Напишем:

$$m\ddot{r} + kr = \vec{K} \quad (3,12)$$

и после умножения на \dot{r}

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{2} \dot{r}^2 + \frac{k}{2} r^2 \right) = \vec{K} \dot{r}.$$

Здесь слева стоит изменение энергии $\frac{dW}{dt}$ — ее уменьшение. Следовательно

$$\overline{\vec{K} \dot{r}} = -\frac{2\omega_0^4}{3c^3} \overline{p^2} = -\frac{2e^2}{3c^3} \overline{\dot{r}^2}.$$

И, так как

$$\frac{d}{dt} (\dot{r} \ddot{r}) \equiv \ddot{r}^2 + \dot{r} \dddot{r},$$

имеем среднее значение $\overline{\vec{K} \dot{r}}$ в интервале от $t=0$ до $t=T$:

$$\overline{\vec{K} \dot{r}} = \frac{2e^2}{3c^3} \overline{\dot{r} \ddot{r}} - \frac{2e^2}{3c^3} \frac{\{(\dot{r} \ddot{r})_{t=T} - (\dot{r} \ddot{r})_{t=0}\}}{T}.$$

При достаточно больших T второе слагаемое можно опустить. Получаем

$$\overline{\vec{K} \dot{r}} = \frac{2e^2}{3c^3} \overline{\dot{r} \ddot{r}}. \quad (3,13)$$

Мы удовлетворим нашим уравнениям в среднем, положив

$$\vec{K} = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{r}. \quad (3,14)$$

и для почти периодических движений

$$\vec{K} = - \frac{2e^3 \omega_0^3}{3c^3} \vec{r}. \quad (3,15)$$

Уравнение движения принимает вид

$$m \ddot{\vec{r}} + m\gamma \dot{\vec{r}} + k\vec{r} = 0, \quad (3,16)$$

где

$$\gamma = \frac{2e^3 \omega_0^3}{3c^3 m}.$$

Благодаря наличию члена $m\gamma \dot{\vec{r}}$, характеризующего „силу трения“, амплитуда колебаний будет затухать. Получаем решение (3,16), аналогичное (3,2), причем

$$\vec{a} = \vec{a}_0 e^{-\gamma/2t}, \quad \vec{b} = \vec{b}_0 e^{-\gamma/2t}.$$

Итак, решение (3,16) имеет вид

$$\vec{r} = e^{-\gamma/2t} (\vec{a}_0 \cos \omega_0 t + \vec{b}_0 \sin \omega_0 t). \quad (3,17)$$

Это решение, как легко видеть, удовлетворяет уравнению (3,12) при малом затухании, т. е. в случае $\gamma \ll \omega_0$. Нетрудно убедиться, что решение (3,17) соответствует потере энергии (3,9). Определив \vec{r} , как $\vec{r} = \vec{A} e^{i\omega_0 t}$, где \vec{A} — комплексный вектор, напомним

$$\vec{p} = e\dot{\vec{r}} = \vec{p}_0 e^{-\gamma/2t} e^{i\omega_0 t} \quad (3,18)$$

и, согласно (3,10), (3,11),

$$\left. \begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_0 e^{-\gamma/2t} e^{i\omega_0 t} \\ \vec{H} &= \vec{H}_0 e^{-\gamma/2t} e^{i\omega_0 t} \end{aligned} \right\} \quad (3,19)$$

$\vec{p}_0, \vec{E}_0, \vec{H}_0$ — комплексные амплитуды.

Волна (3,19) уже не является монохроматической, но характеризуется некоторым распределением интенсивностей

по частотам ω . Чтобы найти это распределение, разложим (3,19) в интеграл Фурье

$$\left. \begin{aligned} \vec{E} &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \\ \vec{E}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \vec{E}_0 \int_0^{\infty} e^{i(\omega_0 - \omega)t} e^{-\gamma/2t} dt. \end{aligned} \right\} \quad (3,20)$$

где

Имеем

$$\vec{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \vec{E}_0 \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) - \gamma/2}$$

и распределение интенсивностей

$$J(\omega) \cong |\vec{E}(\omega)|^2 = J_0 \frac{\gamma}{2\pi(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (3,21)$$

где J_0 — интегральная интенсивность, равная $\int_0^{\infty} J(\omega) d\omega$.

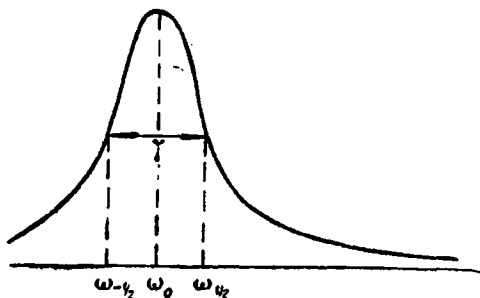


Рис. 7. Контур спектральной линии.

Вид кривой $J(\omega)$ представлен на рис. 7. Кривая $J(\omega)$ имеет максимум при $\omega = \omega_0$ (точнее, максимум слегка сдвинут относительно ω_0 , но сдвигом можно пренебречь, так как $\frac{\gamma}{\omega_0} \ll 1$). Мы можем охарактеризовать ширину линии (полосы)

излучения интервалом значений ω , в котором $J(\omega)$ имеет величину больше половины максимальной $J(\omega_0)$, равной

$$J(\omega_0) = J_0 \frac{2}{\pi\gamma}.$$

Ищем значения ω , при которых

$$J(\omega_{1/2}) = \frac{1}{2} J(\omega_0) = J_0 \frac{1}{\pi\gamma};$$

имеем:

$$\omega_{1/2} = \omega_0 \pm \frac{\gamma}{2}.$$

Следовательно, полуширина спектральной линии, излучаемой затухающим осциллятором, дается значением

$$\Delta\omega = \gamma. \quad (3,22)$$

Уже мы знаем, что затухание вследствие излучения и соответствующее расширение спектральной линии обычно малы по сравнению с затуханием и расширением, вызванными другими причинами: соударениями между излучающими частицами, влиянием электрического поля, явлением Допплера и т. д. Во всех этих случаях попрежнему применимо уравнение (3,16).

Перейдем теперь к нашей непосредственной задаче, к рассмотрению явления дисперсии. Рассмотрим электрон — гармонический осциллятор, находящийся под действием внешней световой волны. Пренебрегая затуханием, мы напишем уравнение движения в виде

$$m\ddot{x} + kx = eE_x, \quad (3,23)$$

где E_x — напряженность поля световой волны, действующей на электрон с зарядом e . Переходя сразу к дипольному моменту, получим:

$$\ddot{p} + \omega_0^2 p = \frac{e^2}{m} \vec{E}. \quad (3,24)$$

Но поле \vec{E} — поле световой волны периодически зависит от времени с частотой падающего света

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}. \quad (3,25)$$

Следовательно, уравнение (3,24) есть уравнение вынужденных колебаний. Ищем его решение в виде

$$\vec{p} = \vec{p}_0 e^{i\omega t}. \quad (3,26)$$

Подставляя в (3,24), имеем:

$$\vec{p}(\omega_0^2 - \omega^2) = \frac{e^2}{m} \vec{E},$$

откуда

$$\vec{p} = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \vec{E} = a \vec{E}, \quad (3,27)$$

т. е. поляризуемость гармонического осциллятора зависит от частоты внешнего поля по дисперсионному закону

$$a = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (3,28)$$

В статическом поле $\omega = 0$ и

$$a = \frac{e^2}{m\omega_0^2} = \frac{e^2}{k}. \quad (3,29)$$

Здесь мы говорим о некотором скалярном осцилляторе, колеблющемся в том же направлении, что и E , и, соответственно, о скалярной поляризуемости a . Очевидно, что подобное рассмотрение применимо и к поведению среднего дипольного момента, индуцированного полем.

В этих рассуждениях мы пренебрегли влиянием магнитного поля. В теории дисперсии оно мало существенно. Но им нельзя пренебрегать в тех случаях, когда мы рассматриваем действие сильного внешнего магнитного поля. В этом случае вместо уравнения (3,23) напомним

$$m\ddot{x} + kx = eE_x + \frac{e}{c} [\dot{r}H]_x. \quad (3,23a)$$

Магнитное поле создает действующую на электрон силу Лорентца. Здесь $\vec{r} = \vec{r}(x, y, z)$. При одинаковых порядках

величины E и H (поле световой волны), магнитная сила много меньше электрической, ибо

$$\left| \frac{\dot{r}}{c} \right| \ll 1.$$

Согласно (3,28), поляризуемость становится бесконечно большой, когда частота внешнего поля совпадает с собственной частотой осциллятора — с той частотой, которую он сам излучает.

По основному закону спектроскопии — закону Кирхгоффа — эта частота есть, тем самым, частота поглощения осциллятора.

Значение $a \rightarrow \infty$ парадоксально и получилось потому, что мы пренебрегли затуханием. Учтем это обстоятельство:

$$\ddot{r} + \gamma \dot{r} + \omega_0^2 r = \frac{e^2}{m} E_0 e^{i\omega t}. \quad (3,30)$$

Попрежнему ищем решение в виде (3,26). Получаем:

$$r = aE = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} E. \quad (3,31)$$

Мы получили комплексное выражение для поляризуемости. Для того чтобы раскрыть его смысл, вернемся к формуле Лорентц — Лоренца (2,18). Подставив в нее полученное выражение для a , имеем:

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 a = \frac{4\pi}{3} N_1 \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (3,32)$$

где \tilde{n} — комплексный показатель преломления. Для газов

$$\tilde{n} = 1 + 2\pi N_1 \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (3,33)$$

Представим комплексный показатель в виде

$$\tilde{n} = n - ik. \quad (3,34)$$

Результирующая плоская волна в среде — преломленная волна — может быть представлена выражением

$$E = E_0 e^{i\omega \left(t - \frac{\tilde{n}R}{c}\right)} = E_0 e^{-\frac{\kappa\omega R}{c}} e^{i\omega \left(t - \frac{nR}{c}\right)}. \quad (3,35)$$

Таким образом, мнимый член в \tilde{n} характеризует затухание проходящей волны по мере прохождения ею пути R . Коэффициент κ называется коэффициентом экстинкции и выражает поглощение света в веществе. Действительно, согласно уравнению (3,35), интенсивность проходящего света должна ослабляться в поглощающей среде по закону

$$J = J_0 e^{-kR}, \quad (3,36)$$

где

$$k = 2 \frac{\kappa\omega}{c}.$$

Вычислим n и κ . Для газов получаем, согласно (3,33),

$$n - i\kappa = 1 + 2\pi N_1 \frac{e^2}{m} \left\{ \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} - i \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right\},$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} n &= 1 + 2\pi N_1 \frac{e^2}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \\ \kappa &= 2\pi N_1 \frac{e^2}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \end{aligned} \right\} \quad (3,37)$$

Ход $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ показан на рис. 8. Мы видим, что ход κ связан с видом линии (полосы) поглощения, полуширина которой $\Delta\omega \Leftarrow \gamma$.

В области, удаленной от собственной частоты поглощения, можно пренебречь значением $\gamma^2 \omega^2$ в знаменателе по сравнению с $(\omega_0^2 - \omega^2)^2$ и, на равных основаниях, пренебречь мнимым членом в выражении поляризуемости. Здесь справедливо выражение для поляризуемости (3,28)

$$a = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

Однако реальная система — атом, молекула обладает не одной, а целым набором собственных частот ω_0 , наблюдаемых в спектре испускания или поглощения. С точки зрения классической электронной теории, мы должны с каждой частотой

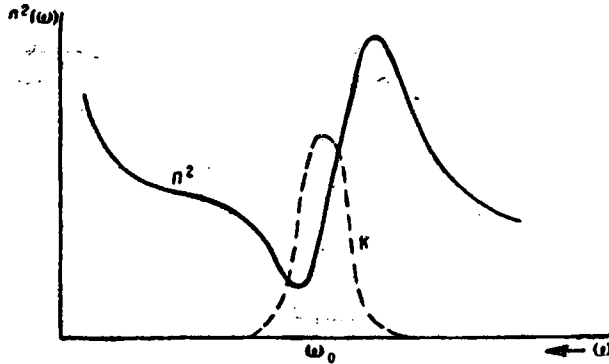


Рис. 8. Кривая дисперсии.

сопоставить некоторый гармонический осциллятор с зарядом и массой e_t , m_t . Обозначим:

$$\frac{e_t^2}{m_t} = f_t \frac{e^2}{m},$$

где e и m — заряд и масса электрона. Поляризуемость всей системы представится выражением

$$a = \frac{e^2}{m} \sum_t \frac{f_t}{\omega_t^2 - \omega^2} = \frac{b}{3}, \quad (3,38)$$

причем сумма всех f_t должна равняться полному числу осцилляторов-электронов в рассматриваемой системе

$$\sum_t f_t = Z. \quad (3,39)$$

Безразмерные величины f_t называются силами осцилляторов. f_t могут, конечно, быть нецелыми числами и, в частности, возможны значения $f_t \ll 1$.

Очевидно, что f_i характеризуют интенсивность линий (полос) испускания и поглощения системы. В самом деле, при учете затухания, согласно (3,33),

$$\tilde{n} = 1 + 2\pi N_1 \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\gamma_i \omega},$$

и для каждой отдельной полосы получаем

$$x_i = 2\pi N_1 \frac{e^2}{m} \frac{f_i \gamma_i \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2}; \quad x_{\omega=\omega_i} = 2\pi N_1 \frac{e^2}{m} \frac{f_i}{\gamma_i \omega_i}.$$

Коэффициент экстинкции x_i и коэффициент поглощения k_i пропорциональны f_i .

Схематически ход дисперсии показателя преломления в случае нескольких полос поглощения представлен на рис. 9.

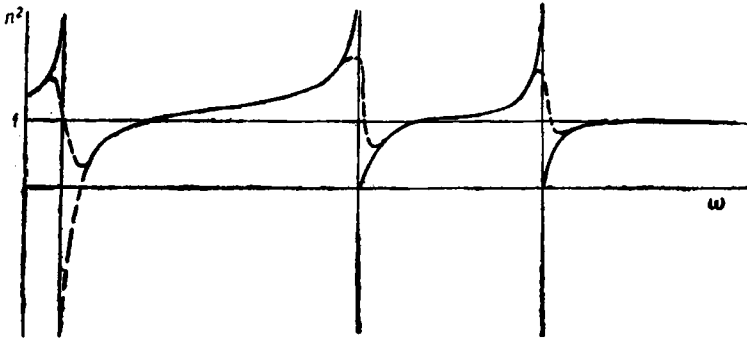


Рис. 9. Кривая дисперсии при наличии нескольких полос поглощения.

Так как измерения показателя преломления (рефракции) обычно производятся в прозрачной, т. е. достаточно удаленной от собственных полос поглощения спектральной области, можно пользоваться формулой, в которой не учитывается затухание. Окончательно получаем:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (3,40)$$

и

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N^A \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}. \quad (3,40a)$$

Мы ограничились в этом параграфе краткими сведениями по классической теории дисперсии, необходимыми нам для дальнейшего изложения.

Наиболее важным и общим результатом классической электронной теории дисперсии является установление тесной связи между дисперсией и поглощением света.

Недостатком классической теории является формальный характер введения сил осцилляторов f_s , характеризующих „степень участия электрона в данном колебании“. Истинный физический смысл этих величин удастся вскрыть только при помощи квантовой механики.

§ 12. О квантовомеханической теории дисперсии

Как мы видели, вся классическая теория дисперсии построена на предположении о квазиупругой связи электрона в атоме или молекуле, связи, характеризуемой коэффициентом k .

Обычный метод рассмотрения взаимодействия вещества со светом состоит в квантовании частиц вещества, но сохранении для электромагнитного поля света классических выражений. Это возможно на основании принципа соответствия. Более последовательная теория излучения, в которой квантуются и поле и вещество, приводит в основном к тем же результатам.¹ Ниже мы рассмотрим, как характеризуется излучение (поглощение) квантовой системы.

При квантовании атома или молекулы мы должны отказаться от классической модели гармонического осциллятора. В действительности электрон находится под действием кулоновских сил, а не квазиупругой силы. Если бы мы имели возможность сохранить модель гармонического осциллятора для электрона, то квантовая механика практически ничего не изменила бы в наших рассуждениях. Докажем это положение.²

Согласно одной из основных теорем квантовой механики, теореме Эренфеста, уравнения классической механики остаются

¹ См. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения. Гостехиздат (1940).

² Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов, т. 5, стр. 306 (1950).

в силе для средних значений импульсов и координат.¹ Покажем, в соответствии с этой теоремой, соотношение между классическим и квантовомеханическим уравнением движения гармонического осциллятора. Уравнение Шредингера имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U(x) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (3,41)$$

В случае свободного гармонического осциллятора

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}. \quad (3,42)$$

Имеем, по теореме Эренфеста,

$$m\ddot{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{\partial U}{\partial x} \psi\psi^* dx = -k \int_{-\infty}^{+\infty} x\psi\psi^* dx = -k\bar{x}, \quad (3,43)$$

т. е. классическое уравнение движения свободного гармонического осциллятора совпадает с квантовомеханическим уравнением для средних величин в данном состоянии ψ . Для осциллятора в поле имеем:

$$U(x) = \frac{kx^2}{2} - eEx \quad (3,44)$$

и

$$m\ddot{x} = -k \int_{-\infty}^{+\infty} x\psi\psi^* dx + eE \int_{-\infty}^{+\infty} \psi\psi^* dx = -k\bar{x} + eE. \quad (3,45)$$

Осциллятор занимает в квантовой механике, как будет видно ниже, в некотором смысле особое положение. Собственные значения энергии для осциллятора выражаются следующим образом:

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2 \dots, \quad (3,46)$$

где

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

¹ Ср. Д. И. Блохинцев, Введение в квантовую механику. ОНТИ (1949), § 32.

величина, тождественная классической частоте колебаний гармонического осциллятора. Квантовомеханическая теория излучения, исходящая из комбинационного принципа, связывающего частоту испускаемой или поглощаемой световой волны с разностью энергий комбинирующих уровней

$$\hbar\omega_{mn} = \mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n, \quad (3,47)$$

выражает интенсивность соответствующей спектральной линии испускания или поглощения через вероятность перехода $m \rightleftharpoons n$. Большой частью в оптике приходится встречаться с квантовомеханическими переходами дипольного характера. Их вероятности определяются матричными элементами электрического дипольного момента

$$\vec{p}_{mn} = \int \psi_m^* \vec{p} \psi_n d\tau = e \int \psi_m^* \vec{r} \psi_n d\tau \quad (3,48)$$

и интенсивность, точнее — величина общей энергии, излучаемой в единицу времени при переходе $m \rightleftharpoons n$, дается уравнением¹

$$\frac{dW}{dt} = \frac{4}{3} \frac{\omega^4}{c^3} |\vec{p}_{mn}|^2. \quad (3,49)$$

Решая волновое уравнение для гармонического осциллятора, мы находим собственные функции ψ_n и, следовательно, приобретаем возможность вычисления матричных элементов (3,48). Расчет показывает, что матричный элемент отличен от нуля только для таких переходов, при которых квантовое число n меняется на ± 1 . Тем самым

$$\begin{aligned} \omega_{mn} = \omega_{n+1, n} &= \frac{1}{\hbar} (\mathcal{E}_{n+1} - \mathcal{E}_n) = \\ &= \frac{\hbar\omega}{\hbar} \left(n + \frac{3}{2} - n - \frac{1}{2} \right) = \omega, \end{aligned} \quad (3,50)$$

т. е. частота, излучаемая (или поглощаемая) гармоническим осциллятором, согласно квантовой механике, совпадает с его классической собственной частотой колебаний. Квантовомеханическое поведение гармонического осциллятора не отличается

¹ Д. И. Блохинцев, Цит. соч.

в этом смысле от классического. Величина, которая в квантовой механике совпадает с классической собственной частотой колебаний осциллятора, не зависит от амплитуды его колебаний. „Квантуется“ именно амплитуда. Что касается выражения энергии осциллятора (3,46), то оно совпадает с классическим при достаточно больших значениях колебательного квантового числа n . Это вытекает из принципа соответствия и может быть легко доказано с помощью элементарного критерия применимости уравнений классической механики, предложенного В. А. Фоком.¹ Согласно этому критерию, классические уравнения применимы, если

$$\frac{m\bar{v}^3}{\hbar\omega} \gg 1, \quad (3,51)$$

где v — скорость, ω — ускорение. Для осциллятора имеем:

$$x = x_0 \cos \omega t$$

и средние значения

$$\overline{x^2} = \overline{v^2} = \frac{1}{2} x_0^2 \omega^2$$

$$\overline{x^3} = \overline{\omega^3} = \frac{1}{2} x_0^2 \omega^4.$$

Следовательно,

$$\frac{m\bar{v}^3}{\hbar\omega} = \frac{m x_0^2 \omega}{2\hbar}$$

и, так как

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{1}{2} m x_0^2 \omega^2,$$

находим:

$$\frac{m\bar{v}^3}{\hbar\omega} = \frac{\bar{\mathcal{E}}}{\hbar\omega}.$$

Подставляя вместо $\bar{\mathcal{E}}$ его квантовомеханическое значение (3,46), находим, что критерий (3,51) в данном случае сводится к

$$n + \frac{1}{2} \gg 1.$$

Указанным свойством совпадения результатов квантовомеханического и классического рассмотрения процессов испускания

¹ В. А. Фок. Ученые Записки ЛГУ, сер. физич. (1937), стр. 1.

и поглощения света обладает только гармонический осциллятор. Его частота „не квантуется“. У других систем, совершающих периодические движения (ротатор), имеет место зависимость частоты от амплитуды и ее квантование. Ясно, что электроны в атомах и молекулах, ответственные за излучение и поглощение световых волн, гармоническими осцилляторами не являются. Набор энергетических уровней для таких электронов не имеет ничего общего с выражением (3,46). Так, в атоме водорода электрон имеет следующие возможные значения энергии:

$$\mathcal{E}_n = -\frac{8\pi^3 m e^4}{n^2 \hbar^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (3,52)$$

и возможные частоты в спектре, согласно общему выражению (3,47):

$$\omega_{n_1, n_2} = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{E}_{n_2} - \mathcal{E}_{n_1}) = \frac{8\pi^3 m e^4}{\hbar^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (3,53)$$

Следовательно, все изложенные соображения о замечательных особенностях гармонического осциллятора не могут объяснить успеха классической теории оптических явлений, основывающейся на этой модели. Объяснение следует искать в более общих и фундаментальных закономерностях, относящихся к любой системе, способной излучать и поглощать световые волны. Формула (3,47) имеет именно такое общее и фундаментальное значение. Что касается выражений (3,48) и (3,49), характеризующих интенсивность излучения, интенсивность спектральной линии, то эти соотношения ограничены случаем излучения электрического диполя. Как мы увидим ниже, именно электрическое дипольное излучение и поглощение обладает наибольшей интенсивностью и именно с ним приходится иметь дело в большинстве оптических явлений. Легко видеть, что формула (3,49) аналогична классическому выражению (3,9) для общей энергии, излучаемой гармонически-колеблющимся электрическим диполем. Формулы (3,49) и (3,9) совпадут если принять

$$\left. \begin{aligned} \omega_0 &= \omega_{mn} \\ \text{и} \quad (\rho^0)_{\text{классич}} &= 2|\vec{p}_{mn}|^2 \end{aligned} \right\} \quad (3,54)$$

Множитель 2 возникает вследствие возможности двух независимых направлений поляризации излучения квантовомеханической системы, перпендикулярных к лучу. Таким образом, имеется прямое соответствие между излучением, относящимся к переходу $m \rightarrow n$, и излучением некоторого осциллятора, характеризуемого условиями (3,54).

В самом деле, если мы представим матричный элемент (3,48) в форме, явно зависящей от времени, мы убедимся в сказанном непосредственно.

Имеем:

$$\begin{aligned}\psi_m^* &= \psi_{m0}^* e^{i \frac{\mathcal{E}_m}{\hbar} t} \\ \psi_n &= \psi_{n0} e^{-i \frac{\mathcal{E}_n}{\hbar} t},\end{aligned}$$

откуда

$$p_{mn}(t) = e^{i \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n}{\hbar} t} \int \psi_{m0}^* p \psi_{n0} d\tau = p_{mno} e^{i \omega_{mn} t}, \quad (3,55)$$

то есть, выражение, аналогичное

$$p = p_0 e^{i \omega_0 t}.$$

Отсюда вытекает, что мы можем, при характеристике оптических свойств атома или молекулы (ограничиваясь рассмотрением дипольных переходов) следующим образом сопоставить классические и квантовомеханические выражения.

Классическому осциллятору с частотой ω_0 и силой осциллятора f , определяющей интенсивность линии в спектре, соответствует матрица частот $\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n)$

$$\begin{vmatrix} 0 & \omega_{12} & \dots & \omega_{1n} & \dots \\ \omega_{21} & 0 & \dots & \omega_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_{m1} & \omega_{m2} & \dots & \omega_{mn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (3,56)$$

и матрица „амплитуд“ электрического момента

$$\begin{pmatrix} p_{110} & p_{120} & \cdots & p_{1n0} & \cdots \\ p_{210} & p_{220} & \cdots & p_{2n0} & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ p_{m10} & p_{m20} & \cdots & p_{mn0} & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \quad (3,57)$$

Диагональные элементы матрицы $p_{mn}(t)$ не зависят от времени, так как, по определению, $\omega_{nn} = 0$. При этом интенсивности („силы осцилляторов“) выражаются через элементы матрицы (3,57) следующим образом:¹

$$f_{nk} = \frac{2m |p_{nk}|^2 \omega_{kn}}{3e^2 \hbar}. \quad (3,58)$$

Различие в точках зрения проявляется в частном случае одноэлектронной системы (орбитальная модель атома водорода) в том, что, согласно классической теории, в такой системе имеется один электрон с $f = 1$ и определенной частотой ω_0 , следовательно, поляризуемость может быть выражена одночленной дисперсионной формулой, а согласно квантовой механике, уже в такой системе мы имеем целый набор осцилляторов, характеризующий матрицами (3,56) и (3,57), и, следовательно, дисперсионная формула должна, по аналогии с классической формулой (3,38), выражаться суммой. В общем случае

$$a = \frac{e^2}{m} \sum_n \sum_k w_n \frac{f_{nk}}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}. \quad (3,59)$$

Здесь w_n — вероятность того, что система находится в состоянии с энергией \mathcal{E}_n . Можем принять по Больцману

$$w_n = e^{-\frac{\mathcal{E}_n}{kT}}.$$

Так как энергия возбуждения электронов, как правило, значительно больше kT , мы можем практически отвлечься от электронно-возбужденных состояний и, отсчитывая энергию

¹ Ср. Д. И. Блохинцев, Цит. соч., § 90.

от основного уровня с $n=0$, положить $\omega_0 = 1$. Следовательно,

$$a = \frac{e^2}{\pi} \sum_k \frac{f_{0k}}{\omega_{0k}^2 - \omega^2}. \quad (3,59a)$$

Существенно новым результатом квантовомеханического рассмотрения по сравнению с классической теорией является объяснение отрицательной дисперсии. В классической теории все величины $f_i > 0$. В квантовой теории такого ограничения

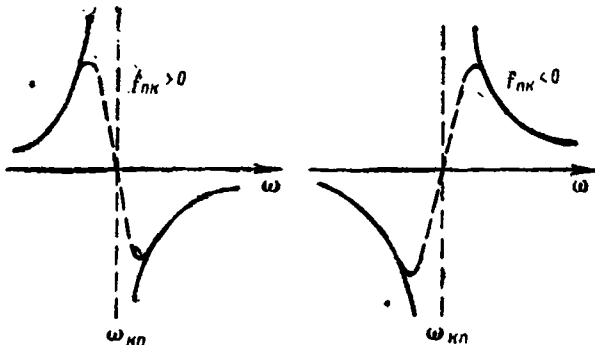


Рис. 10. Положительная и отрицательная дисперсия.

нет. Если мы имеем дело с электронно-возбужденным состоянием с энергией \mathcal{E}_n , то некоторые из f_{nk} могут быть отрицательны, а именно те, для которых $\omega_{kn} < 0$ [$\mathcal{E}_k < \mathcal{E}_n$, ср. формулу (3,58)]. При этом ход дисперсии может стать обратным обычному (рис. 10). Явление отрицательной дисперсии действительно удается наблюдать при определенных условиях. В молекулярной оптике с ним, впрочем, фактически не приходится встречаться.

Теоретическое вычисление f_{nk} требует знания волновых функций ψ_n , ψ_k системы. В случае молекул, мы практически бессильны в настоящее время проводить расчеты такого рода. Величины f_{nk} определяются из опыта (ср. § 14), который может, как мы показали, с полным правом быть истолкован при помощи классических соображений.

Как показывает квантовая механика, величины f_{nk} удовлетворяют условию суммы, которое может рассматриваться, как

аналогичное (3,39). Квантовая механика показывает, что для каждого электрона, находящегося в состоянии, характеризуемом квантовым числом n , имеет место условие

$$\sum_k f_{nk} = 1. \quad (3,60)$$

Суммирование распространяется по всем k — большим и меньшим n . В случае системы, содержащей Z электронов, имеем:

$$\sum_{\text{по всем электронам}} \left(\sum_k f_{kn} \right) = Z. \quad (3,60a)$$

Здесь суммирование распространяется по всем электронам, участвующим в процессе. Формула (3,60a) аналогична (3,39).

Таким образом, мы ознакомились с некоторыми обстоятельствами, имеющими фундаментальное значение для всего учения о взаимодействии вещества со светом, для всей молекулярной оптики. А именно, сопоставление данных классической и квантовомеханической теории дисперсии показывает, что решая проблемы, связанные с электрическим дипольным излучением и поглощением света, мы вправе пользоваться простой классической моделью гармонического осциллятора. Численные значения фигурирующих в наших формулах величин — частот и сил осцилляторов — могут быть найдены теоретически только в квантовой механике, поскольку атом или молекула являются микрообъектами, недоступными рассмотрению в рамках классической теории. Однако, как мы уже указывали, ввиду практической невозможности решения волнового уравнения для многоэлектронной системы (за исключением систем, обладающих сферической симметрией — атомов, для которых разработан хороший приближенный метод Фока — Хартри), приходится пользоваться опытными значениями частот и интенсивностей, причем можно трактовать их классически. Следовательно, теория явлений, так или иначе связанных с излучением и поглощением — с дисперсией света в веществе, может разрабатываться в настоящее время как классическая полуэмпирическая теория, в основу которой положена модель гармонического осциллятора.

§ 13. Вывод квантовомеханического выражения поляризуемости

Рассмотрим теперь более строго поведение молекулы — многоэлектронной системы в электрическом поле световой волны. Исходя из принципа соответствия, будем трактовать молекулу как квантовомеханическую систему, но рассматривать электромагнитное поле волны с точки зрения классической теории.

В отсутствии поля молекула характеризуется собственными функциями — решениями волнового уравнения Шредингера для многоэлектронной задачи

$$\Psi_n^0 = \psi_n^0 e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (3,61)$$

Невозбужденное квантовое состояние молекулы соответствует $n=0, \Psi_0^0$. Будем учитывать возмущающее действие электромагнитного поля. В отсутствии поля система описывалась уравнением

$$H_0 \Psi^0 = i \hbar \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} \quad (3,62)$$

с решениями (3,61). H_0 — гамильтониан невозмущенной системы. Возмущенная система представляется уравнением

$$H \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (3,63)$$

где

$$H = H_0 + H'. \quad (3,64)$$

H' — энергия возмущения. Обычный метод решения уравнения (3,63) в теории возмущений квантовой механики состоит в следующем. Решения $\Psi(q, t)$ разлагаются в ряд по всем невозмущенным собственным функциям, причем коэффициенты этого разложения зависят от времени:

$$\Psi(q, t) = \sum_n c_n(t) \Psi_n^0(q, t). \quad (3,65)$$

Подставляем (3,65) в (3,63), с учетом (3,62) и (3,64). Получаем:

$$\sum_n c_n H_0 \Psi_n^0 + \sum_n c_n H' \Psi_n^0 = i \hbar \sum_n \frac{\partial c_n}{\partial t} \Psi_n^0 + i \hbar \sum_n c_n \frac{\partial \Psi_n^0}{\partial t} \quad (3,66)$$

и, в силу (3,62), первая сумма в левой и вторая сумма в правой части — сокращаются. Итак,

$$\sum_n c_n H' \Psi_n^0 = i \hbar \sum_n \frac{\partial c_n}{\partial t} \Psi_n^0.$$

Умножив обе стороны уравнения на Ψ_m^{0*} и проинтегрировав по всему координатному пространству, мы находим вследствие ортогональности и нормированности функций Ψ_n^0

$$\sum_n c_n \int \Psi_m^{0*} H' \Psi_n^0 d\tau = i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \int \Psi_m^{0*} \Psi_n^0 d\tau = i\hbar \frac{dc_m}{dt}$$

или

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n \int \Psi_m^{0*} H' \Psi_n^0 d\tau. \quad (3,67)$$

Надо найти выражение H' для электромагнитного поля световой волны. Вводя вектор-потенциал \vec{A} , имеем (ср. § 2):

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A}, \quad \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \text{div } \vec{A} = 0. \quad (3,68)$$

Сила, действующая на электрон — сила Лоренца

$$\vec{F} = e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{v}, \vec{H}] \right) = \frac{e}{c} \left(-\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + [\vec{v}, \text{rot } \vec{A}] \right) \quad (3,69)$$

и уравнения движения

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{c} \left\{ \frac{dy}{dt} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} - \frac{\partial A_y}{\partial y} \right) + \frac{dz}{dt} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} - \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) \right\} \text{ и т. д.} \quad (3,70)$$

или в лагранжевой форме¹

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i} \quad (q_i = x, y, z), \quad (3,71)$$

где

$$L = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{e}{c} (\dot{x} A_x + \dot{y} A_y + \dot{z} A_z). \quad (3,72)$$

В самом деле, учитывая, что

$$\dot{A}_x = \frac{\partial A_x}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial A_x}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial A_x}{\partial z} \dot{z},$$

мы из уравнений (3,70) и (3,71) находим (3,72).

¹ Ср. Л. Ландау и Пятигорский, Механика. Гостехиздат, 1940.

Следовательно, обобщенный импульс имеет составляющие

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} + \frac{e}{c} A_x \text{ и т. д.} \quad (3,73)$$

и функция Гамильтона

$$H = p_x \dot{x} + p_y \dot{y} + p_z \dot{z} - L = \frac{1}{2m} \left\{ \left(p_x - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \dots \right\}. \quad (3,74)$$

Теперь мы можем без труда перейти к волновому уравнению. Для этого, как известно, надо в уравнение (3,63) подставить оператор H , полученный из (3,74) заменой импульсов операторами

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}.$$

Имеем:

$$\begin{aligned} H\Psi &= \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right)^2 \Psi + \dots = \frac{1}{2m} \left\{ -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \right. \\ &\quad \left. + i\hbar \frac{e}{c} \frac{\partial}{\partial x} (A_x \Psi) + i\hbar \frac{e}{c} A_x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{e^2}{c^2} A_x^2 \Psi \right\} + \dots = \\ &= \frac{1}{2m} \left\{ -\hbar^2 \Delta + i\hbar \frac{e}{c} \nabla \vec{A} + 2i\hbar \frac{e}{c} \vec{A} \nabla + \frac{e^2}{c^2} A^2 \right\} \Psi. \end{aligned} \quad (3,75)$$

Так как $\nabla \vec{A} = 0$, то, пренебрегая малым членом $\frac{e^2}{c^2} A^2$, имеем

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar e}{mc} \vec{A} \nabla. \quad (3,76)$$

Первый член — оператор кинетической энергии, второй — оператор возмущения H' . В операторе H для реальной многоэлектронной системы фигурирует еще и член потенциальной энергии взаимодействия электронов и ядер. Итак, для системы частиц получаем:

$$H' = \frac{i\hbar e}{c} \sum \frac{1}{m_j} \vec{A}_j \nabla_j = -\frac{e}{c} \sum \frac{1}{m_j} \vec{A}_j \vec{p}_j. \quad (3,77)$$

j — номер частицы.

Добавляя к H внутреннюю потенциальную энергию системы U , мы получим полное волновое уравнение задачи

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{m_j} \Delta_j - \frac{e}{c} \sum_j \frac{1}{m_j} \vec{A}_j \vec{p}_j + U \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (3,78)$$

Ищем теперь возмущенную собственную функцию. Пренебрегая различием фаз световой волны в разных точках системы (считаем размеры молекулы исчезающе малыми по сравнению с длиной волны),

можем считать все \vec{A}_j одинаковыми. Имеем следующее выражение для матричного элемента H' — интеграла, фигурирующего в (3,67):

$$\int \Psi_m^{0*} H' \Psi_n^0 d\tau = -\frac{e}{c} \int \Psi_m^{0*} \cdot \sum_j \frac{1}{m_j} \vec{p}_j \cdot \Psi_n^0 d\tau \cdot \vec{A}. \quad (3,79)$$

И, так как

$$\begin{aligned} \int \Psi_m^{0*} \vec{p}_j \Psi_n^0 d\tau &= m_j \frac{d}{dt} \int \Psi_m^{0*} \vec{q}_j \Psi_n^0 d\tau = \\ &= \frac{i(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n)}{\hbar} m_j \int \Psi_m^{0*} \vec{q}_j \Psi_n^0 d\tau \cdot e^{i \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n}{\hbar} t}, \end{aligned} \quad (3,79a)$$

получаем, учитывая, что $\sum_j e \vec{q}_j = \vec{\mu}$ — электрическому дипольному моменту,

$$\int \Psi_m^{0*} H' \Psi_n^0 d\tau = -\frac{i(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n)}{c\hbar} \vec{A} \int \Psi_m^{0*} \vec{\mu} \Psi_n^0 d\tau \cdot e^{i \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n}{\hbar} t}. \quad (3,80)$$

Вектор-потенциал поля световой волны периодически зависит от времени:

$$\vec{A} = \vec{A}^0 \cos \omega t = \vec{A}^0 \cos \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t = \frac{1}{2} \vec{A}^0 \left(e^{i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t} + e^{-i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t} \right). \quad (3,81)$$

Подставляя (3,80) и (3,81) в уравнение (3,67) и считая, что система первоначально находилась в состоянии $c_m = 1$, $c_m \neq n = 0$, для достаточно малых интервалов времени имеем:

$$\begin{aligned} \frac{dc_m}{dt} &= \frac{i}{2\hbar} \cdot \frac{i(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n)}{c\hbar} (\vec{\mu})_{mn} \vec{A}^0 \left(e^{i \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n + \mathcal{E}}{\hbar} t} + \right. \\ &\quad \left. + e^{i \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n - \mathcal{E}}{\hbar} t} \right), \end{aligned} \quad (3,82)$$

откуда

$$c_m = \frac{1}{2} \frac{i(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n)}{c\hbar} (\vec{\mu})_{mn} \vec{A}^0 \left\{ \frac{e^{i \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n + \mathcal{E}}{\hbar} t}}{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n + \mathcal{E}} + \frac{e^{i \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n - \mathcal{E}}{\hbar} t}}{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n - \mathcal{E}} \right\}. \quad (3,83)$$

Таким образом, мы нашли коэффициенты в разложении (3,65) и, тем самым, возмущенные волновые функции. Для вычисления поляризуемости нужно выразить электрический дипольный момент системы в поле, равный вещественной части матричного элемента

дипольного момента, вычисленного с помощью возмущенных функций (3,65):

$$\vec{\mu} = \text{Re} \int \Psi_0^* \vec{\mu} \Psi_0 d\tau = \vec{\mu}_0 + 2\text{Re} \sum_n c_n \int \psi_0^{0*} \vec{\mu} \psi_n^0 d\tau \cdot e^{-i \frac{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0}{\hbar} t}, \quad (3,84)$$

где $\vec{\mu}_0$ — постоянный дипольный момент системы в отсутствии поля. Нам интересуют только индуцированный дипольный момент системы в ее основном невозбужденном состоянии. Подставляя (3,83) (при этом производим замену $m \rightarrow n, n \rightarrow 0$) в (3,84), находим:

$$\vec{\mu}' = \text{Re} \sum_n \frac{i(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0)}{c\hbar} \vec{\mu}_{0n} (\vec{\mu}_{n0} \vec{A}^0) \times \left\{ \frac{e^{i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t}}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}} + \frac{e^{-i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t}}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}} \right\}. \quad (3,85)$$

Временной фактор имеет вид

$$\begin{aligned} & \frac{e^{i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t}}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}} + \frac{e^{-i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t}}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}} = \\ & = \frac{(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0)(e^{i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t} + e^{-i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t}) - \mathcal{E}(e^{i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t} - e^{-i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t})}{(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0)^2 - \mathcal{E}^2}. \end{aligned}$$

Подставляя

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\frac{i\mathcal{E}}{2c\hbar} (e^{i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t} - e^{-i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t}) \vec{A}^0 \\ \dot{\vec{E}} &= \frac{\mathcal{E}^2}{2c\hbar^2} (e^{i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t} + e^{-i \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t}) \vec{A}^0. \end{aligned}$$

получаем:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}' &= 2 \text{Re} \left\{ \sum_n \frac{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0}{(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0)^2 - \mathcal{E}^2} \vec{\mu}_{0n} (\vec{\mu}_{n0} \vec{E}) + \right. \\ & \left. + \sum_n \frac{i\hbar (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0)^2}{\{(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0)^2 - \mathcal{E}^2\} \mathcal{E}^2} \vec{\mu}_{0n} (\vec{\mu}_{n0} \dot{\vec{E}}) \right\}. \quad (3,86) \end{aligned}$$

Второй член в (3,86) чисто мнимый, так как

$$\vec{\mu}_{0n} \vec{\mu}_{n0} \equiv |\vec{\mu}_{0n}|^2$$

и, следовательно, его вещественная часть равна нулю. Переходя от энергий к частотам, получаем:

$$\vec{\mu}' = 2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{\hbar} \sum_n \frac{\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \vec{\mu}_{0n} (\vec{\mu}_{n0} \vec{E}) \right\}. \quad (3.87)$$

Для рассмотрения свойств изотропной среды нужно усреднить (3.87) по всем направлениям молекулы относительно поля \vec{E} . Мы усредняем величины типа

$$\vec{\mu} (\vec{\mu} \vec{E}) = \vec{\mu} \mu E \cos \vartheta,$$

причем нас интересует слагающая в направлении поля, равная

$$\mu \mu E \cos^2 \vartheta.$$

Среднее значение этой величины равно

$$\frac{1}{3} \mu \mu E, \quad \text{т. е.} \quad \overline{\vec{\mu} (\vec{\mu} \vec{E})} = \frac{1}{3} \vec{\mu} (\vec{\mu} \vec{E})$$

и мы получаем среднюю поляризуемость

$$a = \frac{\vec{\mu}'}{\vec{E}} = \frac{2}{3\hbar} \sum_n \frac{\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} |\mu_{0n}|^2, \quad (3.88)$$

т. е. формулу (3,59а), в которой

$$f_{0n} = \frac{2m |\mu_{0n}|^2 \omega_{n0}}{3e^2 \hbar}. \quad (3.58)$$

Очевидно, что этот вывод лишен недостатков вывода, приведенного в предыдущем параграфе.

При учете разности фаз световой волны в разных точках молекулы мы введем магнитный дипольный член и специфические члены, учет которых необходим в теории оптической активности (ср. гл. 11).

§ 14. Дисперсия и рефракция

Рассмотрим опытные данные, характеризующие ход дисперсии в некоторых чистых веществах.

Наблюдаемый ход дисперсии принято выражать эмпирическими формулами, в которых обычно удается ограничиться

небольшим числом членов. Имеем, согласно (3,40), в случае газа

$$n \cong 1 + 2\pi N_1 \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (3,89)$$

или, одночленную формулу

$$n \cong 1 + 2\pi N_1 \frac{e^2}{m} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (3,89a)$$

Одночленной формулой можно пользоваться в тех случаях, когда все полосы поглощения, кроме ближайшей, обладающей частотой ω_0 , либо лежат в далекой области $\omega_i \gg \omega$, либо обладают малыми силами осцилляторов f_i .

Сравним результаты расчета хода дисперсии света в аргоне, полученные с помощью одночленной формулы

$$n - 1 = \frac{4 \cdot 9981 \cdot 10^{27}}{17953 \cdot 10^{27} - \omega^2} \quad (3,90)$$

($\lambda_0 = 708,0 \text{ \AA}$ и $f = 4,58$)

с результатами расчета по двучленной формуле

$$n - 1 = \frac{0,02715 \cdot 10^{27}}{8499,6 \cdot 10^{27} - \omega^2} + \frac{5,0131 \cdot 10^{27}}{18215 \cdot 10^{27} - \omega^2} \quad (3,91)$$

($\lambda_1 = 1029 \text{ \AA}$, $f_1 = 0,025$; $\lambda_2 = 702,9 \text{ \AA}$, $f_2 = 4,59$) и с опытными значениями. Имеем (табл. 19):

Таблица 19

$(n - 1) \cdot 10^6$

$\lambda \text{ \AA}$	Опыт	Формула (3,90)	Формула (3,91)
2441	303,78	303,97	303,97
2618	300,38	300,37	300,37
2824	297,14		297,17
3349	291,62	291,43	291,41
4651	284,99		285,01
5153	283,67		283,77
5700	282,55	282,77	282,77

В области, удаленной от собственных полос поглощения аргона, обе формулы дают удовлетворительный результат. При этом ясно,

что указанные в скобках значения λ и f являются средними, эффективными значениями, не выражающими действительных частот и интенсивностей в спектре аргона; число реальных линий с частотами ω_i и силами осциллятора f_i , долженствующих фигурировать в дисперсионной формуле, конечно, значительно больше двух.

Приведем еще данные для молекулярного водорода. Эмпирическая двучленная формула

$$n - 1 = \frac{0,75379 \cdot 10^{27}}{16681,3 \cdot 10^{27} - \nu^2} + \frac{0,919974 \cdot 10^{27}}{10130,5 \cdot 10^{27} - \nu^2} \quad (3,92)$$

соответствует $\lambda_1 = 734,5 \text{ \AA}$, $f_1 = 0,69$; $\lambda_2 = 942,6 \text{ \AA}$, $f_2 = 0,84$.
Имеем (табл. 20):

ТАБЛИЦА 20

 $(n - 1) \cdot 10^6$

$\lambda \text{ \AA}$	Опыт	Расчет	$\lambda \text{ \AA}$	Опыт	Расчет
1854	1759,96	1760,29	3342	1461,33	1461,39
1935	1718,24	1718,18	4078	1426,32	1426,37
2302	1594,18	1593,93	5468	1396,50	1396,20
2535	1546,90	1547,01	∞	—	1360,00
2894	1498,59	1498,83			

Последнее значение соответствует бесконечно большой длине волны (нулевой частоте), т. е. статическому электрическому полю. Это значение может быть найдено путем экстраполяции опытных данных, с помощью эмпирической дисперсионной формулы, в которую подставляется $\nu = 0$. Очевидно, что для неполярных веществ должно ожидать близкого соответствия между квадратом показателя преломления при $\lambda \rightarrow \infty$ и диэлектрической постоянной:

$$n_{\lambda \rightarrow \infty}^2 \cong \epsilon. \quad (3,93)$$

Ниже мы познакомимся с обстоятельствами, ограничивающими строгость этого соотношения.

Расчет по приведенной формуле для водорода дает

$$n_{\infty}^2 = 1,00027,$$

а опытное значение диэлектрической постоянной

$$\epsilon = 1,000265.$$

Следовательно, в случае H_2 формула (3,93) выполняется достаточно строго.

Экстраполируя значение рефракции к бесконечно большим длинам волн, мы находим среднюю статическую поляризуемость. Имеем для оптической поляризуемости формулу

$$a = \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (3,94)$$

и, положив $\omega = 0$, получаем среднюю статическую поляризуемость

$$a^0 = \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2}. \quad (3,95)$$

Величины a и a^0 тем ближе друг к другу, чем дальше лежит полоса поглощения ω_i от той области спектра, в которой мы проводим измерения. Рассмотрим пример. Допустим, что длина волны падающего света $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, а собственная полоса поглощения лежит при $\lambda_0 = 1000 \text{ \AA}$. Тогда величина

$$\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \frac{\lambda_0^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \cdot 1,04 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2$$

всего на 4% отличается от величины

$$\frac{1}{\omega_0^2} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \lambda_0^2 = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \cdot 1,00 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2.$$

Напротив, если полоса поглощения лежит в области, близкой к области измерения, различие между оптической и статической поляризуемостью значительно. Допустим, что попрежнему $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, но $\lambda_0 = 4000 \text{ \AA}$. Имеем:

$$\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \cdot 44,4 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2; \quad \frac{1}{\omega_0^2} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} \cdot 16 \cdot 10^6 \text{ \AA}^2.$$

Расхождение в этом случае приближается к 300%.

Из приведенного примера следует, что для веществ, обладающих только полосами поглощения, расположенными в далекой ультрафиолетовой области спектра, практически допустимо отождествление статической оптической поляризуемости с оптической в видимом спектре. Здесь, следовательно,

$$n^2 \cong \epsilon. \quad (3,96)$$

Такого рода спектрами обладают вещества аддитивного характера, в частности, предельные углеводороды.

Заметные расхождения не только между n^2 и ϵ , но и n_∞^2 и ϵ у CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , а также тот факт, что в действительности почти всегда

$$n_\infty^2 < \epsilon,$$

связаны с наличием атомной рефракции (см. ниже).

Для веществ, обладающих полосами поглощения в близкой ультрафиолетовой и, тем более, видимой области, отождествление статической и оптической поляризуемости невозможно. В этих случаях мы непосредственно сталкиваемся с аномальной дисперсией и делаем существенную ошибку, пользуясь формулой (3,69), выведенной без учета затухания. Приближение к собственной полосе поглощения в области аномальной дисперсии резко повышает поляризуемость (показатель преломления) вещества.

Мы уже видели (§ 8), что определенные комбинации самих по себе аддитивных элементов молекулы, например двойных и единичных C—C-связей, приводят к нарушению аддитивности рефракции, к экзальтации. Очевидно, что само значение экзальтации должно зависеть от длины волны света. Поэтому всегда остается неясным без детального исследования, определяется ли аномальное повышение рефракции — экзальтация — действительным следствием специфической структуры молекулы или мы просто попадаем, измеряя рефракцию, в область длин волн, близкую к собственным полосам поглощения — в область аномальной дисперсии. Очевидно, что возможны такие случаи, когда статическая поляризуемость при $\omega = 0$ аддитивна, но при измерении рефракции мы встречаемся с кажущейся экзальтацией, определяемой резонансным знаменателем дисперсионной формулы — близостью ω_0 и ω . Рассмотрим случай паранитроанилина



Измерение рефракции при $\lambda = 4358\text{Å}$ (синяя линия ртутного спектра) дает весьма высокое значение экзальтации, равное $14,85 \text{ см}^3$. Однако это значение быстро уменьшается

с увеличением длины волны света. По данным В. Г. Васильева имеем (табл. 21):

$\lambda \text{ \AA}$	4358	5460	5790	6707	∞
ΔR	14,85	7,01	6,40	5,23	2,7

Таблица 21

Очевидно, что освещая п-нитроанилин светом с $\lambda = 4358$, мы попадаем в область, близкую к аномальной дисперсии. В самом деле, п-нитроанилин имеет полосу поглощения с $\lambda = 3200-4050 \text{ \AA}$ (в зависимости от растворителя). Истинный физический смысл имеет экзальтация статическая — экстраполированная к нулевой частоте световой волны. Эти обстоятельства всегда следует иметь в виду при оптической характеристике вещества.

С другой стороны, статическая экзальтация также определяется особенностями спектра вещества. Допустим, что статическая рефракция аддитивного соединения (например, 1,5-гексадиена, ср. стр. 64) характеризуется выражением

$$R^{\circ} = \sum_i \frac{L_i}{\omega_i^2}. \quad (3,97)$$

Рефракцию изомерного первого, но неаддитивного соединения (2,4-гексадиена или 1,4-диметилбутадиена) представим выражением

$$R^{\circ} + \Delta R^{\circ} = \sum_i \frac{L'_i}{\omega_i'^2}. \quad (3,98)$$

Очевидно, что

$$\Delta R^{\circ} = \sum_i \frac{L'_i}{\omega_i'^2} - \sum_i \frac{L_i}{\omega_i^2}. \quad (3,98a)$$

Иными словами, положительная экзальтация имеет место при сдвиге собственных полос поглощения в область меньших частот или при увеличении их интенсивностей. Действительно, экзальтацией обладают именно те соединения, которые имеют полосы поглощения в близкой ультрафиолетовой или даже в видимой области.

Из всего изложенного очевидно, что подлинное физическое содержание аддитивности или неаддитивности рефракции

может быть установлено лишь на основе спектроскопических данных. Мы видели, что поляризуемость молекулы есть специфическое проявление ее спектра — она непосредственно определяется совокупностью энергетических уровней и вероятностями переходов между ними. Вопросу связи между спектром молекулы и ее оптическими свойствами посвящена заключительная глава этой книги. Здесь мы ограничимся предварительными замечаниями.

Все органические соединения обладают полосами поглощения, лежащими в далекой ультрафиолетовой шумановской области спектра. Эта область простирается от 1800 Å в сторону меньших длин волн. Если других полос поглощения нет (например, насыщенные углеводороды), то рефракция аддитивна. Пример, разобранный на стр. 107, показывает, что в этом случае рефракция в видимой области мало отличается от статической — область аномальной дисперсии далека.

Неаддитивные соединения — это соединения, содержащие так называемые хромофорные группы: сопряженные связи, ароматические кольца, группы $>C=O$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-NO_2$ и т. д.

Наличие этих групп определяет цветность органических соединений — сдвиг полос поглощения в длинноволновую область. Тем самым, хромофорные группы определяют наличие экзальтации рефракций у соответствующих соединений.

В практическом и принципиальном отношении весьма важен вопрос о влиянии межмолекулярного взаимодействия на рефракцию и дисперсию вещества. Мы уже видели, что в общем это влияние на рефракцию незначительно, однако в случае сильно ассоциированных веществ проявление межмолекулярных сил может стать очень заметным. Тем более оно значительно в случае образования молекулярных соединений, часто сопровождающегося появлением полос поглощения в видимой области (галохромия). Очевидно, что подойти к проблеме влияния межмолекулярного взаимодействия на рефракцию и дисперсию можно с разных сторон. Во-первых, существенно прямое влияние межмолекулярных сил на спектр и, тем самым, на поляризуемость. Во-вторых, не следует забывать, что в выражении для рефракции фигурирует средняя поляризуемость, получаемая из усреднения по всем равно-

вероятным ориентациям молекулярного хаоса. Однако взаимная ориентация молекул, вызванная межмолекулярными силами, может привести к изменению статистики и, следовательно, к изменению значения α . Об этом мы будем говорить в главах 5 и 7 при изложении работы А. И. Ансельма, посвященной рассеянию света в жидкостях и электрооптическим свойствам жидкостей.

Перейдем теперь к некоторым аналитическим применениям дисперсионной формулы. Очевидно, что дисперсия является не менее важным аналитическим признаком для вещества, чем рефракция. Можно характеризовать вещество величиной молекулярной дисперсии — разности молекулярных рефракций для определенных длин волн

$$D_{12} = R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2} = \frac{M}{\rho} \left\{ \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 1} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 1} \right\}. \quad (3,99)$$

Соответствующие данные приведены в табл. 7 (стр. 60). Величины типа D_{12} также должны обладать аддитивностью в тех случаях, когда имеет место аддитивность рефракций. В самом деле, если бы это было не так, аддитивность рефракций для определенной длины волны могла бы соблюдаться только случайно. Имеем, следовательно,

$$D_{12} = \sum_i (D_{12})_i. \quad (3,100)$$

В ряде случаев сопоставление наряду с молекулярными рефракциями также и молекулярных дисперсий позволяет повысить точность структурного анализа вещества.

Наличие дисперсионной зависимости позволяет, исходя из аддитивности молекулярных рефракций, анализировать многокомпонентные смеси. Рассмотрим случай трехкомпонентной смеси.¹ Имеем уравнения:

$$\left. \begin{aligned} c_1 + c_2 + c_3 &= 1 \\ R_1 c_1 + R_2 c_2 + R_3 c_3 &= R \\ R'_1 c_1 + R'_2 c_2 + R'_3 c_3 &= R' \end{aligned} \right\} \quad (3,101)$$

c_1, c_2, c_3 — молярные доли трех компонент.

¹ И. В. Обреимов, цит. соч.

Здесь величины R_1, R_2, R_3, R относятся к длине волны λ_1 , а R'_1, R'_2, R'_3, R' — к λ_2 . Второе и третье уравнения эквивалентны:

$$D_{12} = R' - R = c_1(R'_1 - R_1) + c_2(R'_2 - R_2) + c_3(R'_3 - R_3) = \sum_i c_i D_{12i}. \quad (3,102)$$

Последнее уравнение выражает аддитивность молекулярной дисперсии в смесях.

Решения системы уравнений (3,101) имеют вид:

$$c_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}, \quad c_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta}, \quad c_3 = \frac{\Delta_3}{\Delta}, \quad (3,103)$$

где

$$\Delta = \begin{vmatrix} R_2 - R_1 & R_3 - R_1 \\ R'_2 - R'_1 & R'_3 - R'_1 \end{vmatrix}; \quad \Delta_1 = \begin{vmatrix} R_2 - R & R_3 - R_2 \\ R'_2 - R' & R'_3 - R'_2 \end{vmatrix};$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} R - R_1 & R_3 - R \\ R' - R'_1 & R'_3 - R' \end{vmatrix}; \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} R_2 - R_1 & R - R_2 \\ R'_2 - R'_1 & R' - R'_2 \end{vmatrix}.$$

Согласно И. В. Обреимову, можно достичь по этому методу точности определения состава трехкомпонентной смеси порядка 1%.¹

Непосредственно значения молекулярной дисперсии применяются для определения содержания ароматических соединений в смесях углеводородов. Б. В. Иоффе¹ опубликовал несколько работ на эту тему. При практическом пользовании рефрактометром Аббе удобно характеризовать дисперсию вещества величиной

$$\delta = \frac{n_1 - n_2}{n_3 - 1} \cdot 10^3. \quad (3,104)$$

Здесь n_1, n_2, n_3 — показатели преломления, измеренные при длинах волн $\lambda_1 = 4861 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 6563 \text{ \AA}$, $\lambda_3 = 5893 \text{ \AA}$. Измерения проводятся для всех веществ при одной и той же температуре (20°C). 10^3 — множитель, вводимый из соображений удобства.

¹ Б. В. Иоффе. Журн. общей химии 16, 1121 (1946); Журн. аналит. химии 4, 237 (1949).

Замечательно постоянство величин относительных дисперсий в рядах однопипных соединений. Имеем (табл. 22):

ТАБЛИЦА 22

Насыщенные углеводороды (парафины)		Циклические насыщенные углеводороды (циклопарафины или нафтенy)		Ароматические углеводороды	
н-пентан . . .	17,15	Циклопентан	17,32	Бензол . . .	33,36
2-метилбутан . . .	17,21	Метилциклопентан	17,68	Толуол . . .	32,30
н-гексан	17,34	Этилциклопентан	17,37	Этилбензол	30,60
2-метилпентан	17,42	Бутилциклопентан	17,45	о-ксилол . . .	31,33
н-гептан	17,38	Изобутилциклопентан	17,56	м-ксилол . . .	31,54
2,4-диметилпентан	17,41	Циклогексан	17,65	п-ксилол . . .	31,74
2,3-диметилбутан	17,16	Циклогексанциклопентан	17,72	Псевдокумол	31,2
2,2,3 триметилбутан	17,44	Среднее для пятичленных циклов	17,5±0,1	Мезитилен	30,8
н-октан	17,36	Среднее для шестичленных циклов	17,7±0,1	Изобутилбензол	28,2
2,2,4-триметилпентан	17,78	Общее среднее	17,6±0,1	п-диэтилбензол	29,9
3-метил-3-этилпентан	17,14			Амилбензол	27,3
2,5-диметилгексан	17,60			Изоамилбензол	27,3
3,4-диметилгексан	17,32				
н-нонан	17,39				
н-гексадекан	17,48				
Среднее	17,39±0,14				

Обращают на себя внимание значительно большие величины относительных дисперсий δ для ароматических соединений, а также большая чувствительность этих величин к структуре молекулы. Эти факты связаны с наличием у ароматических соединений полос поглощения в близкой ультрафиолетовой части спектра, в то время как у насыщенных соединений полосы располагаются в далекой области. На основании такого резкого отличия $\delta_{\text{аромат}}$ от $\delta_{\text{алифат}}$

можно определять концентрацию ароматики в смеси с насыщенными углеводородами, пользуясь простой формулой

$$c = K (\delta_{\text{омеся}} - \delta_{\text{алифат}}), \quad (3,105)$$

где константа K равна

$$K = \frac{100}{\delta_{\text{аромат}} - \delta_{\text{алифат}}}.$$

Имеем для бензола (и в общем случае)

$$c = 6,92 (\delta_{\text{омеся}} - 17,5),$$

для толуола

$$c = 6,76 (\delta_{\text{омеся}} - 17,5),$$

и т. д.

Точность таких определений у Б. В. Иоффе достигала 1%. Можно, с равным успехом, пользоваться и другими выражениями дисперсии с целью аналитических применений этой величины. Так, Б. В. Иоффе показал, что при работе на рефрактометре Пульфриха удобнее пользоваться величиной

$$\delta' = \frac{n_1 - n_2}{n_2 - 1} \cdot 10^3. \quad (3,106)$$

δ' мало отличается от δ . В других работах¹ рекомендуют применять не относительную, а удельную дисперсию

$$\delta'' = \frac{n_\beta - n_\alpha}{\rho} \cdot 10^4. \quad (3,107)$$

Здесь ρ — плотность, n_β — показатель преломления для $\lambda_{H_\beta} = 4861 \text{ \AA}$, n_α — для $\lambda_{H_\alpha} = 6593 \text{ \AA}$. Величина δ'' также аддитивна. Для насыщенных углеводородов δ'' в среднем равна 99; для ароматических — δ'' значительно выше (бензол 190, толуол 185, ксилол 180 и т. д.).

§ 15. Атомная поляризация

До сих пор мы изучали дисперсионные явления, связанные преимущественно с полосами поглощения, лежащими в ультрафиолетовой области спектра. Иными словами, мы учитывали только те члены дисперсионных сумм (3,69), в которых $\omega_i > \omega$. Но наряду с этими полосами поглощения, определяемыми электронными переходами, каждая молекула

¹ М. П. Мохнаткин. Успехи химии 14, 148 (1945).

(за исключением двухатомных молекул с центром симметрии, обладающих симметрией $D_{\infty h}$, т. е. молекул, построенных из двух одинаковых атомов) имеет полосы поглощения в инфракрасной области. Молекулярный спектр, в отличие от атомного, возникает в результате энергетических переходов трех типов. Легче всего возбуждаются вращательные переходы, которым соответствуют частоты порядка 10^{11} — 10^{13} сек $^{-1}$ (ср. стр. 42) и еще меньшие. Эти частоты попадают в далекую инфракрасную область и в область коротких радиоволн. Наличие соответствующих членов в дисперсионной формуле несущественно для преломления видимого света, так как эти частоты очень удалены от частоты видимого света и соответствующие переходы характеризуются весьма малыми силами осцилляторов. При дальнейшем возбуждении молекулы возникают колебательно-вращательные переходы, определяемые колебаниями атомов (ядер) в молекуле около их положений равновесия с одновременным вращением молекулы, как целого. Соответствующие частоты имеют порядок 10^{13} — 10^{14} сек $^{-1}$ и попадают в инфракрасную область спектра, уже не столь сильно удаленную от видимой области. Наконец, так же как и атом, молекула обладает набором электронных уровней; соответствующие переходы, сопровождаемые колебаниями и вращениями, характеризуются полосами поглощения, лежащими большей частью в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Это те частоты, с которыми мы уже встречались.

Естественным образом возникает вопрос, почему колебательные переходы, частоты которых в ряде случаев не более удалены от частоты видимого света, чем частоты электронных переходов, сравнительно мало влияют на дисперсию видимого света в веществе? Допустим, например, что вещество имеет $\lambda_{эл} = 10^8 \text{ \AA}$ и $\lambda_{кол} = 3,3 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ и освещается $\lambda = 5 \cdot 10^8 \text{ \AA}$ (ср. стр. 107). Тогда имеем:

$$\frac{1}{\omega_{эл}^2 - \omega^2} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} 1,04 \cdot 10^8 \text{ \AA}^2; \quad \frac{1}{\omega_{эл}^2} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} 25 \cdot 10^8 \text{ \AA}^2$$

и

$$\frac{1}{\omega_{кол}^2 - \omega^2} = -\frac{1}{4\pi^2 c^2} 25,6 \cdot 10^8 \text{ \AA}^2; \quad \frac{1}{\omega_{кол}^2} = \frac{1}{4\pi^2 c^2} 1089 \cdot 10^8 \text{ \AA}^2.$$

Имеем:

$$\left| \frac{1}{\omega_{\text{кол}}^2 - \omega^2} \right| \gg \left| \frac{1}{\omega_{\text{эл}}^2 - \omega^2} \right| \quad \text{и} \quad \frac{1}{\omega_{\text{кол}}^2} \gg \frac{1}{\omega_{\text{эл}}^2}.$$

Между тем, действительно, хорошо известно, что определяющую роль в дисперсии видимого света играют не инфракрасные колебательные переходы, а ультрафиолетовые электронные.

Мы можем оценить влияние колебательных частот, рассмотрев поляризацию вещества в электростатическом поле. Эта поляризация может быть представлена суммой трех членов

$$P = P_{\text{эл}} + P_{\text{атомн}} + P_{\text{ориент}}, \quad (3,108)$$

где

$$P_{\text{эл}} = R_{\text{эл.}\infty} = \sum_i \frac{L_{\text{эл.}i}}{\omega_{\text{эл.}i}^2} \text{ — электронная поляризация,}$$

$P_{\text{ориент}}$ — ориентационная поляризация, не имеющая значения для световых волн (см. стр. 42) и

$$P_{\text{атомн}} = R_{\text{кол.}\infty} = \sum_j \frac{L_{\text{кол.}j}}{\omega_{\text{кол.}j}^2} \quad (3,109)$$

— атомная поляризация, соответствующая доле колебательных членов в дисперсионной формуле, экстраполированных к $\lambda = \infty$. Вышеприведенный пример показывает, что относительная доля $P_{\text{атомн}}$ выше, чем доля $R_{\text{атомн}}$. Тем не менее, и в электростатической поляризации роль колебательных членов невелика. Приведем некоторые данные (табл. 23).

Во всех случаях

$$P_{\text{атомн}} \ll P_{\text{эл}} \quad (3,110)$$

и, очевидно,

$$R_{\text{кол}} \ll R_{\text{эл.}} \quad (3,111)$$

В связи с изложенным, это, очевидно, может объясняться только тем, что

$$L_{\text{кол}} \ll L_{\text{эл.}} \quad (3,112)$$

Иными словами, тем, что силы осцилляторов колебательных полос на несколько порядков величины ниже сил осцилляторов электронных полос. Определим порядки величины тех и других.

ТАБЛИЦА 23

	$P_{эл}$	$P_{атомн}^1$	$P_{атомн}$		$P_{эл}$	$P_{атомн}^1$	$P_{атомн}$
Ацетон . .	15,80	0,9	—	Нитробен- зол . . .	29,24	3,8	8
Пиридин .	23,03	1,5	—	Диэтилэфир	22,10	3,2	—
Метанол . .	8,12	1,9	4,9	Диоксан . .	21,25	2,6	—
Этанол . .	12,64	3,8	5	Гексан . .	29,33	0,26	0,67
Глицерин .	19,81	11,7	—	Четырех- хлористый			
Бензол . .	25,05	0,55	1,5	углерод .	25,78	1,2	3,0
Толуол . .	29,69	0,9	—	Сероугле- род . . .	19,38	2,3	0,9

Представим дисперсионную формулу (3,67) в виде

$$n = 1 + \frac{N_1 e^2}{2\pi c^2 m} \sum_i \frac{\lambda^3 \lambda_i^2 f_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (3,113)$$

и

$$n_\infty = 1 + \frac{N_1 e^2}{2\pi c^2 m} \sum_i \lambda_i^2 f_i, \quad (3,114)$$

откуда

$$n = n_\infty + \frac{N_1 e^2}{2\pi c^2 m} \sum_i \frac{f_i \lambda_i^4}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (3,115)$$

или

$$n = n_\infty + \sum_i \frac{L'_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}. \quad (3,115a)$$

Очевидно, что

$$\frac{L'_i \text{ кол}}{\lambda_i^4 \text{ кол}} : \frac{L'_i \text{ эл}}{\lambda_i^4 \text{ эл}} = \frac{f_i \text{ кол}}{f_i \text{ эл}}. \quad (3,116)$$

¹ Данные Картрайта и Эррера, полученные при изучении поведения веществ в инфракрасной части спектра [Acta Physicochimica USSR 3, 649 (1935)].

Или, обозначив

$$N_1 \frac{e^2}{m} f_{i \text{ кол}} = \left(\frac{N_i e_i^2}{m_i} \right)_{\text{кол}} \quad \text{и} \quad N_1 \frac{e^2}{m} f_{i \text{ эл}} = \left(\frac{N_i e_i^2}{m_i} \right)_{\text{эл}},$$

$$\frac{L'_{i \text{ кол}}}{\lambda_{i \text{ кол}}^4} : \frac{L'_{i \text{ эл}}}{\lambda_{i \text{ эл}}^4} = \left(\frac{N_i e_i^2}{m_i} \right)_{\text{кол}} : \left(\frac{N_i e_i^2}{m_i} \right)_{\text{эл}}. \quad (3,116a)$$

Но молекула в целом электрического заряда не имеет. Поэтому

$$N_{\text{кол}} e_{\text{кол}} + N_{\text{эл}} e_{\text{эл}} = 0. \quad (3,117)$$

Здесь $e_{\text{кол}}$ означает эффективный заряд, смещаемый из положения равновесия при колебаниях атомов в молекуле; $N_{\text{кол}}$ — число таких зарядов в единице объема. Из (3,116a) и (3,117) следует

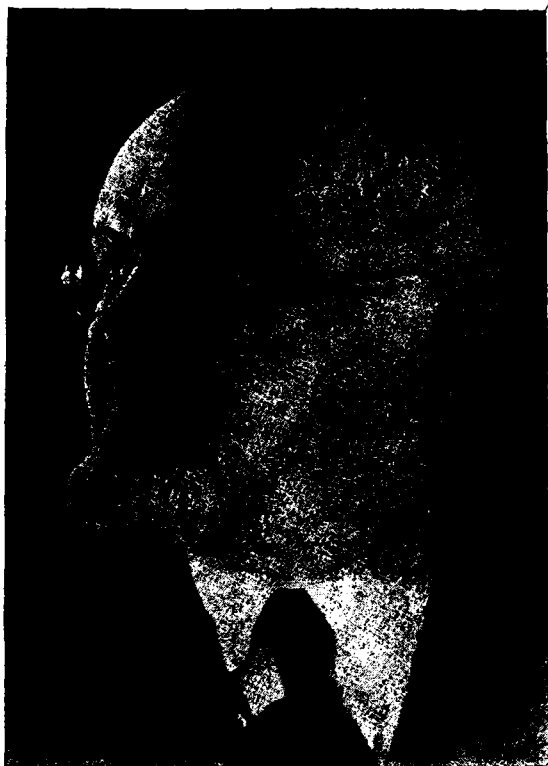
$$\left| \frac{L'_{i \text{ кол}} \lambda_{i \text{ эл}}^4}{L'_{i \text{ эл}} \lambda_{i \text{ кол}}^4} \right| = \frac{\left(\frac{e_i}{m_i} \right)_{\text{кол}}}{\left(\frac{e_i}{m_i} \right)_{\text{эл}}} = \frac{f_{i \text{ кол}}}{f_{i \text{ эл}}}. \quad (3,118)$$

Измерение хода показателя преломления вещества в инфракрасной области дает возможность определить $L'_{i \text{ кол}}$ и $\lambda_{i \text{ кол}}$ в то время, как определение $L'_{i \text{ эл}}$ и $\lambda_{i \text{ эл}}$ производится в ультрафиолетовой области спектра. Значения $\lambda_{i \text{ кол}}$ и $\lambda_{i \text{ эл}}$ находятся и непосредственно и спектроскопическим путем. Опыт дает

$$f_{i \text{ эл}} \approx 10^4 f_{i \text{ кол}}. \quad (3,119)$$

Тот же порядок величины имеет отношение масс электрона и атома (иона). Тем самым доказывается колебательное — ионное — происхождение инфракрасных полос поглощения. Наконец, к тому же порядку величины приводит теоретический расчет. Тем самым становится понятным, почему инфракрасные члены играют сравнительно малую роль в дисперсии видимого света. Их роль становится определяющей при исследовании поведения вещества в инфракрасной области — в области аномальной дисперсии.

Колебательные спектры вещества, с которыми связаны атомная поляризация и дисперсия, могут изучаться либо методом спектров поглощения (газы, жидкости), либо методом остаточных лучей (кристаллы), либо при помощи комбинационного рассеяния света,



Академик
Дмитрий Сергеевич
Рождественский
(1876—1940).

§ 16. Метод крюков Д. С. Рождественского и дифракционный метод И. В. Обреимова

Эта книга посвящена, главным образом, теории молекулярной оптики. Тем не менее мы считаем необходимым изложить два замечательных экспериментальных метода исследования дисперсионных явлений, дающих возможность с высокой точностью определять ход дисперсии и силы осцилляторов. Характеристику обычных рефрактометрических и интерферометрических методов измерения показателя преломления и его дисперсии читатель найдет в целом ряде руководств.¹ Метод Д. С. Рождественского и, в особенности, метод И. В. Обреимова подробно описаны только в оригинальных работах. Мы останавливаемся на этих методах, исходя не только из их экспериментального и практического значения, но также ввиду представляемого ими большого теоретического интереса. В то же время, рассматривая экспериментальные методы, мы лучше почувствуем физический смысл изложенной выше теории дисперсионных явлений.

Очевидно, что важной задачей физики является установление констант, которыми определяется дисперсия — частот колебаний ω_i и сил осцилляторов f_i . Эти величины, поскольку с ними связана поляризуемость, существенны для любых молекулярнооптических явлений. Силы осциллятора и частоты могут быть непосредственно определены спектроскопическим исследованием (см. гл. 12). Но особенно точные результаты удастся получать при помощи экспериментальных методов волновой оптики, в частности, но методу крюков Д. С. Рождественского.

Мы видели, что подбором эмпирической дисперсионной формулы для хода показателя преломления удается, до некоторой степени, оценить порядок величины ω_i и f_i . Однако такая оценка весьма ненадежна и, в сущности, сводится только к указанию, в какой области находится полоса поглощения вещества и является ли она сильной или слабой. Это объясняется тем, что показатель преломления измеряется в области, удаленной от собственных полос поглощения

¹ Г. С. Ландсберг, Оптика, Гостехиздат (1947).

Вейгерт, Оптические методы в химии, Госхимтехиздат (1934).

вещества. Внутри этих полос, где их влияние особенно сильно — в области аномальной дисперсии, — обычные измерения показателя преломления весьма затруднительны, так как вещество поглощает свет. Пфлюгер исследовал сильно поглощающие вещества — краситель цианин и другие, помещая твердое вещество в тончайшие, очень острые призмы, которые особым способом наносились на стекло, причем самая тупая из этих призм имела угол $\sim 2'$. Результаты измерений для цианина

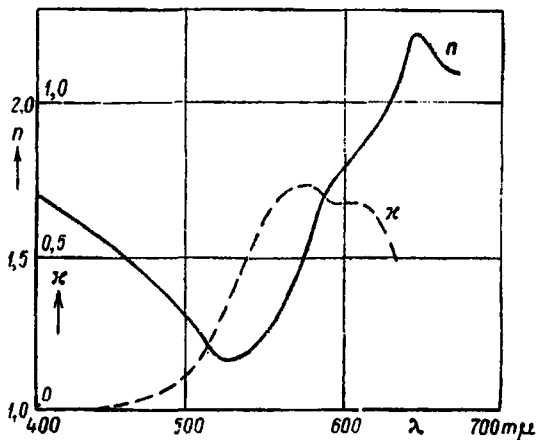


Рис. 11. Кривая дисперсии и кривая поглощения цианина.

приведены на рис. 11. Однако количественная интерпретация полученных результатов оказалась достаточно сложной. Выяснилось, что ход дисперсии нельзя передать в предположении о влиянии только одной полосы поглощения, показанной на рисунке. Удовлетворительного совпадения теории с опытом удалось добиться лишь предположив, что полоса поглощения в действительности состоит из нескольких слившихся полос. С такого рода осложнениями постоянно приходится встречаться, когда речь идет о сложных молекулах. В то же время наибольший интерес представляет ход показателя преломления именно внутри отдельной линии или полосы поглощения.

Д. С. Рождественский предложил замечательный метод, позволяющий производить соответствующие измерения именно внутри полосы.

Представим себе интерферометр, который в результате наложения двух пучков белого света дает горизонтальные интерференционные полосы на вертикальной щели спектрографа.

Схема соответствующей установки приведена на рис. 12.

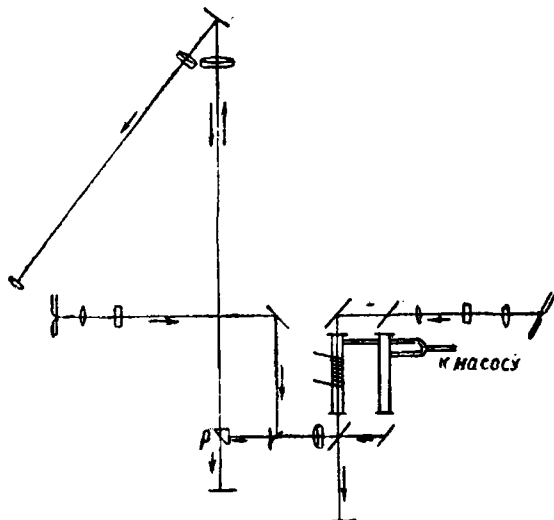


Рис. 12. Схема установки Д. С. Рождественского.

Интерферометр построен по принципу интерферометра Жамена, спектрограф в этой установке работает при помощи дифракционной решетки. Принцип действия установки состоит в следующем.

Щель спектрографа вертикальна, направлена вдоль оси y . Разность хода Δ интерферирующих лучей, дающих горизонтальные полосы на щели, различна в различных ее точках. В большинстве интерферометров и, в частности, в интерферометре Жамена, разность хода прямо пропорциональна координате y , отсчитываемой от середины щели. Для нулевой полосы,

пересекающей щель в середине, в точке $y = 0$, $\Delta_0 = 0$. Имеем:

$$\Delta = ly. \quad (3,120)$$

Для максимума первой полосы $\Delta = \lambda$, для второй $\Delta = 2\lambda$ и т. д. Имеем для максимума k -той полосы:

$$\Delta_k = ly_k = k\lambda, \quad (3,121)$$

Если на пути одного из лучей находится слой вещества толщиной d с показателем преломления n , то этим вводится дополнительная разность хода

$$\Delta' = -(n-1)d,$$

которая добавляется к Δ . Получаем для k -той полосы

$$\Delta'_k - (n-1)d = k\lambda \quad (3,122)$$

или

$$ly'_k - (n-1)d = k\lambda. \quad (3,122a)$$

Здесь y'_k — ордината k -той полосы после введения слоя вещества. Она отличается от y_k . В самом деле, для нулевой полосы, при введении преломляющего вещества, разность хода равна уже не нулю, а в силу (3,122)

$$\Delta'_0 - (n-1)d = 0, \quad (3,122b)$$

откуда

$$v'_0 = \frac{(n-1)d}{l}. \quad (3,123)$$

Таким образом, нулевая, а вслед за ней и все другие полосы переместились при введении вещества. Но исследуемое вещество обладает дисперсией:

$$n-1 = F(\lambda). \quad (3,124)$$

Вид функции F дается формулой (3,113). Имеем, следовательно,

$$v'_0 = \frac{F(\lambda)d}{l}. \quad (3,125)$$

Таким образом, в спектрографе нулевая полоса непосредственно вычерчивает кривую дисперсии вещества. Масштаб этой кривой зависит от d и l .¹ На рис. 13,а представлена спектрограмма паров Na, полученная по этому методу. На спектрограмме видны линии



поглощения Na ($\lambda 5890,0 \text{ \AA}$ и $\lambda 5895,9 \text{ \AA}$). Рядом с ними видна картина дисперсии в соответствии с выведенными формулами. Если теперь поместить на пути одного из интерферирующих лучей стеклянную пластинку, ею будет внесена дополнительная разность хода, благодаря чему появится определенный наклон у интерференционных полос. Там, где наклон полос, вызванный пластинкой, больше наклона полос от паров, будет преобладать первый. Там, где они равны, имеется минимум (слева от линий поглощения) или максимум (справа от линий поглощения). Вблизи линий поглощения и между ними преобладает наклон от паров, поэтому он просто несколько уменьшен на рис. 13,б по сравнению с рис. 13,а. На рис. 13,в и 13,г показаны картины, получающиеся с более толстыми стеклами, дающими больший наклон. При этом удается получить более резкие максимумы и минимумы (названные Д. С. Рождественским крюками) и получить их также и между линиями поглощения. Чем ближе крюки подходят к линиям поглощения (при толстых стеклах и малых плотностях пара), тем точнее можно измерить дисперсию. Приведем расчет. Пусть толщина пластинки d' , а показатель преломления, практически постоянный в области аномальной дисперсии

Рис. 13. Крюки Рождественского в области D-линий Na.

¹ Д. С. Рождественский, статья в сборнике „Природа света“ [Новые идеи в физике, вып. 5, СПб (1912)].

паров, n' . Имеем, аналогично (3,122а),

$$ly'_k - F(\lambda)d + (n' - 1)d' = k\lambda. \quad (3,126)$$

Условие максимума или минимума

$$\frac{\partial y'_k}{\partial \lambda} = 0, \quad (3,127)$$

откуда

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = -\frac{k}{d}. \quad (3,127a)$$

Для определения k нужно повторить опыт в отсутствии паров. Тогда

$$ly_k + (n' - 1)d' = k\lambda. \quad (3,126a)$$

k здесь практически то же, что и в (3,126). Взяв любую наклонную полосу и определив ее длину волны на ординате y_k , можно отсчитать полос 30 и определить на ординате y_{k+30} длину волны $\lambda - \Delta\lambda$ полосы порядка $k + 30$. Для этой полосы

$$ly_{k+30} = (k + 30)(\lambda - \Delta\lambda),$$

откуда

$$k + 30 = \frac{30\lambda}{\Delta\lambda}$$

и, так как $k \gg 30$,

$$k = \frac{30\lambda}{\Delta\lambda}. \quad (3,128)$$

Таким образом, не зная ни d' , ни n' , можно определить производную $\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}$ в месте нахождения крюка и, тем самым, определить ход дисперсии в области собственного поглощения вещества.¹ Точность таких определений значительно превышает точность обычных спектрофотометрических определений. При помощи метода крюков Д. С. Рождественским и рядом

¹ Д. С. Рождественский, Аномальная дисперсия в парах натрия. СПб (1912).

его сотрудников были определены силы осцилляторов в спектрах различных металлов.¹

К исследованию дисперсии в веществах, состоящих из многоатомных молекул, метод Рождественского до сих пор не применялся. Такие исследования, несомненно, представляют исключительный интерес, но встретятся со значительными трудностями, связанными со сложностью структуры полос поглощения (электронно-колебательно-вращательных).

В 1945 г. И. В. Обреимов² предложил тонкий и чувствительный метод определения $n(\lambda)$, основанный на комбинировании

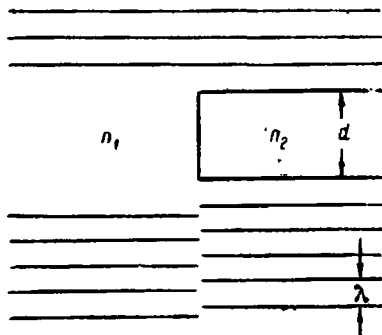


Рис. 14. К описанию метода И. В. Обреимова.

спектрографа с устройством, в котором осуществляется дифракционное явление. Метод замечателен своей простотой и разнообразием применений. Принцип метода заключается в следующем.

Нам нужно определить $n_1(\lambda)$ для некоторой жидкости. В жидкость погружается плоскопараллельная пластинка из плавленного кварца или флюорита, толщина которой d

и показатель преломления $n_2(\lambda)$ известны с высокой точностью. На пластинку, нормально к ней, падает параллельный пучок белого света. Часть пучка проходит через пластинку с пока-

¹ Г. С. Кватер. ЖЭТФ 11, 421 (1941).

Д. С. Рождественский и Н. П. Пенкин. Изв. АН, сер. физич. 5, № 6 (1941).

Н. П. Пенкин. ЖЭТФ 17, 355, 1114 (1947).

Д. С. Рождественский. Изв. АН СССР, сер. физич. 35, № 1 (1934).

В. К. Прокофьев, А. Н. Филиппов. Zs. Phys. 56, 458 (1929).

См. также А. Н. Теренин и С. Э. Фриш. Юбилейный сборник АН СССР, ч. 1, 360 (1947).

² И. В. Обреимов, О приложении френелевой дифракции для физических и технических измерений. Изд. АН (1945).

затем преломления n_2 , часть — через жидкость с показателем преломления n_1 (рис. 14). Тогда вдоль геометрической тени пластинки будет наблюдаться интерференция обоих пучков, дающая френелево дифракционное явление. Разность хода обоих пучков

$$\Delta = (n_2 - n_1)d.$$

Допустим, что падающий свет монохроматический, с длиной волны λ . Тогда, если Δ равна нечетному числу полуволн, вдоль края геометрической тени будет наблюдаться темная полоса, окаймленная более слабыми дифракционными полосами. Если мы освещаем сосуд с пластинкой (кубиком) белым светом, исходящим из некоторой горизонтальной щели, причем параллельно этой щели располагается и дифрагирующая грань кубика, и принимаем прошедший свет на накрест лежащую

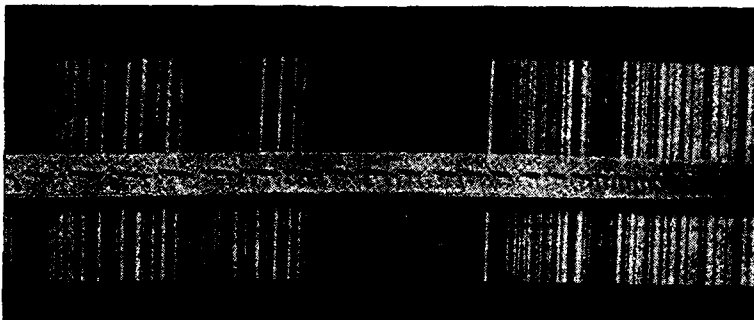


Рис. 15. Диффракционная картина⁷ от тонкого кристалла антрацена в воздухе, полученная по методу И. В. Обренмова. Сверху и снизу спектр сравнения.

(вертикальную) щель спектрографа, диффракционная картина наблюдается вдоль всего спектра. Спектр имеет вид, изображенный на рис. 15. Вдоль серединной линии спектра располагается тень от края кубика. Тень наблюдается в виде светлых и темных диффракционных полосок, причем темные пятна имеют овальную форму и расположены под углом к срединной линии спектра. Центру каждого темного пятна соответствует такая длина волны λ , для которой разность хода равна

нечетному числу полуволи. Светлomu промежутку между пятнами соответствует такое значение λ , для которого Δ равна целому числу волн. Для каждого светлого промежутка

$$(n_2 - n_1)d = k\lambda. \quad (3,129)$$

Для центра каждого темного пятна

$$(n_2 - n_1)d = \left(k + \frac{1}{2}\right)\lambda, \quad (3,130)$$

где $k = 0, 1, 2 \dots$. Если известно k для одного только светлого промежутка, то для соседних светлых промежутков имеем $k + 1, k + 2, \dots, k - 1, k - 2, \dots$ и для центров темных пятен $k + 1/2, k + 3/2, \dots, k - 1/2, k - 3/2, \dots$. Мы можем получить $n_2 - n_1$ для ряда значений λ путем интерполирования. Следовательно, задача измерения кривой дисперсии $n_1(\lambda)$ сводится к одному точному измерению показателя преломления для одной длины волны λ . При этом необходимо, конечно, знать точное значение толщины кубика d и кривой дисперсии материала, из которого он сделан.

В цитированной работе И. В. Обреимова приводится подробная теория метода, его различные модификации, анализ погрешностей и многочисленные применения.

ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛООПТИКИ

§ 17. Симметрия и физические свойства кристаллов

Молекулярнооптические явления представляют важный источник сведений о строении и свойствах твердых тел и о процессах, в них происходящих. Строение твердого тела — одна из актуальных проблем современной физики; в разрешении этой проблемы роль оптических методов весьма существенна. Во всем дальнейшем изложении нам неоднократно придется возвращаться к явлениям, происходящим в кристаллах. Несмотря на то, что свойствам кристаллов посвящен ряд монографий,¹ мы считаем необходимым дать краткую характеристику этих свойств.

В отличие от жидкостей и газов, в общем случае, кристалл анизотропен, имеет различные свойства по разным направлениям. Это наиболее важное и универсальное свойство кристалла, этим свойством в первую очередь определяется своеобразие его оптического поведения. Анизотропией обладают два рода тел: твердые кристаллы и жидкие кристаллы. Различие между этими двумя случаями сводится к тому, что в твердых кристаллах имеется правильное расположение частиц (атомов, ионов, молекул) во всех трех измерениях.² Твердый

¹ Л. Ландау и Е. Лифшиц, Механика сплошных сред. Гостехиздат (1944).

А. Шубников, Е. Флинт и Г. Бокий, Основы кристаллографии. Изд. АН (1940).

А. Шубников, Оптическая кристаллография. Изд. АН (1950).

М. Борн и М. Гепперт-Майер, Теория твердого тела. ОНТИ (1938).

² Л. Ландау (ЖЭТФ 7, 627 (1937) показал, что двумерные и одномерные „твердые“ кристаллы термодинамически неустойчивы.

кристалл обладает кристаллической решеткой. В случае жидких кристаллов такой решетки нет. В жидких кристаллах все положения частиц равновероятны, но, при заданном положении одной частицы, положения соседних частиц вдоль различных направлений не равновероятны. В этой главе мы рассматриваем только твердые кристаллы.

Наиболее общие свойства любого тела, это геометрические свойства — свойства симметрии. Однако геометрические свойства тела определяются его физическим строением и поэтому любые физические свойства тела, так или иначе, характеризуются его симметрией.

Выводы, которые удастся сделать на основании исследования свойств симметрии, носят наиболее общий характер и не зависят от специализированной теории: они в равной мере справедливы и в классической и в квантовомеханической теории.

Тело сложного строения может рассматриваться как система точек. Примером такого тела может служить любая многоатомная молекула; точками в этом случае являются атомы, из которых она построена. Такая конечная точечная система может, как известно, обладать тремя типами элементов симметрии.

Первый тип — оси симметрии, обозначаемые C_n . Если при повороте вокруг некоторой оси на угол $\frac{2\pi}{n}$ тело совмещается само с собой, то оно обладает осью симметрии C_n . В молекулах практически встречаются оси порядка $n = 2, 3, 4, 5, 6$ и оси полной аксиальной симметрии C_∞ (линейные молекулы). Второй тип — плоскость зеркального отражения — тело совмещается само с собой при отражении от некоторой плоскости. Такая плоскость обозначается σ ; если система одновременно обладает осью симметрии, лежащей в этой плоскости, плоскость симметрии называется вертикальной и обозначается σ_v , если ось симметрии нормальна к плоскости σ , последняя называется горизонтальной и обозначается σ_h . Наконец, если самосовмещение системы достигается при повороте вокруг некоторой оси на угол $\frac{2\pi}{n}$ и последующем отражении в плоскости перпендикулярной оси, система имеет зеркально-поворотную ось n -ого порядка, обозначаемую S_n . Порядок n в этом

случае может быть только четным. В частном случае, если $n = 2$, самосовмещение происходит при повороте вокруг оси на 180° , с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси; то же самое самосовмещение может быть достигнуто отражением точечной системы в точке, являющейся пересечением этой оси и плоскости — в центре симметрии системы. В этом случае система обладает зеркально-поворотной осью S_2 , или, что то же самое, центром симметрии i .

Реальная точечная система может обладать не каким-либо одним, а несколькими различными элементами симметрии. Их определённые комбинации автоматически вводят новые элементы симметрии. Так, например, если система имеет ось симметрии C_n и вертикальную плоскость симметрии σ_v , то, в силу вращательной симметрии, определяемой наличием C_n , обязательно присутствует еще $n - 1$ плоскость σ_v . Таким образом, не может быть комбинации оси C_n с одной плоскостью σ_v , но лишь комбинация оси C_n с n плоскостями σ_v . Пример такой системы, обладающей симметрией C_{3v} (ось C_3 и 3 плоскости σ_v), показан на рис. 16, представляющем пирамидальную молекулу аммиака NH_3 с ее элементами симметрии. Наличие такого рода автоматической связи между различными элементами симметрии приводит к тому, что число возможных типов симметрии точечных систем оказывается ограниченным. Число типов или групп симметрии, складывающихся из конечного числа поворотов и отражений (следовательно, без осей C_∞), равно четырнадцати. Это: две простых группы C_n и S_{2n} , содержащие одну лишь ось (простую и зеркально-поворотную), группа C_{nh} , получаемая комбинацией C_n и σ_h ; группа C_{nv} , о которой мы уже говорили; группа диэдра D_n — комбинация C_n и n перпендикулярных к C_n осей C_2 , в частном случае D_2 пользуются обозначением V ; группа D_{nh} — комбинация D_n и $\sigma_h \perp C_n$. $D_{2h} = V_h$; группа D_{nd} — комбинация D_n с n плоскостями симметрии, проходящими между осями второго порядка;

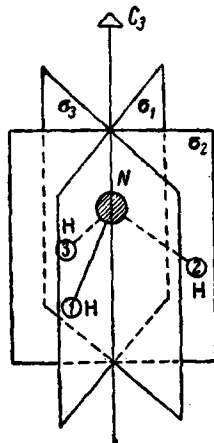


Рис. 16. Молекула группы симметрии C_{3v} (NH_3).

группа T — тетраэдра, представляющая совокупность только его осей симметрии; группа T_d — совокупность всех элементов симметрии тетраэдра; группа O — осей симметрии октаэдра; T_h — совокупность элементов симметрии, представляемых диагоналями куба, тремя осями C_2 , проходящими через центры противоположных граней, и тремя плоскостями симметрии, параллельными граням куба; O_h — совокупность всех элементов симметрии куба; J и J_h — группы, являющиеся соответственно совокупностью всех осей симметрии или всех элементов симметрии икосаэдра. Подробное рассмотрение точечных групп симметрии с соответствующими примерами (молекулы), читатель найдет в другом месте.¹

Кристалл можно рассматривать как практически бесконечную регулярную систему точек. Такая система может обладать теми же элементами симметрии C_n , S_n , σ и, кроме того, трансляционными элементами симметрии. Так как решетка принимается бесконечной, она самосовмещается при параллельном переносе вдоль некоторого направления, вдоль которого свойства решетки периодичны. Комбинация трансляций вдоль оси симметрии с поворотом вокруг этих осей приводит к появлению новых элементов — винтовых осей симметрии; комбинация отражения в некоторой плоскости с трансляцией вдоль направления, лежащего в этой плоскости, приводит к появлению плоскостей скольжения. Наличие трансляционной симметрии в кристалле ограничивает возможные значения n — порядка оси вращения. В кристалле возможны лишь оси порядка $n = 2, 3, 4, 6$. Число возможных групп симметрии кристаллов значительно превышает число групп симметрии конечных точечных систем, но также является ограниченным. Все возможные группы симметрии кристаллов были найдены Е. С. Федоровым. Их число равно 230.

Они могут быть разделены на 32 класса точечной симметрии: C_1 (нет осей и плоскостей симметрии), C_i (центр симметрии), C_2 (одна плоскость симметрии), $C_2, C_{2h}, C_{2v}, D_2, D_{2h}, S_4, C_4, C_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, D_{4h}, C_8, S_8, C_{8v}, D_8, D_{8d}, D_{8h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}, T_1, T_h, T_d, O, O_h$.

¹ Л. Ландау и Е. Лифшиц, цит. соч., § 109.

М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов. Колебания молекулы, т. 1, Гостехиздат (1949).

Наконец, эти 32 класса объединяются в шесть кристаллических систем:

1. Триклинная система. Возможные классы C_1 , C_2 .
2. Моноклинная система. Классы C_2 , C_2h , C_2v .
3. Ромбическая C_{2v} , D_2 , D_{2h} .
4. Тетрагональная S_4 , D_{2d} , C_4 , C_{4h} , C_{4v} , D_4 , D_{4h} .
5. Гексагональная C_3 , D_3 , C_{3v} , S_6 , D_{3d} , C_{6h} , C_6 , D_6 , C_{6h} , C_{6v} , D_{6h} .
6. Кубическая T , T_h , O , O_h .

Таким образом, кристалл триклинной системы может иметь максимальную симметрию C_2 — центр симметрии, кристаллы моноклинной и ромбической системы симметрии имеют оси симметрии второго порядка, кристаллы тетрагональной и гексагональной систем могут иметь оси симметрии порядков 3, 4, 6. Наконец, кристалл кубической системы имеет наиболее

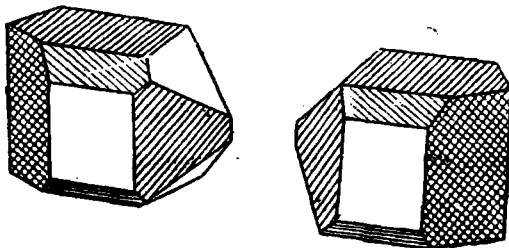


Рис. 17. Энантиоморфные кристаллы.

высокую для дискретной структуры симметрию — симметрию тетраэдра, октаэдра или куба. Кристаллы классов C_4 , C_{2h} , D_{2h} , C_{4h} , D_{4h} , S_6 , D_{3d} , C_{6h} , D_{6h} , T_h , O_h обладают центром симметрии (центром инверсии); кристаллы остальных классов центра симметрии лишены. Кристаллы классов C_1 , C_2 , D_2 , C_4 , D_4 , C_3 , D_3 , C_6 , D_6 , T , O не имеют ни плоскостей, ни центра отражательной симметрии и, следовательно, могут существовать в двух, так называемых энантиоморфных формах — правой и левой, являющихся зеркальными отражениями друг друга (рис. 17).

Любые физические свойства кристалла в значительной степени определяются его симметрией. Мы уже указывали (§ 3),

что физические величины (речь шла о поляризуемости), выражающие свойства анизотропного тела, имеют характер тензоров. Очевидно, что при рассмотрении физических свойств анизотропного тела существенна не только симметрия этого тела, но и симметрия физической величины, о которой идет речь. Симметрия физической величины выражается видом и рангом соответствующего тензора. Симметричный (эрмитов) тензор второго ранга, каким, в частности, является тензор поляризуемости, обладает центром симметрии, иными словами, его значение не меняется при замене всех координат их отрицательными значениями. В самом деле, перейдем от тензора a_{ik} , записанного в системе координат x, y, z , к тензору a'_{ik} , записанному в системе координат $x' = -x, y' = -y, z' = -z$. При преобразовании системы координат тензор второго ранга трансформируется, как произведение двух векторов [ср. (2,7)]. Имеем

$$\left. \begin{aligned} a'_{ik} &= \sum_{l, k = x, y, z} a_{lk} (l'i) (k'k); \\ i', k' &= -x, -y, -z. \end{aligned} \right\} \quad (4,1)$$

Направляющие косинусы имеют значение

$$(l'i) = -\delta_{l'i}. \quad (4,2)$$

Следовательно,

$$a'_{ik} = a_{ik},$$

что и требовалось доказать.

Отсюда следует, что любое физическое свойство, представляемое симметричным (эрмитовым) тензором второго ранга, есть свойство центросимметрическое и, следовательно, в отношении этого свойства нет разницы между теми кристаллическими классами, которые обладают или не обладают центром симметрии. Вместо 32 классов мы получаем 11 — наличие центра симметрии определяется характером самой физической величины (табл. 24).

Дальнейшее упрощение, уменьшение числа классов, которые нужно рассматривать, вносится благодаря следующему важному свойству тензора, выражающего данную физическую

Таблица 24

Кристаллическая система	Триклинная	Моноклинная	Ромбическая
Не центросимметрические классы	C_1	$C_2, C_s = C_{1h}$	$C_{2v}, D_2 = V$
Классы, получаемые введением центра	C_i	C_{2h}	$D_{2h} = V_h$
Кристаллическая система	Тетрагональная	Гексагональная	Кубическая
Не центросимметрические классы	C_4, D_4 S_4, C_{4v} $D_{2d} = V_d$	C_3, C_{3v} D_3, C_6 C_{3h}, D_6 C_{6v}, D_{3h}	T, O, T_d
Классы, получаемые введением центра	C_{4h}, D_{4h}	S_6, D_{3d} C_{6h}, D_{6h}	T_h, O_h

величину. Свойства симметричного тензора ранга n одинаковы во всех системах, имеющих аксиальную симметрию порядка $n+1$ и выше. Это означает, что тензор второго ранга, представляющий свойства кристалла, имеет всего пять различных форм, соответствующих определенным кристаллическим системам, а именно:

1. Тензор имеет только центр симметрии — триклинная система.

2. Тензор имеет центр симметрии, ось второго порядка и плоскость ей перпендикулярную — моноклинная система.

3. Тензор имеет центр симметрии, три взаимно перпендикулярных оси второго порядка и плоскости симметрии, проходящие через любые две оси — ромбическая система.

4. Тензор имеет аксиальную симметрию — тетрагональная и гексагональная системы.

5. Тензор имеет сферическую симметрию — кубическая система.

В случае кубической системы имеются оси порядка выше 2, но тензор второго ранга имеет форму (симметрию), отличную от предыдущей, так как в этом случае три взаимно перпендикулярных координатных направления равнозначны.

Симметрия и форма симметричного тензора второго ранга в приведенных случаях следующие:

1. C_4 , тензор имеет вид

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (4,3)$$

2. C_{2h} ,

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{12} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix} \quad (4,3a)$$

— выделенное направление 3 соответствует направлению C_2 .

3. D_{2h} ,

$$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix} \quad (4,3б)$$

— направления 1, 2, 3 соответствуют направлениям трех осей C_2 .

4. $D_{\infty h}$, т. е. ось аксиальной симметрии C_{∞} (самосовмещение тензора достигается при повороте около этой оси на любой угол), и перпендикулярная ей плоскость σ_h , а значит и центр симметрии i , в точке пересечения C_{∞} и σ_h .

Тензор имеет вид

$$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{11} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}, \quad (4,3в)$$

где направление 3 совпадает с C_{∞} .

Если тензор несимметричен, то для гексагональной и тетрагональной систем возможна форма тензора

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ -a_{12} & a_{11} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}, \quad (4,3\Gamma)$$

не имеющая плоскости симметрии σ_h и центра симметрии, но ось C_∞ и бесконечное множество перпендикулярных C_∞ осей C_2 . Это симметрия D_∞ .

5. Симметрия K_h изотропного тела. Бесконечное множество осей C_∞ , пересекающихся в одной точке, и бесконечное множество плоскостей симметрии, проходящих через эту точку. Сама эта точка является центром симметрии. Форма тензора

$$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{11} & 0 \\ 0 & 0 & a_{11} \end{pmatrix}. \quad (4,3\Delta)$$

Докажем, что при наличии оси второго порядка C_2 , симметричный тензор должен иметь форму (4,3а). Совершаем поворот системы координат x, y, z около оси z на 180° и переходим, тем самым, к координатам $x' = -x, y' = -y, z' = z$. Таблица направляющих косинусов имеет вид

	x'	y'	z'
x	-1	0	0
y	0	-1	0
z	0	0	1.

Согласно (4,1), получаем:

$$a'_{xx} = a_{xx}, \quad a'_{yy} = a_{yy}, \quad a'_{zz} = a_{zz},$$

далее

$$a'_{xy} = a_{xy},$$

и

$$a'_{xz} = -a_{xz}, \quad a'_{yz} = -a_{yz}.$$

Но, так как ось C_2 , ось z , есть элемент симметрии системы и, следовательно, поворот около этой оси на 180° не должен менять никаких свойств системы, имеем:

$$a_{xz} = a_{yz} = 0,$$

т. е. мы действительно получим форму тензора (4,3а), что и требовалось доказать.

Докажем аналогичным образом форму (4,3в) для случая симметрии с осью C_3 , C_4 , C_6 . Таблица направляющих косинусов для перехода к новой системе координат x' , y' , z' , получаемой из x , y , z поворотом на угол $\theta = 120^\circ$, 90° или 60° около оси z :

	x'	y'	z'
x	$\cos \theta$	$-\sin \theta$	0
y	$\sin \theta$	$\cos \theta$	0
z	0	0	1.

Согласно (4,1), получаем:

$$a'_{xx} = a_{xx} \cos^2 \theta + 2a_{xy} \cos \theta \sin \theta + a_{yy} \sin^2 \theta$$

$$a'_{yy} = a_{xx} \sin^2 \theta - 2a_{xy} \cos \theta \sin \theta + a_{yy} \cos^2 \theta$$

$$a'_{xy} = -a_{xx} \sin \theta \cos \theta + a_{xy} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + a_{yy} \sin \theta \cos \theta$$

$$a'_{zz} = a_{zz}.$$

Но операция симметрии (поворот на угол θ) не может изменить значения компонент тензора. Следовательно,

$$a'_{xx} = a_{xx}, \quad a'_{yy} = a_{yy}, \quad a'_{xy} = a_{xy}.$$

Имеем из первого и третьего уравнения:

$$-\sin^2 \theta (a_{xx} - a_{yy}) + 2 \cos \theta \sin \theta a_{xy} = 0$$

$$-\sin \theta \cos \theta (a_{xx} - a_{yy}) - 2 \sin^2 \theta a_{xy} = 0,$$

откуда, поскольку $\sin \theta \neq 0$,

$$a_{xx} - a_{yy} = a_{xy} = 0; \quad a_{xx} = a_{yy}.$$

Аналогично находим:

$$a'_{xz} = a_{xz} \cos \theta + a_{yz} \sin \theta = a_{xz}$$

$$a'_{yz} = -a_{xz} \sin \theta + a_{yz} \cos \theta = a_{yz},$$

откуда

$$a_{xz} = a_{yz} = 0.$$

Форму тензора (4,3г) мы получим из этих же соотношений, если не будем приравнивать $a_{xy} = a_{yx}$.

В случае кубической системы преобразование сводится к циклической перестановке осей x, y, z , чему соответствует табличка

	x'	y'	z'
x	0	0	1
y	1	0	0
z	0	1	0

и соотношения

$$a'_{xx} = a_{yy} = a_{zz}$$

$$a'_{yy} = a_{zz} = a_{yy}$$

$$a'_{zz} = a_{xx} = a_{zz}$$

и

$$a_{xy} = a_{yz} = a_{zx} = 0.$$

Таким образом, в случае 2 — моноклинной системы, направление оси симметрии кристалла (не смешивать с кристаллографическими осями, принятыми для описания внешней формы кристалла!) есть одна из главных осей тензора. В случаях ромбической, тетрагональной и гексагональной систем тензор оказывается приведенным к диагональной форме в системе осей, совпадающих с осями симметрии кристалла. В случае кубической системы кристалл изотропен в отношении любого свойства, представляемого симметрическим тензором второго ранга.

Установим, наконец, наиболее грубое деление кристаллов по формам эллипсоидов, изображающих симметрический тензор второго ранга. Этот эллипсоид обращается в сферу в случае кубической системы. Он является эллипсоидом вращения в случае гексагональной и тетрагональной системы (одноосные кристаллы). В остальных случаях все три главные оси эллипсоида имеют различные значения (двухосные кристаллы). Выразим эти свойства математически. Преобразуем систему координат таким образом, чтобы новая ось z' совпадала с направлением, в котором изучается то или иное физическое явление (например, направление вектора напряженности поля и т. д.). Тогда значение a'_{zz} дает коэффициент, связывающий компоненты вдоль оси z' двух векторов, определяющих физическое свойство (например, вектор поляризации и вектор

электрической напряженности). Согласно (4,1), имеем для симметричного тензора:

$$a'_{33} = a_{11}(1,3')^2 + a_{22}(2,3')^2 + a_{33}(3,3')^2 + \\ + 2a_{12}(1,3')(2,3') + 2a_{13}(1,3')(3,3') + 2a_{23}(2,3')(3,3'). \quad (4,4)$$

Это уравнение поверхности второго порядка — трехосного эллипсоида. Наличие элементов симметрии у кристалла упрощает это уравнение, в соответствии со значениями a_{ik} , приведенными в (4,3), (4,3а), (4,3б), (4,3в), (4,3г). В табл. 25 дана сводка выражений a'_{33} для всех кристаллических систем.

ТАБЛИЦА 25

Кристаллическая система	a'_{33}
Триклинная	$(1,3')^2 a_{11} + (2,3')^2 a_{22} + (3,3')^2 a_{33} + \\ + 2(1,3')(2,3') a_{12} + 2(1,3')(3,3') a_{13} + \\ + 2(2,3')(3,3') a_{23}$
Моноклинная	$(1,3')^2 a_{11} + (2,3')^2 a_{22} + (3,3')^2 a_{33} + \\ + 2(1,3')(2,3') a_{12}$
Ромбическая	$(1,3')^2 a_{11} + (2,3')^2 a_{22} + (3,3')^2 a_{33}$
Тетрагональная } Гексагональная }	$(1,3')^2 a_{11} + (2,3')^2 a_{11} + (3,3')^2 a_{33}$
Кубическая	$\{(1,3')^2 + (2,3')^2 + (3,3')^2\} a_{11} = a_{11}$

В кристалле триклинной системы эллипсоид трехосный и не существует простого геометрического соотношения между кристаллографическими осями и осями эллипсоида. В кристалле моноклинной системы одна из осей кристалла совпадает с одной из главных осей эллипсоида. В кристалле ромбической системы совпадают все три оси, но эллипсоид трехосный; в тетрагональной и гексагональной системах — эллипсоид вращения, наконец в кристалле кубической системы — эллипсоид вырождается в шар.

§ 18. Распространение света в анизотропной среде

Анизотропная среда характеризуется не скалярной, но тензорной величиной диэлектрической постоянной. Вместо соотношения (1,3)

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

имеем:

$$D_i = \sum_k \epsilon_{ik} E_k. \quad (4,5)$$

Тензор диэлектрической постоянной симметричен (эрмитов):

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki}^*, \quad (4,6)$$

что может быть доказано аналогично доказательству эрмитовости тензора поляризуемости a_{ik} (стр. 22). Приводя тензор ϵ_{ik} к главным осям x, y, z , которые фиксированы по отношению к кристаллу и определяются симметрией последнего, получаем

$$D_x = \epsilon_x E_x, \quad D_y = \epsilon_y E_y, \quad D_z = \epsilon_z E_z. \quad (4,7)$$

Вектор \vec{D} параллелен \vec{E} лишь в случае кристаллов кубической системы, для которых эллипсоид ϵ_{ik} вырождается в шар.

Рассмотрим, как распространяется в анизотропной среде плоская монохроматическая световая волна. Такая волна представляется выражением:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega(t - \frac{n}{c} \vec{s} \cdot \vec{r})}, \quad (4,8)$$

c — скорость света, n — показатель преломления, \vec{s} — единичный вектор в направлении нормали к волне. Величина $\frac{c}{n} = c_n$ есть скорость световой волны в направлении нормали. Анизотропная среда имеет, как мы увидим, ту особенность, что в ней направления вектора Умова — Пойнтинга \vec{S} и вектора нормали \vec{s} не совпадают; не совпадают и скорости распространения света по лучу и по нормали.

Выражение \vec{D} характеризуется, естественно, той же периодической зависимостью. Поэтому

$$\text{и } \left. \begin{aligned} \vec{D} &= i\omega\vec{D} \\ \text{rot } \vec{E} &= i\omega \frac{n}{c} [\vec{E} \vec{s}]. \end{aligned} \right\} \quad (4,9)$$

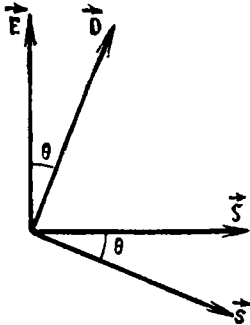
Подставляя значение (4,9) в уравнения Максвелла (1,1), получаем:

$$\left. \begin{aligned} n [\vec{H} \vec{s}] &= \vec{D} \\ n [\vec{E} \vec{s}] &= -\vec{H}. \end{aligned} \right\} \quad (4,10)$$

Эта наиболее общие соотношения, частным случаем которых являются (1,8), (1,9). Исключая из (4,10) \vec{H} , получаем:

$$\vec{D} = -n^2 [[\vec{E} \vec{s}] \vec{s}] = n^2 \{ \vec{E} - \vec{s} (\vec{E} \vec{s}) \}. \quad (4,11)$$

Векторы \vec{D} , \vec{E} , \vec{s} — компланарны и перпендикулярны \vec{H} , вектор \vec{D} перпендикулярен \vec{s} . В изотропном теле \vec{E} перпендикулярно \vec{s} и



$$\vec{D} = n^2 \vec{E} = \epsilon \vec{E}.$$

В нашем случае вектору \vec{s} перпендикулярен вектор \vec{D} , а не \vec{E} . Вектор Умова—Пойнтинга, дающий поток лучистой энергии, попержнему равен

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E} \vec{H}] \quad (4,12)$$

Рис. 18. Направление векторов поля электромагнитной волны в анизотропной среде.

и перпендикулярен \vec{E} . Вектор \vec{S} образует с вектором \vec{s} тот же угол θ , что и векторы \vec{D} и \vec{E} между собой (рис. 18). В силу (4,10),

имеем:

$$\vec{S} = \frac{cn}{4\pi} [[\vec{E} \vec{s}] \vec{E}] = \frac{cn}{4\pi} \{ \vec{s} E^2 - \vec{E} (\vec{E} \vec{s}) \}. \quad (4,13)$$

С другой стороны, плотность энергии поля световой волны равна

$$W = \frac{1}{8\pi} \vec{E}\vec{D} + \frac{1}{8\pi} H^2 = \frac{n^2}{4\pi} \{E^2 - (\vec{E}\vec{s})^2\}. \quad (4,14)$$

Следовательно,

$$\vec{S}\vec{s} = S \cos \theta = \frac{cn}{4\pi} \{E^2 - (\vec{E}\vec{s})^2\} = \frac{c}{n} W = c_n W. \quad (4,15)$$

Здесь $\frac{c}{n} = c_n$ — скорость по нормали. Скорость потока лучистой энергии, скорость по лучу C_s , дается соотношением

$$|\vec{S}| = c_s W. \quad (4,16)$$

И, так как

$$|\vec{S}| = \frac{c_n}{\cos \theta} W,$$

имеем:

$$c_n = c_s \cos \theta, \quad (4,17)$$

причем

$$\frac{\vec{S}\vec{s}}{|\vec{S}|} = \cos \theta. \quad (4,15a)$$

Таким образом, мы установили, что в общем случае несовпадения направлений \vec{D} и \vec{E} среда характеризуется не одним, но двумя значениями световых скоростей — скоростью по нормали c_n и скоростью по лучу c_s . Рассмотрим теперь, каким образом следует решать важнейшую для нас задачу — задачу о зависимости показателя преломления анизотропной среды от ее конкретных свойств, определяемых значениями $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$.

Подставим в уравнение (4,11) значения E_i (4,7). Имеем, согласно (4,11) и (4,7):

$$D_x = n^2 \left\{ \frac{D_x}{\epsilon_x} - s_x (\vec{E}\vec{s}) \right\} \quad \text{и т. д.}, \quad (4,18)$$

откуда

$$D_x \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_x} \right) = -s_x (\vec{E}\vec{s}) \quad \text{и т. д.} \quad (4,18a)$$

и

$$D_x s_x = - \frac{s_x^2 (\vec{E} \vec{s})}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_x}} \quad \text{и т. д.} \quad (4,18)$$

Так как

$$\vec{D} \vec{s} = D_x s_x + D_y s_y + D_z s_z = 0,$$

получаем

$$\frac{\frac{s_x^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_x}}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_x}} + \frac{\frac{s_y^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_y}}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_y}} + \frac{\frac{s_z^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_z}}}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_z}} = 0. \quad (4,19)$$

Или, обозначив

$$c_x = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_x}}, \quad c_y = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_y}}, \quad c_z = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_z}},$$

перепишем (4,19) в виде

$$\frac{\frac{s_x^2}{c_n^2 - c_x^2}}{c_n^2 - c_x^2} + \frac{\frac{s_y^2}{c_n^2 - c_y^2}}{c_n^2 - c_y^2} + \frac{\frac{s_z^2}{c_n^2 - c_z^2}}{c_n^2 - c_z^2} = 0, \quad (4,20)$$

причем

$$c_n = \frac{c}{n}.$$

Мы получили две формы уравнения нормалей Френеля, дающие зависимость c_n , т. е. n от направления нормали, заданного s_x, s_y, s_z , и от свойств кристалла, заданных главными диэлектрическими постоянными $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ или главными скоростями c_x, c_y, c_z . Уравнения (4,19), (4,20) квадратичны относительно c_n^2, n^2 и имеют, тем самым, два положительных решения, соответствующие двум различным скоростям c_n для каждого направления нормали s_x, s_y, s_z . В анизотропном теле в кристалле имеется не одна, а две скорости по нормали. То же самое относится к скоростям по лучу c_n , для которых аналогичным образом получаем уравнение

$$\frac{\frac{s_x^2}{c_s^2 - c_x^2}}{c_s^2 - c_x^2} + \frac{\frac{s_y^2}{c_s^2 - c_y^2}}{c_s^2 - c_y^2} + \frac{\frac{s_z^2}{c_s^2 - c_z^2}}{c_s^2 - c_z^2} = 0 \quad (4,21)$$

или

$$\frac{S_x^2}{r_s^2 - \epsilon_x} + \frac{S_y^2}{n_s^2 - \epsilon_y} + \frac{S_z^2}{n_s^2 - \epsilon_z} = 0, \quad (4,22)$$

где n_s — показатель преломления луча

$$n_s = n \cos \theta. \quad (4,176)$$

Связь между векторами \vec{S} и \vec{s} может быть выражена соотношением

$$S_x = |\vec{S}| \frac{c_n}{c_s} \left(1 + \frac{c_s^2 - c_n^2}{c_n^2 - c_x^2} \right) s_x. \quad (4,23)$$

Выведем эти соотношения. Умножим соотношение (4,11) для \vec{D} скалярно на \vec{S} . Так как $\vec{E}\vec{S} = 0$ и в силу (4,15 а), получаем

$$\vec{D} \frac{\vec{S}}{|\vec{S}|} \equiv \vec{D}\vec{S}_1 = -n^2 (\vec{E}\vec{S}) \cos \theta. \quad (4,156)$$

Векторы \vec{D} , \vec{E} и $\vec{S}_1 = \frac{\vec{S}}{|\vec{S}|}$ лежат в одной плоскости. Следовательно, можно написать

$$\vec{S}_1 = a\vec{D} + b\vec{E}.$$

Умножив это уравнение скалярно на \vec{S}_1 и \vec{s} , получим

$$a = \frac{1}{\vec{D}\vec{S}_1}, \quad b = \frac{\cos \theta}{\vec{E}\vec{S}}.$$

Следовательно,

$$\vec{E} = \frac{1}{b} (\vec{S}_1 - a\vec{D}) = \frac{\vec{E}\vec{S}}{\cos \theta} \left(\vec{S}_1 - \frac{\vec{D}}{\vec{D}\vec{S}_1} \right);$$

подставляя из (4,156)

$$\vec{E}\vec{S} = -\frac{\vec{D}\vec{S}_1}{n^2 \cos \theta} = -\frac{\vec{D}\vec{S}_1 \cos \theta}{n_s^2},$$

находим

$$\vec{E} = \frac{1}{n_s^2} (\vec{D} - \vec{S}_1 (\vec{D}\vec{S}_1)); \quad E_x = \frac{c_s^2}{c^2} \left(\frac{c^2}{c_x^2} E_x - S_{1x} (\vec{D}\vec{S}_1) \right) \text{ и т. д.,}$$

откуда

$$E_x = -\frac{1}{c^2} \frac{S_{1x}(\vec{D}\vec{S}_1)}{\frac{1}{c_n^2} - \frac{1}{c_x^2}} \text{ и т. д.} \quad (4,18в)$$

Уравнение (4,21) получается из (4,18в) на основании $\vec{E}\vec{S}_1 = 0$. Умножив (4,18в) на $\epsilon_x = \frac{c^2}{c_x^2}$, получим:

$$D_x = -\frac{S_{1x}(\vec{D}\vec{S}_1) c_x^2}{c_x^2 - c_s^2};$$

с другой стороны, из (4,15б) следует

$$\vec{D}\vec{S}_1 = -\frac{c^2}{c_n^2} (\vec{E}\vec{s}) \cos \theta = -\frac{c^2}{c_n c_s} \vec{E}\vec{s}$$

и, согласно (4,18 б),

$$D_x = -\frac{s_x (\vec{E}\vec{s})}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_x}} = -\frac{c^2 s_x (\vec{E}\vec{s})}{c_n^2 - c_x^2}.$$

Получаем:

$$\frac{s_x c_n}{c_n^2 - c_x^2} = \frac{S_{1x} c_s}{c_s^2 - c_x^2}. \quad (4,24)$$

Умножая скалярно на \vec{s} и пользуясь (4,20), находим:

$$\frac{s_x S_{1x}}{c_s^2 - c_x^2} + \frac{s_y S_{1y}}{c_s^2 - c_y^2} + \frac{s_z S_{1z}}{c_s^2 - c_z^2} = 0. \quad (4,25)$$

Из (4,24) легко получить (4,23).

Рассмотрение законов распространения света в кристалле может быть в равной мере осуществлено как на основе уравнений нормалей (4,19) или (4,20), так и на основе уравнений луча (4,21) или (4,22). Мы будем пользоваться уравнениями нормалей. Перепишем уравнение (4,20) в виде

$$(c_n^2 - c_y^2)(c_n^2 - c_z^2) s_x^2 + (c_n^2 - c_x^2)(c_n^2 - c_z^2) s_y^2 + \\ + (c_n^2 - c_x^2)(c_n^2 - c_y^2) s_z^2 = 0. \quad (4,20а)$$

Это уравнение четвертого порядка относительно c_n . Нанося оба значения c_n на каждое направление нормали \vec{s} из некоторой фиксированной точки внутри кристалла, мы получим двухполостную поверхность нормалей — поверхность четвертого порядка, рассмотрение которой достаточно сложно. Мы можем, однако, вместо этой поверхности рассмотреть более простую поверхность эллипсоида.

Плотность энергии электрического поля в кристалле есть

$$W = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{D_x^2}{\epsilon_x} + \frac{D_y^2}{\epsilon_y} + \frac{D_z^2}{\epsilon_z} \right). \quad (4,26)$$

При заданной плотности энергии поля W (интенсивности световой волны), имеем:

$$\frac{D_x^2}{\epsilon_x} + \frac{D_y^2}{\epsilon_y} + \frac{D_z^2}{\epsilon_z} = \text{const} \quad (4,27)$$

и при соответствующей нормировке

$$\frac{x^2}{\epsilon_x} + \frac{y^2}{\epsilon_y} + \frac{z^2}{\epsilon_z} = 1 \quad (4,27a)$$

— уравнение эллипсоида, главные оси которого направлены вдоль главных осей тензора диэлектрической постоянной. Это — эллипсоид нормалей или эллипсоид индексов или индикатриса световой волны в кристалле. С помощью индикатрисы мы имеем возможность геометрически решить интересующую нас задачу о значениях скоростей и направлениях распространения световых волн в кристалле.

Положение и форма индикатрисы фиксированы относительно кристалла и определяются его симметрией. Нормаль к волновой поверхности \vec{s} задается направлением падения света и может иметь произвольную ориентацию относительно индикатрисы. Проведем вектор \vec{s} из центра индикатрисы (рис. 19). Плоскость волны, нормальная к \vec{s} , пересечет индикатрису и даст в сечении эллипс. Можно показать, что величины его главных осей определяют оба значения c_n — они обратно пропорциональны c_n , а их направления — направления колебаний, направления вектора \vec{D} . Для этой цели нужно,

очевидно, решить совместно уравнение индикатрисы (4,27а) и уравнение плоскости волны

$$s_x x + s_y y + s_z z = 0.$$

Решением будет эллипс. Найдя его главные оси, мы можем доказать, что их направляющие косинусы в системе координат x, y, z

совпадают с направляющими косинусами \vec{D}' и \vec{D}'' , а длины полуосей равны $\frac{c}{c_n'}$ и $\frac{c}{c_n''}$.¹

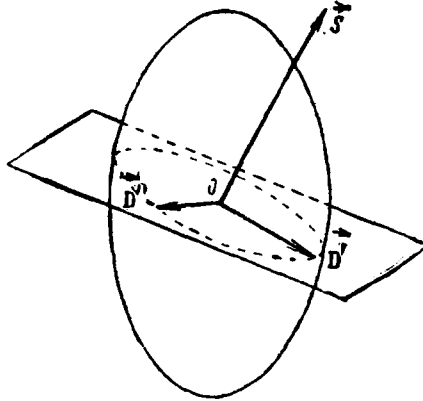


Рис. 19. Эллипсоид нормалей.

Что эти направления действительно перпендикулярны (таковы главные оси эллипса), может быть доказано следующим образом.

Воспользуемся соотношениями (4,18а) и (4,20).

Пусть \vec{D}' — вектор, соответствующий первому корню уравнения (4,20), равному $c_n'^2$, вектор \vec{D}'' соответствует второму корню $c_n''^2$. Имеем:

$$\begin{aligned} \vec{D}' \vec{D}'' &= D'_x D''_x + D'_y D''_y + D'_z D''_z = (\vec{E} \vec{s})^2 \left\{ \frac{s_x}{c_n'^2 - c_x^2} \cdot \frac{s_x}{c_n''^2 - c_x^2} + \right. \\ &+ \left. \frac{s_y}{c_n'^2 - c_y^2} \frac{s_y}{c_n''^2 - c_y^2} + \frac{s_z}{c_n'^2 - c_z^2} \frac{s_z}{c_n''^2 - c_z^2} \right\} = \\ &= \frac{(\vec{E} \vec{s})^2}{c_n'^2 - c_n''^2} \left\{ \frac{s_x^2}{c_n'^2 - c_x^2} + \frac{s_y^2}{c_n'^2 - c_y^2} + \frac{s_z^2}{c_n'^2 - c_z^2} - \right. \\ &\left. - \frac{s_x^2}{c_n''^2 - c_x^2} - \frac{s_y^2}{c_n''^2 - c_y^2} - \frac{s_z^2}{c_n''^2 - c_z^2} \right\} = 0, \quad (4,28) \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

¹ Ср. М. Борн, Оптика, § 60.

Таким образом, векторы \vec{D}' , \vec{D}'' и \vec{s} — нормальны друг к другу. То же относится к „лучевым“ векторам \vec{E}' , \vec{E}'' , \vec{S} . В последнем случае построение осуществляется при помощи лучевого эллипсоида

$$\epsilon_x x^2 + \epsilon_y y^2 + \epsilon_z z^2 = 1. \quad (4,29)$$

При помощи индикатрисы удается особенно просто рассмотреть оптические свойства кристалла.

Прежде всего необходимо установить направление луча света в кристалле при заданном направлении волновой нормали \vec{s} . Для этого мы можем сделать следующее построение (рис. 20).

Проводим вектор нормали \vec{s} . Вектор \vec{D}' , показывающий направление колебаний, соответствующее первому решению n' , нормален к \vec{s} и направлен вдоль OA . Луч \vec{S}' лежит, в соответствии с изложенным, в той же плоскости и направлен под углом θ' к \vec{s} . BAC — часть поверхности индикатрисы с центром O . Проводим нормаль AN к индикатрисе.

Перпендикуляр, опущенный на прямую AN из точки O , дает направление луча \vec{S}' , сама прямая AN дает направление колебаний, а лучевая скорость c' пропорциональна $\frac{1}{AN}$. Действительно, поскольку OA есть одна из главных осей эллипса сечения индикатрисы волновой плоскостью $rs = 0$, как сказано

$$OA \sim \frac{1}{c''}.$$

Из построения следует, что

$$OA : AN = \frac{1}{\cos \theta'}.$$

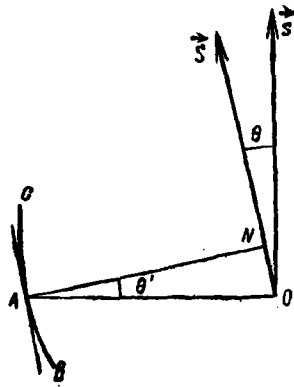


Рис. 20. Нахождение направления луча.

откуда $\frac{1}{AN} \sim \frac{c_n}{\cos \theta'}$ и, согласно (4,17), $\frac{1}{AN} \sim c'_s$. Аналогичное построение при помощи второй полуоси эллипса сечения дает второй луч \vec{S}'' с направлением, отличным от первого луча \vec{S}' , и с другой скоростью c''_s . Таким образом, мы приходим к заключению, что луч, попадающий в кристалл, распадается на два луча с взаимно перпендикулярными направлениями колебаний и разными скоростями. Направления этих двух лучей могут быть, очевидно, найдены при помощи следующего построения (рис. 21).¹

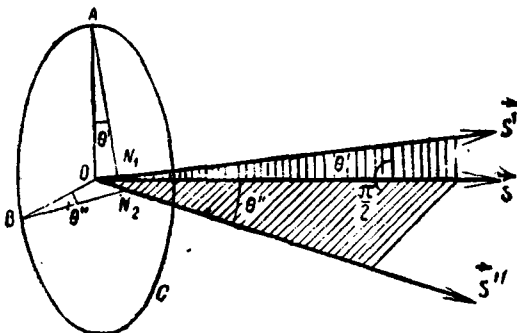


Рис. 21. Построение для нахождения лучевых векторов.

Для того чтобы найти два луча \vec{S}' и \vec{S}'' , принадлежащих данной нормали \vec{s} , находим эллипс сечения ABC . Определив главные оси OA и OB , строим в точках A и B нормали к индикатрисе AN_1 и AN_2 . Лучи \vec{S}' и \vec{S}'' направлены вдоль нормалей к AN_1 и AN_2 , проведенных из центра O ; направления колебаний для луча \vec{S}' (направление \vec{D}') совпадает с OA , для луча \vec{S}'' \vec{D}'' совпадает с OB . Как это было уже показано, эти направления не являются нормальными к лучам. Лучевые скорости пропорциональны, соответственно, $\frac{1}{AN_1}$ и $\frac{1}{AN_2}$.

¹ F. P o c k e l s, Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig (1906), стр. 54.

При помощи другого построения мы можем по заданному направлению луча найти соответствующие ему два направления нормалей.

§ 19. Двойное лучепреломление в прозрачных кристаллах

Рассмотрим теперь более детально оптическое поведение кристаллов, принадлежащих к различным группам симметрии. Все сказанное нами в § 17 о свойствах симметрии симметричного тензора второго ранга a_{ik} может быть целиком применено к тензору диэлектрической постоянной ϵ_{ik} . Приводя тензор a_{ik} или, что то же, ϵ_{ik} к главным осям, мы, в силу изложенного в § 17, должны различать три случая: кристаллов кубической системы, для которых эллипсоид ϵ_{ik} обращается в шар $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z$; кристаллов с одним выделенным направлением, вдоль которого направлена одна из главных осей эллипсоида ϵ_{ik} , причем $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$; кристаллов тетрагональной и гексагональной систем; кристаллов, принадлежащих к ромбической, моноклинной и триклинной системам, для которых $\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z$. Тут же укажем, что значения составляющих тензора ϵ_{ik} , определяемых оптическими поляризуемостями частиц, образующих кристалл, должны различаться для разных длин волн, должна иметь место дисперсия (ср. гл. 3). В общем случае, для каждого значения λ мы получим свой эллипсоид ϵ_{ik} с направлениями главных осей, свойственными именно данному значению λ и, следовательно, различными для различных λ . Однако в тех случаях, когда направления одной или двух или всех трех главных осей эллипсоида заданы симметрией кристалла, соответствующие главные оси одни и те же для любых длин волн. Эллипсоид нормалей, т. е. индикатриса, имеет, очевидно, ту же симметрию, что и эллипсоид ϵ_{ik} . Сведем все эти случаи в таблицу (табл. 26).

Начнем наше рассмотрение со случая наиболее высокой симметрии — кубического кристалла. Здесь $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \epsilon$, следовательно, $c_x = c_y = c_z = c_1$, и уравнение нормалей (4,20а) принимает форму

$$(c_n^2 - c_1^2)^2 (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2) = (c_n^2 - c_1^2)^2 = 0, \quad (4,30)$$

откуда

$$c_n = c_1, \quad (4,31)$$

Система	Триклинная	Моноклинная
Оси эллипсоида ϵ_{ik}	Три оси, меняющиеся с λ	Одна ось фиксирована (совпадающая с C_2), две оси меняющиеся с λ
Симметрия тензора ϵ_{ik}	C_i , при приведении к главным осям D_{2h}	C_{2h} , при приведении к главным осям D_{2h}
Индикатриса представляет собой	трехосный эллипсоид,	
Кристалл оптически	двухосный	

т. е. корни совпадают, имеется только одно значение скорости $c_n = \frac{c}{n}$ — двойного лучепреломления нет. В этом случае $c_o = c_n$ и свойства лучепреломления в кристалле совпадают со свойствами изотропного тела.

Для одноосных кристаллов уравнение индикатрисы имеет вид:

$$\frac{x^2 + y^2}{\epsilon_x} + \frac{z^2}{\epsilon_z} = 1. \quad (4,32)$$

Или, обозначив



$$\epsilon_x = n_o^2 = \frac{c^2}{c_o^2}; \quad \epsilon_z = n_e^2 = \frac{c^2}{c_e^2}, \quad (4,33)$$

$$\frac{x^2 + y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1. \quad (4,34)$$

Это — эллипсоид вращения с полуосями n_o и n_e . Лучевые скорости могут быть найдены непосредственно из уравнения нормалей (4,20а), принимающего вид

$$(c_n^2 - c_o^2) \cdot [(c_n^2 - c_o^2)(s_x^2 + s_y^2) + (c_n^2 - c_o^2)s_z^2] = 0. \quad (4,35)$$

Таблица 26

Ромбическая	Тетрагональная и гексагональная	Кубическая
Три фиксированных оси, совпадающих с осями C_2 кристалла	 Одна ось фиксирована (ось C_n), две оси сво- бодно вращаются около C_n	 Три оси свободно вращаются
D_{2h}	$D_{\infty h}$	K_h
симметрия D_{2h}	эллипсоид вращения, симметрия $D_{\infty h}$	шар, симметрия K_h
эллипсоид	одноосный	изотропный

Если вектор нормали \vec{s} составляет угол φ с выделенной кристаллографической осью z , то

$$s_x^2 + s_y^2 = \sin^2 \varphi; \quad s_z^2 = \cos^2 \varphi.$$

Уравнение (4,35) распадается на уравнения

$$c_n'^2 = c_o^2 \quad (4,36)$$

и

$$c_n''^2 = c_o^2 \cos^2 \varphi + c_o^2 \sin^2 \varphi. \quad (4,37)$$

Это — уравнения, записанные в полярных координатах.

Поверхность нормалей имеет, следовательно, две полости: шар радиуса $c_n' = c_o$ и поверхность вращения четвертого порядка — овалоид (4,37). Те же значения c_n' и c_n'' могут быть получены путем рассмотрения индикатрисы (рис. 22). В одноосном кристалле положение осей x, y — произвольно. При этом, что \vec{s} лежит в плоскости xz — плоскости главного сечения.

Рассмотрим эллипс сечения индикатрисы плоскостью xz .
Малая полуось эллипса сечения индикатрисы плоскостью волны

с нормалью \vec{s} направлена вдоль оси y и имеет величину $\frac{c}{c'_n} = \frac{c}{c_o}$, следовательно, вновь имеем

$$c'_n = c_o.$$

Нужно определить длину большой полуоси AO . Уравнение прямой AOB

$$z = -x \operatorname{tg} \varphi.$$

Уравнение эллипса в плоскости xz

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1.$$

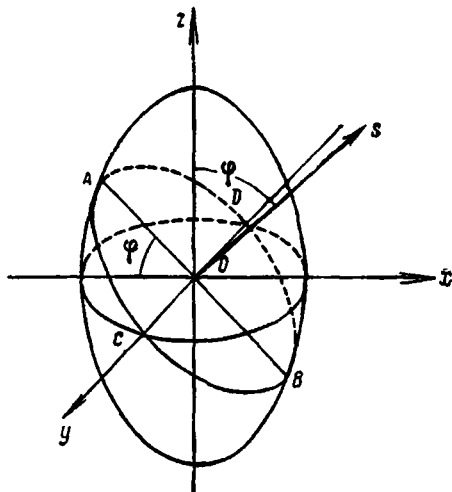


Рис. 22. Нахождение направлений колебаний вектора \vec{D} и скоростей.

Решая эти два уравнения совместно, находим координаты точки A :

$$x_A = -\frac{c \cos \varphi}{\sqrt{c_o^2 \cos^2 \varphi + c_e^2 \sin^2 \varphi}}, \quad z_A = \frac{c \sin \varphi}{\sqrt{c_o^2 \cos^2 \varphi + c_e^2 \sin^2 \varphi}}$$

и точки B :

$$x_B = \frac{c \cos \varphi}{\sqrt{c_o^2 \cos^2 \varphi + c_e^2 \sin^2 \varphi}}, \quad z_B = -\frac{c \sin \varphi}{\sqrt{c_o^2 \cos^2 \varphi + c_e^2 \sin^2 \varphi}}.$$

Длина полуоси равна

$$\begin{aligned} \frac{c}{c'_n} &= \frac{AB}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{(x_A - x_B)^2 + (z_A - z_B)^2} = \\ &= \frac{c}{\sqrt{c_o^2 \cos^2 \varphi + c_e^2 \sin^2 \varphi}}, \end{aligned}$$

откуда

$$c_n'' = \sqrt{c_o^2 \cos^2 \varphi + c_e^2 \sin^2 \varphi},$$

т. е. вновь соотношение (4,37).

Таким образом, каждому направлению \vec{s} соответствуют две волны — обыкновенная, со скоростью по нормали $c_n' = c_o$, не зависящей от направления, т. е. ведущая себя так же, как обыкновенная волна в изотропной среде, и необыкновенная, со скоростью c_n'' , зависящей от направления \vec{s} по отношению

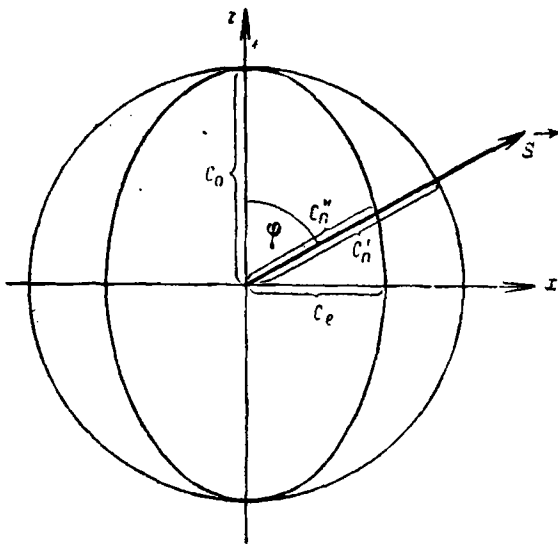


Рис. 23. Сечение поверхности нормалей для положительного кристалла.

к оси симметрии кристалла. Только в направлении этой оси, при $\varphi = 0$ эти скорости совпадают:

$$c_n' = c_n'' = c_o \text{ при } \varphi = 0. \quad (4,38)$$

Направление, в котором осуществляется это условие, называется главной оптической осью. Так как в рассматриваемом

случае существует только одно такое направление, соответствующие кристаллы называются одноосными.

$$\text{При } \varphi = \frac{\pi}{2} \quad c'_n = c_o; \quad c''_n = c_o.$$

Одноосные кристаллы, в которых $c_o > c_e$, называются положительными (рис. 23), в которых $c_o < c_e$, называются отрицательными (рис. 24).

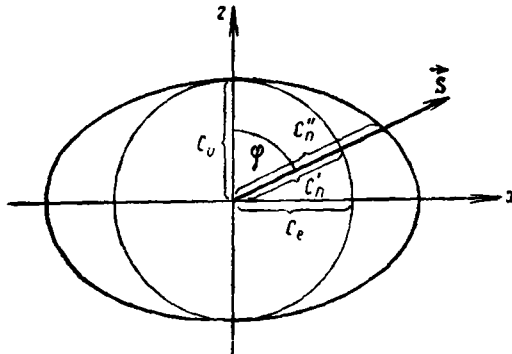


Рис. 24. Сечение поверхности нормалью для отрицательного кристалла.

Направление колебаний \vec{D}' соответствует, согласно изложенным свойствам индикатрисы, малой полуоси OC эллипса сечения $ACBD$ (рис. 22) и, следовательно, направление колебаний вектора \vec{D} обыкновенного луча перпендикулярно главному сечению \vec{s} , \vec{z} . Направление колебаний \vec{D}'' — вектора \vec{D} необыкновенного луча совпадает с направлением большой полуоси AO и, следовательно, лежит в плоскости главного сечения.

Скорости обыкновенного и необыкновенного лучей больше всего разнятся при значении $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Если кристалл вырезан таким образом, что главная ось его составляет угол ψ с нормалью к преломляющей поверхности (рис. 25), то наибольшее двойное лучепреломление осуществится при угле падения $\frac{\pi}{2} - \psi$.

При этом разность углов преломления обыкновенного и необыкновенного лучей будет равна

$$\arcsin\left(\cos\psi\frac{c_0}{c}\right) - \arcsin\left(\cos\psi\frac{c_e}{c}\right).$$

Таким образом, мы получили объяснение известного явления двойного лучепреломления, изображенного на схематическом рис. 25.

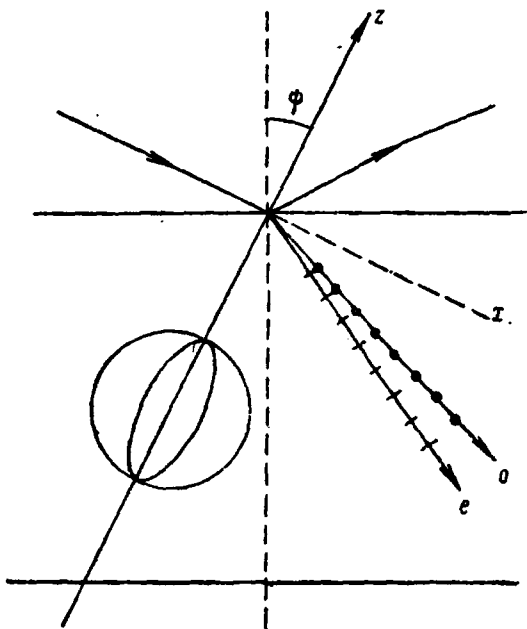


Рис. 25. Двойное лучепреломление.

При прохождении линейно поляризованного света через двоякопреломляющую кристаллическую пластинку, вырезанную под углом к оптической оси, свет становится, как легко заключить из предшествующего изложения, в общем случае эллиптически поляризованным. Как известно, пластинки различной толщины такого рода широко применяются в оптике в качестве компенсаторов и т. д.

Как это впервые показал А. И. Садовский,¹ кристаллическая пластинка, перерабатывающая плоско поляризованные электромагнитные волны в эллиптически поляризованные, т. е. во вращающееся электромагнитное поле, сама получает вращающий момент обратного знака. Эти пондеромоторные силы поля световой волны очень невелики.

Для нахождения поверхности, до которой доходит в данный момент t энергия, распространяющаяся из центра индикатрисы O , т. е. для нахождения действительной поверхности волны, можно провести рассмотрение, аналогичное вышеизложенному.² Поверхность волны есть лучевая поверхность. Она не совпадает с поверхностью нормалей. Фронт волны касателен к лучевой поверхности, но пересекает поверхность нормалей.

Приводим сводку оптических свойств некоторых одноосных кристаллов (табл. 27).

В последнем столбце таблицы приведено максимальное для данного кристалла значение угла θ между направлениями \vec{S} и \vec{s} для необыкновенного луча. Для обыкновенного луча эти направления очевидно совпадают.

Кристаллы триклинной, моноклинной и ромбической систем имеют индикатрису, являющуюся трехосным эллипсоидом. Это — двухосные кристаллы. Мы ограничимся лишь самой краткой их характеристикой.

В случае двухосных кристаллов все три главных значения тензора ϵ_{ik} различны:

$$\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z.$$

Положим, без ограничения общности $\epsilon_z > \epsilon_y > \epsilon_x$, следовательно

$$c_z < c_y < c_x.$$

Поверхность нормалей имеет весьма сложную форму. Рассмотрим ее главные сечения. Сечение в плоскости yz получим, положив $s_x = 0$. Имеем:

$$\left. \begin{aligned} c_n'^2 &= c_x^2 \\ c_n''^2 &= c_z^2 s_y^2 + c_y^2 s_z^2 \end{aligned} \right\}$$

¹ Ср. ЖРФХО 29, 82 (1897).

² См. Г. С. Ландсберг, Оптика. (1947), § 135, 137.

Кристалл	Химический состав	Система	Класс	n_o	n_e	Знак	$\theta_{\text{макс}}$
Каломель	Hg_2Cl_2	Тетрагон.	D_{4h}	1,96	2,60	+	$15^{\circ}59'$
Натриевая селитра	NaNO_3	Гексагон.	D_6	1,5852	1,3348	-	$9^{\circ}50'$
Кальцит	CaCO_3	Гексагон.	D_{3d}	1,65850	1,48635	-	$6^{\circ}16'$
Циркон	ZrSiO_4	Тетрагон.	D_{4h}	1,92	1,97	+	$1^{\circ}28'$
Турмалин	$\text{Si}_3\text{O}_{36}(\text{BOH})_4\text{R}_3\text{Al}_6$	Гексагон.	C_{3v}	1,6366	1,6193	-	$0^{\circ}36'$
Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	Гексагон.	D_{6h}	1,58208	1,57565	-	$0^{\circ}14'$
Апатит	$\text{Ca}(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Гексагон.	C_{6h}	1,64607	1,64172	-	$0^{\circ}9''$

уравнения окружности и овала (рис. 26):

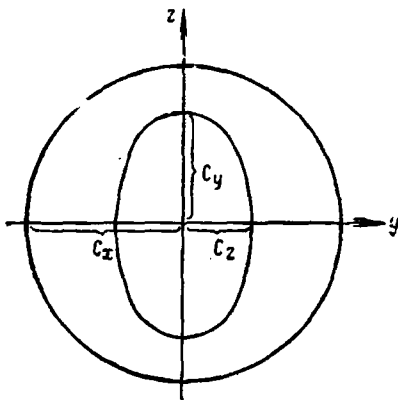


Рис. 26. Сечение поверхности нормалей двухосного кристалла плоскостью yz .

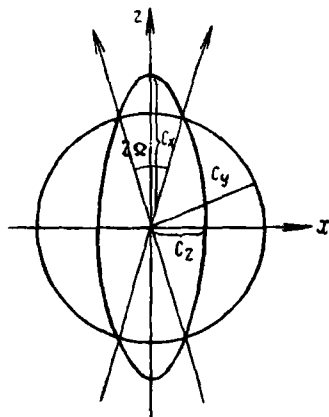


Рис. 27. Сечение поверхности нормалей двухосного кристалла плоскостью xz .

В плоскости xz , $s_y = 0$, (рис. 27)

$$\left. \begin{aligned} c_n'^2 &= c_y^2 \\ c_n''^2 &= c_x^2 s_x^2 + c_x^2 s_z^2 \end{aligned} \right\} (4.38a)$$

В плоскости xy , $s_z = 0$ (рис. 28)

$$\left. \begin{aligned} c_n'^2 &= c_x^2 \\ c_n''^2 &= c_y^2 s_x^2 + c_x^2 s_y^2 \end{aligned} \right\} (4.38b)$$

В плоскости $xу$ окружность лежит внутри овала, в плоскости yz — овал лежит внутри окружности, а в плоскости xz они пересекаются в четырех точках, удовлетворяющих условию

$$c_y^2 = c_x^2 s_x^2 + c_x^2 s_z^2. \quad (4.39)$$

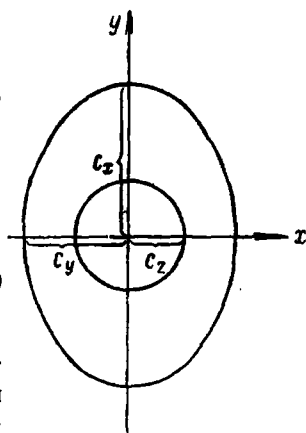


Рис. 28. Сечение поверхности нормалей двухосного кристалла плоскостью xy .

Или, в прямоугольных координатах, $c_n s_x = x$, $c_n s_y = y$,
 $c_n s_z = z$

$$\left. \begin{aligned} (x^2 + z^2) c_y^2 &= c_x^2 x^2 + c_z^2 z^2 \\ x^2 (c_y^2 - c_x^2) &= z^2 (c_x^2 - c_y^2). \end{aligned} \right\} \quad (4,39a)$$

Точки пересечения имеют координаты

$$1) \quad x, \quad x \sqrt{\frac{c_y^2 - c_x^2}{c_x^2 - c_y^2}};$$

$$2) \quad x, \quad -x \sqrt{\frac{c_y^2 - c_x^2}{c_x^2 - c_y^2}};$$

$$3) \quad -x, \quad -x \sqrt{\frac{c_y^2 - c_x^2}{c_x^2 - c_y^2}};$$

$$4) \quad -x, \quad x \sqrt{\frac{c_y^2 - c_x^2}{c_x^2 - c_y^2}}.$$

Точки 1) и 3) лежат на одной прямой

$$z = x \operatorname{tg} \beta' = x \sqrt{\frac{c_y^2 - c_x^2}{c_x^2 - c_y^2}}. \quad (4,40)$$

Точки 2) и 4) также лежат на прямой

$$z = x \operatorname{tg} \beta'' = -x \sqrt{\frac{c_y^2 - c_x^2}{c_x^2 - c_y^2}}. \quad (4,41)$$

Вдоль этих двух прямых скорости c'_n и c''_n совпадают. Следовательно, эти прямые являются двумя главными оптическими осями двухосного кристалла. Можно и в общем виде показать, что для трехосной индикатрисы мы получим две главных оптических оси (бинормали), лежащие в плоскости xz .

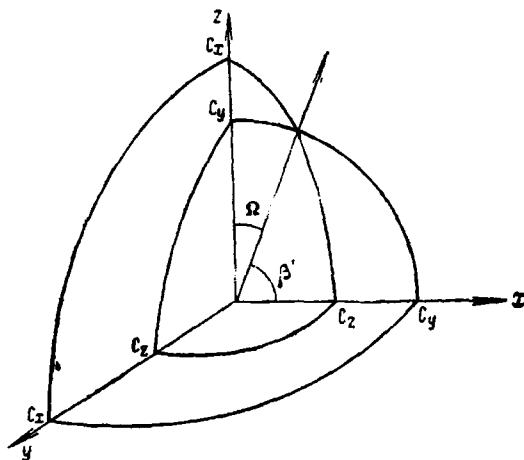


Рис. 29. Часть поверхности нормалей двуосного кристалла.

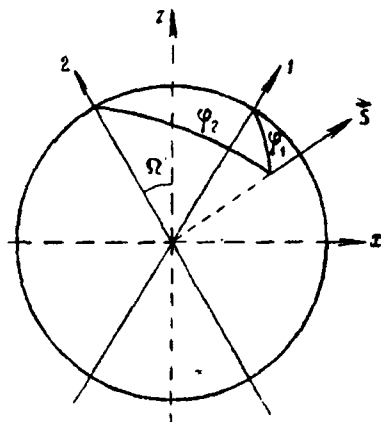


Рис. 30. Направления бинормалей 1 и 2 и вектора \vec{s} .

Представим общую форму поверхности нормалей (один октант) на рис. 29. Угол Ω — угол, составляемый бинормалью (4,40) с осью z — большой осью индикатрисы. Очевидно, что $\Omega = \frac{\pi}{2} - \beta'$ и

$$\operatorname{tg} \Omega = \sqrt{\frac{c_x^2 - c_y^2}{c_y^2 - c_z^2}}; \quad \sin \Omega = \sqrt{\frac{c_x^2 - c_y^2}{c_x^2 - c_z^2}}. \quad (4,42)$$

Угол, образуемый двумя бинормальями, равен 2Ω . Двойное лучепреломление в двухосном кристалле определяется разностью скоростей c'_n и c''_n . Значение этой разности зависит от направления нормали к падающей волне \vec{s} . Найдем выражение $c'_n - c''_n$, задав направление \vec{s} по отношению к главным оптическим осям (бинормальям) (рис. 30). Имеем косинус угла между \vec{s} и первой бинормалью

$$\cos \varphi_1 = s_x \sin \Omega + s_z \cos \Omega \quad (4,43)$$

и аналогичное выражение для косинуса угла со второй бинормалью

$$\cos \varphi_2 = -s_x \sin \Omega + s_z \cos \Omega, \quad (4,43a)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} s_x \sin \Omega &= \sin \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} \sin \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2} \\ s_z \cos \Omega &= \cos \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} \cos \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (4,44)$$

Имеем уравнение плоскости волны:

$$s_x^2 + s_z^2 = 1 - s_y^2. \quad (4,45)$$

Подставляя (4,44) и (4,45) в уравнение поверхности нормалей (4,20), получаем:

$$\begin{aligned} & \frac{\sin^2 \left(\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2} \right) \sin^2 \left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2} \right)}{\sin^2 \Omega} \left(\frac{1}{c_n^2 - c_x^2} - \frac{1}{c_n^2 - c_y^2} \right) + \\ & + \frac{\cos^2 \left(\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2} \right) \cos^2 \left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2} \right)}{\cos^2 \Omega} \left(\frac{1}{c_n^2 - c_x^2} - \frac{1}{c_n^2 - c_y^2} \right) + \\ & + \frac{1}{c_n^2 - c_y^2} = 0. \quad (4,46) \end{aligned}$$

Или, так как, согласно (4,42).

$$\sin \Omega = \sqrt{\frac{c_x^2 - c_y^2}{c_x^2 - c_z^2}}; \quad \cos \Omega = \sqrt{\frac{c_y^2 - c_z^2}{c_x^2 - c_z^2}};$$

$$\sin^2\left(\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}\right) \frac{c_x^2 - c_z^2}{c_n^2 - c_x^2} -$$

$$- \cos^2\left(\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}\right) \frac{c_x^2 - c_z^2}{c_n^2 - c_x^2 + (c_x^2 - c_z^2)} + 1 = 0. \quad (4,46a)$$

Введем переменную

$$w = \frac{c_n^2 - c_x^2}{c_z^2 - c_x^2}.$$

Уравнение (4,46a) имеет вид

$$w^2 - w \left\{ \sin^2\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2}\right) \right\} +$$

$$+ \sin^2\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2}\right) = 0 \quad (4,46b)$$

и имеет решения

$$w' = \sin^2\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}\right); \quad w'' = \sin^2\left(\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2}\right),$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} c_n'^2 &= \frac{c_x^2 + c_z^2}{2} + \frac{c_x^2 - c_z^2}{2} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) \\ c_n''^2 &= \frac{c_x^2 + c_z^2}{2} + \frac{c_x^2 - c_z^2}{2} \cos(\varphi_2 + \varphi_1). \end{aligned} \right\} \quad (4,47)$$

Имеем:

$$c_x > c_n' > c_y > c_n'' > c_z \quad (4,48)$$

и

$$c_n'^2 - c_n''^2 = (c_x^2 - c_z^2) \sin \varphi_1 \sin \varphi_2. \quad (4,49)$$

Приведем в заключение значения главных показателей преломления $n_a = \frac{c}{c_x}$, $n_b = \frac{c}{c_y}$, $n_c = \frac{c}{c_z}$, а также угла между двумя бинормальными для некоторых оптически двухосных кри-

Вещество	Формула	Система	Класс	n_a	n_b	n_c	2Ω
Сера ромбическая	S	Ромбич.	D_{2h}	1,95047	2,03832	2,24052	$72^{\circ}20'$
Церуссит	PbCO ₃	Ромбич.	D_{2h}	1,80368	2,07628	2,07803	$171^{\circ}46'$
Арагонит	CaCO ₃	Ромбич.	D_{2h}	1,53013	1,68157	1,68589	$162^{\circ}10'$
Барит	BaCO ₃	Ромбич.	D_{2h}	1,63630	1,63745	1,64797	$36^{\circ}45'$
Ангидрит	CaSO ₄	Ромбич.	D_{2h}	1,56962	1,57553	1,61362	$43^{\circ}49'$
Гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	Монокл.	C_{2h}	1,52046	1,52260	1,52962	$58^{\circ}5'$
Слюда	—	Монокл.	—	1,5609	1,5941	1,5997	$136^{\circ}11'$
Топаз	Al ₂ F ₂ SiO ₄	Ромбич.	D_{2h}	1,61161	1,61375	1,62109	$56^{\circ}5'$
Андалузит	Al ₂ SiO ₅	Ромбич.	D_{2h}	1,632	1,638	1,643	$96^{\circ}46'$
Винная кислота	C ₄ H ₆ O ₆	Монокл.	C_2	1,4948	1,5347	1,6051	$76^{\circ}56'$

Дисперсионная зависимость оптических постоянных кристалла ярко иллюстрируется следующими данными, относящимися к молекулярному кристаллу антрацена (моноклинной системы), полученными по методу И. В. Обреимова¹ (табл. 29).

Таблица 29

λ (Å)	n_a	n_b	n_c	2Ω	λ (Å)	n_a	n_b	n_c	2Ω
5480	1,565	1,80	2,19	91°	4360	1,615	1,97	2,35	76°
5460	1,57	1,817	2,22	90°	4200	1,64	2,07	2,41	67°
4900	1,59	1,86	2,26	85°	4100	1,67	2,22	2,48	51°
4600	1,60	1,90	2,31	83°	4050	1,705	2,42	2,53	32°

Очень сильные изменения постоянных с длиной волны связаны с наличием близких полос поглощения антрацена. Для действительного понимания этих явлений необходимо ознакомление со свойствами поглощающих кристаллов (§ 21). В последующих главах мы не раз будем обращаться к оптике молекулярной кристаллической решетки.

§ 20. Молекулярная теория двойного лучепреломления

Мы изложили в предыдущих параграфах феноменологическую теорию двойного лучепреломления. Свойства кристалла мы охарактеризовали только его симметрией, совершенно не касаясь микроскопического строения. Очевидно, что задачей молекулярной теории является установление связи между свойствами частиц, образующих кристалл, и их действительным расположением, познаваемым в результате рентгенографического исследования, с одной стороны, и двойным лучепреломлением — с другой.

Детальная теория распространения электромагнитных волн в кристаллической решетке, построенной из поляризующихся

¹ И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, И. В. Родникова. ЖЭТФ 18, 409 (1948); ср. также И. В. Родникова и А. Ю. Эйчис. ЖЭТФ 20, 69 (1950) (фенантрен).

частиц (атомов, ионов или молекул), разрабатывалась рядом ученых.¹ Мы ограничимся в этом параграфе некоторыми общими указаниями и разбором частных случаев, которые помогут уяснить сущность молекулярной теории.

Первая задача состоит в нахождении напряженности эффективного поля, действующего на частицы в кристаллической решетке (ср. § 5). Мы уже указывали, что в случае кубической решетки справедливо выражение эффективного поля, аналогичное полученному Лорентцом для газа. Напряженность эффективного поля имеет вид

$$\vec{E}_e = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}. \quad (4,50)$$

В общем случае анизотропного кристалла этот вывод заведомо непригоден. Имелись попытки вывести общее выражение для эффективного поля по методу, аналогичному лорентцову (§ 5), с тем отличием, что вместо сферы, окружающей частицу, подвергающуюся действию поля, в кристалле вырезался эллипсоид. Эллипсоид подбирается таким образом, чтобы действие всех находящихся в нем частиц на центральную взаимно компенсировалось. При этом действительно удается получить различные значения эффективного поля вдоль трех главных осей эллипсоида, а следовательно, и три различных значения главных диэлектрических постоянных. Однако такое рассмотрение не дает возможности связать эти значения со свойствами частиц решетки. Для установления этой связи необходимо изучение конкретных моделей кристаллической решетки.

Первые работы в этом направлении относились к ионным решеткам. Построение теории в этом случае значительно более просто, чем в случае молекулярной и атомной решетки. Силы, действующие между ионами, в первом приближении могут считаться имеющими простую электростатическую природу и, что особенно важно для нашей задачи, электроны, ответственные за оптические свойства кристалла, могут быть с достаточной надежностью приписаны аниону.

¹ Ср. М. Борн и М. Гёпперт-Майер, Теория твердого тела. ОНТИ, 1938, стр. 336 и далее. См. также литературу, указанную на стр. 46.

Сформулируем обсуждаемую задачу. Дано строение кристаллической решетки, известное из результатов рентгенографического исследования, даны поляризуемости ионов, образующих решетку. Требуется вычислить главные значения показателя преломления кристалла и их дисперсию.

Гиллераас¹ предпринял соответствующий расчет для кристалла Hg_2Cl_2 , обладающего особенно большим двойным лучепреломлением (ср. табл. 30).

Строение элементарной ячейки кристалла показано на рис. 31. Кристалл тетрагональной системы класса D_{2h} . Гиллераас приписывает все оптические, «резонансные» электроны иону Cl^- , считая, что решетка построена из ионов Hg^+ и Cl^- .

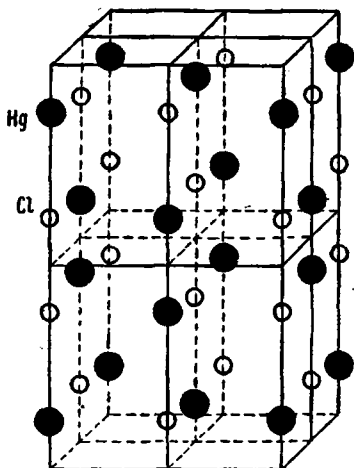


Рис. 31. Строение кристаллической решетки Hg_2Cl_2 .

Гиллераасу удалось удовлетворить опытным данным при помощи двучленной дисперсионной формулы. Ввиду различного расположения ионов вдоль оси C_4 и перпендикулярно к ней, для этих двух направлений получают различные значения f_k и ω_k . Результаты существенно зависят от параметра решетки β (ср. рис. 31). Соответствующим подбором параметров f_k , ω_k и β удается добиться

силы, действующие на эти электроны, и считая их в первом приближении упругими, находим собственные частоты системы. Силы осцилляторов подбираются так, чтобы удовлетворить опытным значениям n' и n'' .

При этом Гиллераас исходит из формулы

$$n^2 - 1 = 4\pi N \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (4.51)$$

где суммирование распространяется по всем электронам элементарной ячейки.

Формула (4.51) может быть представлена в виде

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi}{v} \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}, \quad (4.51a)$$

где v — объем элементарной ячейки.

Гиллераасу удалось удовлетворить опытным данным при помощи

¹ E. Hylleraas, Zs. Phys. 36, 859 (1926); 44, 871 (1927); Zs. Krist. 65, 469 (1927).

совпадения вычисленных и экспериментальных данных, как в случае Hg_2Cl_2 , так и для кристаллов рутила и анатаза. Приводим таблицу.

Таблица 30

Вещество	Кристалл	n_a		n_b		$n_b - n_a$	
		вычисл.	наблюд.	вычисл.	наблюд.	вычисл.	наблюд.
Hg_2Cl_2 каломель $\lambda = 6708\text{Å}$ $\lambda = 5890\text{Å}$ $\lambda = 5350\text{Å}$	Тетрагон. D_{4h}						
		1,9555	1,9556	2,6007	2,6006	0,6452	0,6450
		1,9732	1,9733	2,6568	2,6559	0,6836	0,6826
		1,9904	1,9908	2,7130	2,7129	0,7226	0,7221
TiO_2 рутил $\lambda = 5890\text{Å}$	Тетрагон. D_{4h}						
		2,6187	2,6152	2,9258	2,9029	0,3071	0,2877
TiO_2 анатаз $\lambda = 5890\text{Å}$	Тетрагон. D_{4h}	2,5492	2,5618	2,4933	2,4886	-0,0559	-0,0732

Прекрасное совпадение в случае каломели не следует переоценивать. Несомненно, что в основе расчета лежит неправильная предпосылка о ионной природе связи в этом случае (также и для TiO_2). В действительности эти решетки имеют до некоторой степени молекулярную природу. Полученные значения частот не связываются в излагаемой работе со спектром поглощения кристалла. Гиллераас безо всяких оснований пользуется выражением Лорентц—Лоренца. Наконец, совпадение достигается специальным подбором параметров. Тем не менее, эти результаты интересны, так как, во всяком случае, ими отчетливо характеризуется качественная связь, имеющаяся между строением решетки и двойным лучепреломлением, и вскрывается физический смысл последнего.

Весьма простые предпосылки лежат в основе расчетов Брэгга¹ для кристаллов кальцита (CaCO_3), арагонита (CaCO_3) и Al_2O_3 . Брэгг считает, что поляризующимися являются только атомы кислорода в ионе CO_3^{--} и непосредственно рассматривает поляризуемость этих атомов в двух случаях—при направлении электрического

¹ W. Bragg. Proc. Roy. Soc. A 105, 370 (1924).

вектора, перпендикулярном оси C_3 плоского иона CO_3^{--} , совпадающей с направлением главной оси тригонального кристалла кальцита, и при направлении электрического вектора вдоль этой оси (рис. 32).

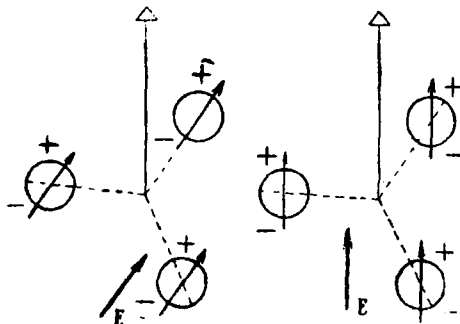


Рис. 32. Индуцированные диполи в ионе CO_3^{--} .

В первом случае вектор \vec{E} лежит в плоскости трех атомов кислорода и индуцирует в них диполи, которые создают дополнительное поле в том же направлении, что и \vec{E} . Во втором случае вектор \vec{E}

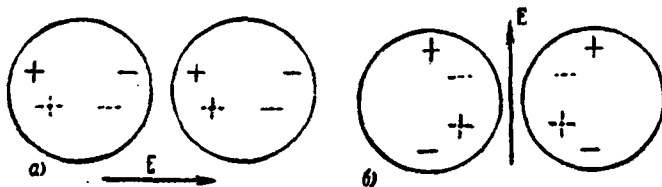


Рис. 33. К теории индуцированных диполей.

нормален к этой плоскости и поле индуцированных диполей противоположно \vec{E} (ср. рис. 33 и § 46, теория Зильберштейна). В результате поляризуемость системы вдоль оси и перпендикулярно к ней оказывается различной. Воспользовавшись известными значениями ионных рефракций, Брэгг вычисляет главные показатели преломления в хорошем согласии с опытом (табл. 31).

Арагонит — двухосный кристалл, но весьма близкий к одноосному и рассматривался Брэггом, как одноосный.

К этим работам в равной степени относятся вышеприведенные замечания по поводу расчетов Гиллерааса.

ТАБЛИЦА 31

	Система	n_a		n_b		n_c		$n_b - n_a$	
		вычисл.	наблюд.	вычисл.	наблюд.	вычисл.	наблюд.	вычисл.	наблюд.
		Кальцит CaCO_3	Тригон.	1,468	1,486	1,676	1,658	—	—
Арагонит CaCO_3	Робич	1,503	1,530	1,730	1,681	1,730	1,686	0,227	0,151

Перейдем к рассмотрению молекулярных решеток. В узлах таких решеток расположены молекулы, связанные друг с другом ван-дер-ваальсовыми силами. В общем случае молекулы анизотропны, за исключением имеющих симметрию T_d и O_h . В первую очередь оптическая анизотропия молекулярного кристалла определяется анизотропией молекул, из которых он образован, и их относительным расположением и ориентацией. Однако мы не имеем права полностью отождествлять молекулу в кристалле со свободной молекулой. Под действием соседних молекул происходит деформация рассматриваемой молекулы, выражающаяся, как правило, в понижении симметрии, а также изменение ее спектра, которым, в силу дисперсионной формулы, и определяется оптическое поведение вещества. Спектр вещества в кристаллическом состоянии отличен от спектра свободных молекул. Мы еще вернемся к этим вопросам, недавно рассматривавшимся А. С. Давыдовым,¹ в § 73 главы 12. Таким образом, полное решение задачи о двойном лучепреломлении в молекулярном кристалле требует знания не только структуры молекул, их анизотропной поляризуемости и относительного расположения, но и знания характера межмолекулярного взаимодействия в решетке и влияния его на спектр. Теория этих вопросов в настоящее время еще мало разработана. В то же время удается сделать ряд полноценных качественных выводов о свойствах кристалла на основании имеющихся данных о структуре молекул.

¹ А. С. Давыдов. ЖЭТФ 19, 168 (1949).

Вещество	Симм. молекулы	Симм. кристалла	n_a	n_b	n_c	$n_c - n_a$ или $n_b - n_a$	Знак	Примечание
1. „Сферические“ молекулы								
Пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$	T_d	C_{4v}	1,559	—	1,548	0,011	—	
2. Вытянутые молекулы								
Парафин $C_{25}H_{50}$	C_{2v}	—				Большое значение	+	Положительный знак и большая величина двойного лучепреломления связаны с тем, что молекулы расположены параллельно одной оси
Спирт $C_{16}H_{32}OH$	C_s	—				Большое значение	+	
$C_{18}H_{37}NH_2Cl$	C_s	—				Большое значение	—	Отрицательный знак показывает, что молекулы расположены по крайней мере в двух направлениях
CO_2	$D_{\infty h}$					0		Отсутствие двойного лучепреломления показывает, что линейные молекулы CO_2 располагаются по крайней мере в четырех направлениях

3. Плоские молекулы с двумя большими и одним малым показателем преломления

Нафталин $C_{10}H_8$ ($\lambda = 5461$)	V_h	—	1,525	1,722	1,945	0,420	+	Счевидно, что молекулы расположены приблизительно параллельно. Однако такое утверждение справедливо лишь если считать, что двойное лучепреломление определяется только самими молекулами. (Ср. гл. 12).
Антрацен $C_{14}H_{10}$ ($\lambda = 5461$)	V_h	—	1,556	1,786	1,959	0,403	—	
Хризен $C_{13}H_{12}$ ($\lambda = 5461$)	C_{2h}	—	1,585	1,787	2,068	0,483	+	
Мочевина $CO(NH_2)_2$	C_{2v}	—				Большое значение	+	Молекулы, если и не параллельны друг другу, то лежат вдоль одной линии
Спиро 5:5 дигидантоин $C_8H_4O_4N_4$	—	—	1,555	—	1,720	0,165	+	
Резорцин $C_6H_4(OH)_2$	C_{2v}	—	1,578	1,620	1,627	0,049	—	Малое значение, так как молекулы расположены по разным направлениям

¹ W. Wooster. Crystal Physics, Cambridge (1938), стр. 180.

Такого же рода выводы возможны и для некоторых ионных кристаллов. Так, можно утверждать, что двойное лучепреломление должно быть мало в решетках, содержащих тетраэдрические (симметрия T_d) ионы SO_4^{--} , ClO_4^- , SiO_4^{--} , обладающие изотропной поляризуемостью. Напротив, кристаллы, содержащие плоские ионы (симметрии D_{3h}) CO_3^{--} , NO_3^- , должны быть сильно анизотропными. То же относится к кристаллам, состоящим из линейно расположенных атомов или ионов (NaN_3 , KN_3 , Hg_2Cl_2) или из плоских сеток атомов или ионов (TiO_2).

Рассмотрим свойства некоторых молекулярных кристаллов (табл. 32).

Эти выводы зачастую подтверждаются прямыми рентгенографическими исследованиями структуры кристалла и находятся в хорошем соответствии (для ароматических соединений) с данными по анизотропии диамагнитной восприимчивости кристаллов, непосредственно связанной с аналогичным свойством молекул¹ (ср. § 55). Однако в кристалле возможны специфические явления, которые не позволяют целиком свести его оптические свойства к свойствам молекул (см. гл. 12, § 73).

Несколько работ было посвящено теоретическому расчету оптической анизотропии молекулярных кристаллов на основе сведений об анизотропии молекул и их расположения. Таковы расчеты Гендрикса и Деминга² для свойств оксалатов, давшие удовлетворительное согласие с опытом, но подлежащие критике, в той же мере, что и расчеты Гиллерааса и Брэгга. Сундрараджан³ изучил оптическую анизотропию семи кристаллов конденсированных ароматических соединений. Часть этих данных приведена в табл. 35. Сундрараджан попытался установить прямую связь между измеренными значениями рефракций кристалла и анизотропными поляризуемостями молекул, его образующих. Он пришел к заключению о неприменимости формулы Лорентц — Лоренца для таких кристаллов. В самом деле, постоянная внутреннего поля вдоль главной оси кристалла, расположенной почти перпендикулярно к плоскости молекулы, должна быть значительно больше, чем $\frac{4\pi}{3}$, так как в этом направлении

¹ Межмолекулярное взаимодействие оказывает гораздо более слабое влияние на диамагнитную восприимчивость, чем на электрическую поляризуемость молекулы.

² S. Hendricks a. W. Deming. Zs. Krist. 91, 290 (1935).

³ K. Sundrarajan. Zs. Krist. 93, 238 (1936).

молекулы упакованы особенно плотно. Напротив, в направлении, лежащем в плоскости молекулы, постоянная внутреннего поля должна быть меньше, чем $\frac{4\pi}{3}$. Сравнивая данные по свойствам кристалла и молекулы дифенила (рис. 34), Сундрараджан находит следующие

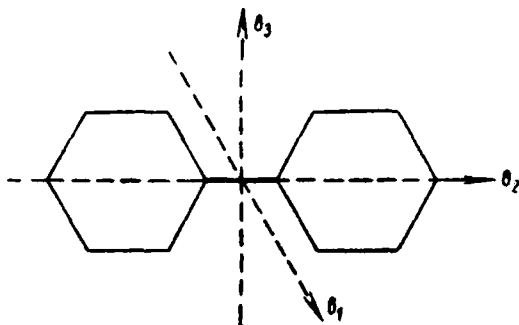


Рис. 34. Молекула дифенила.

значения постоянной внутреннего поля соответственно в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы, в направлении, лежащем вдоль длинной оси молекулы, и в направлении, лежащем в плоскости молекулы, перпендикулярно к ее длинной оси:

$$\gamma_1 = 6, \quad \gamma_2 = 4, \quad \gamma_3 = 2.5.$$

В основе расчета лежат формулы

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 4\pi \frac{N b_i}{N b_i (4\pi - 3\gamma_i) + 3}; \quad i = 1, 2, 3. \quad (4.52)$$

Здесь b_1, b_2, b_3 — главные поляризуемости молекулы, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — соответствующие константы внутреннего поля в кристалле.

§ 21. Кристаллы, поглощающие свет

Поглощение света в кристаллах представляет значительный интерес во многих отношениях. Изучая поглощение света в кристаллах, мы знакомимся с прохождением световых волн в электропроводящей среде (металлы), с межмолекулярным взаимодействием (молекулярные кристаллы, ср. § 19 и § 73 гл. 12), с весьма важным в принципиальном отношении явлением дихроизма. В молекулярной оптике именно это явление

различного поглощения световых волн с различным направлением колебаний вектора \vec{E} — наиболее интересно. В самом деле, молекулярный кристалл отличается от изотропного тела определенностью ориентаций молекул и, следовательно, установив поглощающую способность молекулярного кристалла по разным направлениям, мы получаем информацию об анизотропии поглощения света в отдельных молекулах.

Такого рода исследования могут проводиться непосредственно в проходящем свете путем изучения пропускания поляризованного света в различным образом ориентированных кристаллах. Об этом мы будем говорить подробнее в § 73 гл. 12. Здесь мы остановимся, главным образом, на свойствах света, отраженного поглощающим кристаллом. Очевидно, что только эти свойства могут служить источником сведений о поглощении световых волн в сильно поглощающих кристаллах, которые не могут изучаться в проходящем свете.

Ограничимся случаями оптически изотропных и одноосных кристаллов. При этом свойства слабо поглощающих оптически изотропных кристаллов не представляют особого интереса, так как они ведут себя подобно слабо поглощающим жидкостям и газам. Мы рассмотрим свойства: а) сильно поглощающих изотропных кристаллов (металлы), б) одноосных кристаллов как с сильной, так и со слабой поглощающей способностью, разной в различных направлениях (дихроичные кристаллы).

В случае изотропного металла, в котором любые световые волны быстро затухают вследствие значительной электропроводности, уравнения поля распространяющейся световой волны должны быть написаны в общем виде (ср. (1,1) и (1,2))

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} - \frac{\epsilon}{c} \dot{\vec{E}} &= \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} \\ \operatorname{rot} \vec{E} + \frac{1}{c} \dot{\vec{H}} &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{E} &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{H} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4,53)$$

причем диэлектрическая постоянная ϵ и электропроводность σ — скаляры (соответствующие эллипсоиды вырождены в сферы).

Рассмотрим распространение в такой среде плоской электромагнитной волны

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i \left(\omega t - \frac{2\pi \tilde{n}}{\lambda_0} \vec{r} \cdot \vec{s} \right)}, \quad (4,54)$$

где \tilde{n} — показатель преломления (как мы увидим — комплексный). Вектор \vec{H} может быть исключен из первых уравнений (4,53)

$$\text{rot } \vec{H} - \frac{\epsilon}{c} \ddot{\vec{E}} = \frac{4\pi\sigma}{c} \dot{\vec{E}}$$

$$\text{rot } \vec{H} = -c \text{rot rot } \vec{E} = -c \text{grad div } \vec{E} + c \Delta \vec{E} = c \Delta \vec{E},$$

откуда

$$\Delta \vec{E} - \frac{4\pi\sigma}{c^2} \dot{\vec{E}} - \frac{\epsilon}{c^2} \ddot{\vec{E}} = 0. \quad (4,55)$$

Подставив (4,54), имеем:

$$-\frac{4\pi^2 \tilde{n}^2}{\lambda_0^2} \vec{E} - i\omega \frac{4\pi\sigma}{c^2} \vec{E} + \omega^2 \frac{\epsilon}{c^2} \vec{E} = 0 \quad (4,55a)$$

и

$$\tilde{n}^2 = \epsilon - i \frac{2\lambda_0\sigma}{c} = \epsilon - i \frac{4\pi\sigma}{\omega}. \quad (4,56)$$

Положив

$$\tilde{n} = n - ik, \quad (4,57)$$

имеем:

$$n^2 - k^2 = \epsilon \quad (4,58)$$

и

$$nk = \frac{2\pi\sigma}{\omega} = \frac{\sigma}{v}. \quad (4,59)$$

Для металлов

$$\frac{\sigma}{v} \gg \epsilon. \quad (4,60)$$

При помощи (4,57) и (4,58) находим:

$$\left. \begin{aligned} n^2 &= \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\epsilon + \frac{4\sigma^2}{v^2}} + \epsilon \right\} \\ k^2 &= \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{\epsilon + \frac{4\sigma^2}{v^2}} - \epsilon \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (4,61)$$

И, в силу (4,60), приближенно

$$n = x = \sqrt{\frac{\sigma}{\nu}}. \quad (4,62)$$

Подставляя (4,57) в (4,54), находим:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} e^{-\frac{2\pi x}{\lambda_0} \vec{r} \vec{s}} e^{-i \frac{2\pi n}{\lambda_0} \vec{r} \vec{s}}. \quad (4,63)$$

Это выражение затухающей волны с коэффициентом затухания

$$K = 2 \frac{x\omega}{c} = \frac{4\pi}{c} \sqrt{\gamma \nu} \quad (4,64)$$

(ср. (3,36)).

Световые волны затухают тем быстрее, чем больше их частоты. Весьма затруднительно изучать распространение плоских волн в сильно поглощающей среде, характеризуемой большими значениями σ : непосредственное измерение n требует очень тонкого экспериментирования и не всегда возможно. Однако мы можем получить информацию об оптических свойствах поглощающей среды косвенным способом, изучая свойства не преломленной, а отраженной световой волны. Очевидно, что вследствие того, что падающая световая волна частично отражается и частично преломляется (и поглощается) веществом, свойства преломленной волны должны находить свое выражение в свойствах волны отраженной. В случае поглощающей среды закон преломления имеет вид

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \tilde{\psi}} = \tilde{n}, \quad (4,65)$$

где $\tilde{n} = n - ik$ — комплексная величина. Следующая отсюда комплексность $\tilde{\psi}$ (φ — вещественный угол падения) означает изменение фазы волны. В этом случае известные формулы Френеля, дающие отношение амплитуд отраженной и падающей волны с направлением колебаний, лежащим в плоскости падения (R_p и A_p) и перпендикулярно этой плоскости (R_s и A_s), имеют вид

$$\frac{R_p}{A_p} = \frac{\operatorname{tg}(\varphi - \tilde{\psi})}{\operatorname{tg}(\varphi + \tilde{\psi})} \quad (4,66)$$

$$\frac{R_s}{A_s} = -\frac{\sin(\varphi - \tilde{\psi})}{\sin(\varphi + \tilde{\psi})}, \quad (4,67)$$

и если $A_p = A_s$ (направление колебаний составляет угол в 45° с плоскостью падения)

$$\frac{R_p}{R_s} = - \frac{\cos(\varphi + \tilde{\psi})}{\cos(\varphi - \tilde{\psi})} = Be^{i\delta}. \quad (4,68)$$

B — вещественная величина, δ — разность фаз R_p и R_s . Таким образом, R_p и R_s в общем случае отличаются по величине и по фазе и, следовательно, отраженная волна должна быть эллиптически поляризованной (ср. стр. 19). Вид этого эллипса различен для разных углов падения φ : эллипс возникает в прямую при $\delta = 0$, т. е. для $\varphi = 0$ или $\varphi = \frac{\pi}{2}$ он более всего похож на окружность при некотором значении угла φ_0 (так называемом главном угле падения), при котором $\delta = \frac{\pi}{2}$. Найдем это значение. Уравнение (4,68)

$$\frac{\sin \varphi \sin \tilde{\psi} - \cos \varphi \cos \tilde{\psi}}{\sin \varphi \sin \tilde{\psi} + \cos \varphi \cos \tilde{\psi}} = Be^{i\delta} \quad (4,68a)$$

и, согласно (4,65),

$$\frac{\sin^2 \varphi - \cos \varphi \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \varphi}}{\sin^2 \varphi + \cos \varphi \sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \varphi}} = Be^{i\delta}. \quad (4,686)$$

При $\varphi = 0$ получаем $B = -1$, $\delta = 0$; [при $\varphi = \frac{\pi}{2}$, $B = 1$, $\delta = 0$. Разности фаз $\delta = \frac{\pi}{2}$ должно соответствовать некоторое значение $\varphi = \varphi_0$ — так называемый главный угол падения, имеющий значение, лежащее между $\varphi = 0$ и $\frac{\pi}{2}$. Если бы при $\varphi = \varphi_0$ и, следовательно, $\delta = \frac{\pi}{2}$, B равнялось бы единице, свет оказался бы циркулярно поляризованным. Это, однако, не имеет места. Получается эллипс колебаний, вписанный в прямоугольник, более всего приближающийся к квадрату при $\varphi = \varphi_0$. Определим значение φ_0 как функцию n и x . Из (4,686) имеем:

$$\frac{1 - Be^{i\delta}}{1 + Be^{i\delta}} = \frac{\sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \varphi}}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}. \quad (4,69)$$

Положим $\varphi = \varphi_0$, $\delta = \frac{\pi}{2}$, $e^{i\delta} = i$, $B = B_0$

$$\frac{1 - iB_0}{1 + iB_0} = \frac{\sqrt{\tilde{n}^2 - \sin^2 \varphi_0}}{\sin \varphi_0 \operatorname{tg} \varphi_0}. \quad (4,70)$$

Для металлов \tilde{n}^2 — большая величина. Пренебрегая $\sin^2 \varphi_0$ в числителе правой части уравнения (4,70), имеем

$$\frac{1 - iB_0}{1 + iB_0} \cong \frac{n - ix}{\sin \varphi_0 \operatorname{tg} \varphi_0} \quad (4,70a)$$

и, умножив (4,70a) на комплексно сопряженное выражение, находим

$$\sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \cong n^2 + x^2. \quad (4,71)$$

Для определения B_0 отделяем вещественную часть (4,70a)

$$\frac{1 - B_0^2}{1 + B_0^2} \cong \frac{n}{\sin \varphi_0 \operatorname{tg} \varphi_0},$$

откуда, согласно (4,71)

$$B_0^2 = \frac{\sin \varphi_0 \operatorname{tg} \varphi_0 - n}{\sin \varphi_0 \operatorname{tg} \varphi_0 + n} = \frac{\sqrt{n^2 + x^2} - n}{\sqrt{n^2 + x^2} + n} \quad (4,72)$$

и, если имеет место условие (4,62)

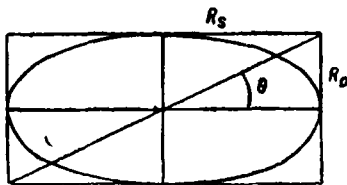


Рис. 35. Эллипс поляризации.

$$B_0^2 = \frac{\sqrt{2} - 1}{\sqrt{2} + 1} = 0,172; \quad (4,73)$$

$$B_0 = 0,428.$$

Если $x \gg n$, $B_0 = 1$.

B_0 представляет отношение амплитуд $|R_p| : |R_s|$ для отраженного света в случае падающей волны с направлением колебаний, составляющим 45° с плоскостью падения, и падающей под главным углом φ_0 (рис. 35). Таким образом, и в этом случае получается достаточно вытянутый эллипс. Этот эллипс еще более вытянут для всех углов падения, отличных от φ_0 .

Диагональ прямоугольника, в который вписан эллипс, составляет угол ϑ с нормалью к плоскости падения. Этот угол может быть без большого труда определен экспериментально. Для этого нужно сделать отраженный луч вновь плоско поляризованным посредством компенсатора. Тогда направление колебаний отраженного луча совпадет с диагональю прямоугольника, составляющей угол ϑ — азимут восстановленной поляризации — с нормалью к плоскости падения. Согласно изложенному (ср. рис. 35),

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{|R_p|}{|R_s|} = B. \quad (4,74)$$

Значение $\vartheta = \vartheta_0$ (главный азимут) соответствует $\varphi = \varphi_0$, $B = B_0$. Если справедливо (4,73), $\vartheta_0 = 22^\circ 30'$. Если же $x \gg n$, $\vartheta_0 = 45^\circ$.

Найдем связь ϑ с n и x в случае произвольного угла падения φ . Имеем:

$$\frac{1 - Be^{i\vartheta}}{1 + Be^{i\vartheta}} = \frac{1 - \operatorname{tg} \vartheta e^{i\vartheta}}{1 + \operatorname{tg} \vartheta e^{i\vartheta}} = \frac{\cos 2\vartheta - i \sin \vartheta \sin 2\vartheta}{1 + \cos \vartheta \sin 2\vartheta}. \quad (4,75)$$

Сравнивая с (4,69), получим на прежних основаниях:

$$n = \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi \frac{\cos 2\vartheta}{1 + \cos \vartheta \sin 2\vartheta} \quad (4,76)$$

$$x = \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi \frac{\sin \vartheta \sin 2\vartheta}{1 + \cos \vartheta \sin 2\vartheta} \quad (4,77)$$

$$\frac{x}{n} = \sin \vartheta \operatorname{tg} 2\vartheta \quad (4,77a)$$

$$n^2 + x^2 = \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi \frac{1 - \cos \vartheta \sin 2\vartheta}{1 + \cos \vartheta \sin 2\vartheta}. \quad (4,77b)$$

Очевидно, что при главном угле падения

$$\operatorname{tg} 2\vartheta_0 = \frac{x}{n}, \quad \sin 2\vartheta_0 = \frac{x}{\sqrt{x^2 + n^2}},$$

$$\cos 2\vartheta_0 = \frac{n}{\sqrt{n^2 + x^2}} \quad (4,78)$$

и при $x = n$, $2\vartheta_0 = 45^\circ$.

Таким образом, возможно определить x и n сильно поглощающей среды (металл) на основании изучения эллиптически поляризованного отраженного света. Для этого нужно

зная φ , найти θ и δ . Другой метод состоит в нахождении отражающей способности металла при нормальном падении ($\varphi = 0$). В этом случае плоскость падения ничем не выделена и отражающая способность, как известно, равна

$$r = \left(\frac{|R_p|}{A_p} \right)^2 = \left(\frac{|R_s|}{A_s} \right)^2 = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \quad (4,79)$$

или

$$r = \frac{n^2 + \kappa^2 + 1 - 2n}{n^2 + \kappa^2 + 1 + 2n}. \quad (4,79a)$$

Так как n и κ велики, r близко к единице. Этим определяется высокая отражающая способность металла — его блеск. Приведем некоторые численные значения (табл. 33).

ТАБЛИЦА 33

	κ	n	r	φ_0	δ_0
Na	2,61	0,005	99,8	71°19'	44°58'
Ag	3,67	0,18	95,0	75°42'	43°35'
Au	2,82	0,37	81,5	72°18'	41°39'
Hg	4,96	1,73	75,3	79°34'	35°43'
Cu	2,62	0,64	74,1	71°35'	38°57'
Pt	4,26	2,06	70,1	78°30'	32°35'
Сталь	2,41	3,40	58,9	77°03'	27°49'

Изложенная теория построена без учета явления дисперсии, просто как формальное следствие общих макроскопических уравнений Максвелла, в которых, как известно, дисперсия не учитывается. Между тем дисперсия и n и κ существует — различные волны в разной мере поглощаются, а значит и отражаются кристаллом:

$$\epsilon = \epsilon(\lambda), \quad \sigma = \sigma(\lambda).$$

Последнее иллюстрируется фактом различной окраски металлов (медь — красная, золото — желтое и т. д.).

Наличием дисперсии объясняется расхождение опытных результатов, приведенных в табл. 34, с теорией. Действительно, согласно (4,61)

$$n\kappa = \frac{c}{v}. \quad (4,80)$$

Для Си при $\lambda = 589 \text{ м}\mu$ опыт дает $n\kappa = 2,66$, $\frac{c}{v} = 10^8$.

Построение теории дисперсии в случае металла невозможно на основании простых классических предпосылок главы 3. Электронная теория металлов требует применения квантовой статистики. Мы не будем здесь рассматривать эти вопросы.

Со специфическим селективным отражением света в инфракрасной области собственного поглощения мы встречаемся в случае так называемых „остаточных лучей“, который имеет место для ряда ионных кристаллов, в том числе и кубической системы. Об этом см. в главе 6.

§ 22. Поглощение света в одноосных кристаллах

Перейдем к рассмотрению кристаллов, обладающих резко выраженной анизотропией поглощения — сильным плеохроизмом. Ограничимся одноосными кристаллами.

Рассмотрим свойства света, отраженного от такого кристалла. Пусть сильно поглощается свет с электрическим вектором, направленным нормально к оптической оси:

$$x_0 \gg 1.$$

Напротив, пусть вектор, направленный вдоль оптической оси, поглощается настолько слабо, что этим поглощением можно пренебречь:

$$1 \gg x_e \cong 0.$$

Уравнение нормалей Френеля в этом случае приобретает вид

$$(\tilde{c}_n^2 - \tilde{c}_o^2) \{(\tilde{c}_n^2 - c_e^2)(s_x^2 + s_y^2) + (\tilde{c}_y^2 - \tilde{c}_o^2)s_z^2\} = 0, \quad (4,81)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \tilde{c}_o &= \frac{c}{n_o - ix_o} = \frac{c}{n_o^2 + x_o} (n_o + ix_o) = \frac{c_o}{1 + ik_o} (1 + ik_o) \\ c_e &= \frac{c}{n_e} \\ \tilde{c}_n &= \frac{c}{n - ix} = \frac{c}{n^2 + x^2} (n + ix) = \frac{c_n}{(1 + ik^2)} (1 + ik) \end{aligned} \right\} \quad (4,82)$$

$k_o n_o = x_o; \quad kn = x.$

Решения (4,81):

$$\begin{aligned} \tilde{c}_n' &= \tilde{c}_o \\ \tilde{c}_n'' &= c_e^2 \sin^2 \varphi + \tilde{c}_o^2 \cos^2 \varphi \end{aligned} \quad (4,83)$$

или

$$\frac{c_n'}{1+k'^2} = \frac{c_o}{1+k_o^2}; \quad \frac{k'}{1+k'^2} = \frac{k_o}{1+k_o^2}; \quad c_n' = c_o; \quad k' = k_o \quad (4,84)$$

$$\left. \begin{aligned} c_n'' \frac{1-k''^2}{1+k''^2} &= c_e^2 \sin^2 \varphi + c_o^2 \frac{1-k_o^2}{1+k_o^2} \cos^2 \varphi \\ c_n'' \frac{k''}{1+k''^2} &= c_o^2 \frac{k_o}{1+k_o^2} \cos^2 \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (4,85)$$

И, так как $k_o \gg 1$,

$$\left. \begin{aligned} c_n'' \frac{1-k''^2}{1+k''^2} &\cong c_e^2 \sin^2 \varphi - c_o^2 \cos^2 \varphi \\ c_n'' \frac{k''}{1+k''^2} &\cong c_o^2 \frac{1}{k_o} \cos^2 \varphi, \end{aligned} \right\} \quad (4,85a)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} k''^2 &\cong \frac{c_n'' - c_e^2 \sin^2 \varphi + c_o^2 \cos^2 \varphi}{c_n'' + c_e^2 \sin^2 \varphi - c_o^2 \cos^2 \varphi} \\ c_n'' &\cong (c_e^2 \sin^2 \varphi - c_o^2 \cos^2 \varphi)^2 + 4 \frac{c_o^4}{k_o^2} \cos^4 \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (4,86)$$

При $\varphi = 0$ имеем:

$$\left. \begin{aligned} c_n'' &\cong c_o^2 \left(1 + \frac{2}{k_o^2} \right) \cong c_o^2 \\ k'' &\cong k_o. \end{aligned} \right\} \quad (4,86a)$$

При $\varphi = \arctg \frac{c_o}{c_e}$

$$\left. \begin{aligned} c_n'' &\cong \frac{c_o^2 c_e^2}{c_e^2 + c_o^2} \frac{1}{k_o} \\ k'' &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (4,86б)$$

При $\varphi = \frac{\pi}{2}$

$$\left. \begin{aligned} c_n'' &= c_e \\ k'' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4,86в)$$

Пусть плоскость падения световой волны совпадает с плоскостью главного сечения, а нормаль к преломляющей поверхности совпадает с главной оптической осью. Имеем:

$$R_p = \frac{\sin \varphi \cos \tilde{\psi}'' - \sin \tilde{\psi}'' \cos \varphi}{\sin \varphi \cos \tilde{\varphi}'' + \sin \tilde{\psi}'' \cos \varphi} \times \\ \times \frac{\cos \varphi \cos \tilde{\psi}'' - \sin \varphi \sin \tilde{\psi}''}{\cos \varphi \cos \tilde{\varphi}'' + \sin \varphi \sin \tilde{\psi}''} A_p, \quad (4,87)$$

$$\text{И, так как } \sin \tilde{\psi}'' = \frac{\sin \varphi}{\tilde{n}''} = \tilde{c}_n'' \frac{\sin \varphi}{c}, \quad (4,88)$$

$$R_p = \frac{\sqrt{\tilde{n}''^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi}{\sqrt{\tilde{n}''^2 - \sin^2 \varphi} + \cos \varphi} \times \\ \times \frac{\cos \varphi \sqrt{\tilde{n}''^2 - \sin^2 \varphi} - \sin^2 \varphi}{\cos \varphi \sqrt{\tilde{n}''^2 - \sin^2 \varphi} + \sin^2 \varphi} A_p = B_p A_p e^{i\delta_p}. \quad (4,88a)$$

Для обыкновенного луча

$$R_s = -\frac{\sin \varphi \cos \tilde{\psi}' - \sin \tilde{\psi}' \cos \varphi}{\sin \varphi \cos \tilde{\psi}' + \sin \tilde{\psi}' \cos \varphi} A_s = \\ = \frac{\cos \varphi - \sqrt{\tilde{n}'^2 - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{\tilde{n}'^2 - \sin^2 \varphi}} A_s = B_s A_s e^{i\delta_s}. \quad (4,89)$$

Отраженный необыкновенный луч в общем случае эллиптически поляризован. Однако, при углах падения, близких к $\frac{\pi}{2}$, эллиптичность весьма мала, $\delta_p = 0$. При углах, близких к 0, значения c_n и k для обыкновенного и необыкновенного луча равны. При $A_p = A_s$ имеем для $\varphi \cong 0$ (ср. 4,68a).

$$\frac{R_p}{R_s} \cong \frac{\varphi^2 - \sqrt{\tilde{n}_0'^2 - \varphi^2}}{\varphi^2 + \sqrt{\tilde{n}_0'^2 - \varphi^2}} = B e^{i\delta} \cong -1. \quad (4,90)$$

Значит, и в этом случае отраженный свет сохраняет линейную поляризацию. При $\varphi = 0$ следует пользоваться формулами Френеля для нормального падения (4,79). Действительно, имеем:

$$R_p = \frac{\tilde{n}' - 1}{\tilde{n}' + 1} A_p; \quad R_s = -\frac{\tilde{n}'' - 1}{\tilde{n}'' + 1} A_s \quad (4,91)$$

и при $\tilde{n}' = \tilde{n}'' = n_o(1 - ik_o)$ и $A_p = A_s$

$$\frac{R_p}{R_s} = -1.$$

Если нормаль к преломляющей поверхности образует с оптической осью угол ϑ , отличный от 0, то угол падения равен $\varphi - \vartheta$.

Пусть $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ (рис. 36), тогда при нормальном падении справедливы формулы (4,91), но

$$c_n'' = c_e, k'' = 0 \text{ и } c_n' = c_o, k' = k_o.$$

Следовательно,

$$R_p = \frac{n_o(1 - ik_o) - 1}{n_o(1 - ik_o) + 1} A_p; \quad R_s = -\frac{n_e - 1}{n_e + 1} A_s, \quad (4,91a)$$

откуда, при $A_p = A_s$

$$\frac{R_p}{R_s} = B e^{i\delta} = \frac{n_o^2 + n_o^2 k_o^2 - 1 - 2in_o^2 k_o}{n_o^2 + n_o^2 k_o^2 + 1 + 2n_o} \frac{1 + n_e}{1 - n_e}.$$

И, следовательно,

$$\text{tg } \delta = -\frac{2n_o^2 k_o}{n_o^2 + n_o^2 k_o^2 - 1} \approx -\frac{2}{k_o} \quad (4,92)$$

$$B^2 \approx \left(\frac{1 + n_e}{1 - n_e} \right)^2. \quad (4,92a)$$

Эллиптическая поляризация отраженной волны в случае падения ее под углом φ на преломляющую поверхность, нормальную к главной оси, является особенно ярко выраженной при промежуточных значениях угла φ (ср. 4,866). Соотношения, получаемые в общем случае, весьма громоздки и мы не будем на них останавливаться. Во всяком случае, изложенное показывает, что, изучая эллиптическую поляризацию света, отраженного дихроичным кристаллом, мы имеем возможность определить константы кристалла — значения n и χ . Весьма характерно наличие эллиптической поляризации у отраженного света при нормальном падении световой волны на преломляющую поверхность, нормаль к которой составляет некоторый угол с главной оптической осью.

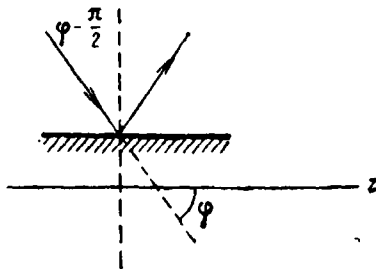


Рис. 36. К расчету эллиптической поляризации отраженного света.

Соотношения (4,84), (4,86) показывают, что если на сильно дихроичный кристалл падает естественный свет под углом, заметно отличающимся от $\varphi = 0^\circ$, отраженный свет оказывается практически линейно поляризованным, так как только значение R_s велико, а значение R_p сравнительно мало. Направление колебаний отраженного луча лежит в плоскости главного сечения. В этом случае соотношения для R_s аналогичны имеющим место у металла и кристалл обладает металлическим блеском. Так как существует дисперсия χ , особенно сильное отражение имеет место для тех длин волн, которые сильнее всего поглощаются. Описанными свойствами обладают молекулярные кристаллы платино-синеродистых солей, а также ряда органических красителей. Напомним зеленый металлический блеск твердого метил-виолета, характеризующегося интенсивной фиолетовой окраской в проходящем свете. Имеются данные, указывающие; что в тонких слоях резким дихроизмом обладает графит (рис. 37).

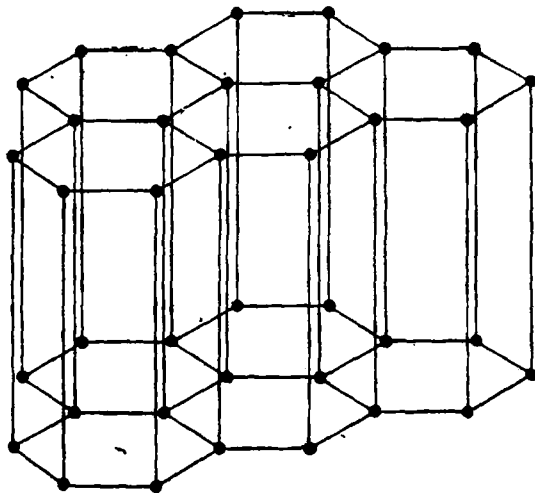


Рис. 37. Структура графита.

Электрический вектор, лежащий в плоскости углеродных шестиугольников, поглощается сильно во всей области видимого спектра; вектор, перпендикулярный этой плоскости, поглощается очень слабо. Эти свойства графита могут быть очевидно доказаны наличием линейной поляризации отраженного света при углах падения φ естественного света заметно отличающихся от 0° и наличием эллиптической поляризации у отраженной волны, когда волна, падающая под углом к оси C_3 кристалла, линейно поляризована.

В случае молекулярных кристаллов — дихроизм, анизотропия поглощения, очевидно, до некоторой степени связана с анизотропией поглощения в молекулах, определенным образом ориентированных в кристалле. Соответствующие электронные переходы, анизотропны¹, связаны с поляризованным излучением и поглощением.¹ Подробнее об этом см. в гл. 12. Что касается графита, то этот атомный кристалл можно рассматривать как своего рода высокополимерное соединение, в котором также представлены указанные свойства.

Состояние поляризации инфракрасного света в преломленном или отраженном луче изучается в последнее время с целью исследования ориентации молекул и соответствующих внутримолекулярных колебаний. Такие исследования приведены для некоторых ионных кристаллов, а также высокомолекулярных веществ.

Подлинная молекулярная теория плеохроизма, равно как и теория двойного лучепреломления, только начала создаваться в последние годы (А. С. Давыдов, см. ниже, гл. 12).

В заключение рассмотрим свойства слабопоглощающих кристаллов. Все соотношения здесь существенно упрощаются, так как можно пренебречь величинами x^2 по сравнению с единицей. Такие кристаллы могут исследоваться и в проходящем свете.

Обратимся вновь к уравнениям (4,81), (4,82) для одноосного кристалла. В случае слабого поглощения имеем k_o и k_e — отличные от нуля, но много меньшие единицы. Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} \tilde{n}_o &= n_o(1 - ik_o); & \tilde{n}_o^2 &\cong n_o^2(1 - 2ik_o) \\ \tilde{c}_o &\cong c_o(1 + ik_o) \end{aligned} \right\} \quad (4,93)$$

и аналогичные соотношения для n_e , c_e и n , c_n .

Уравнение нормалей Френеля (4,81) разделяется на вещественную и мнимую части. Находим

$$\left. \begin{aligned} c'_n &= c_o \\ k' &= k_o \\ c_n^{\prime 2} &= c_o^2 \sin^2 \varphi + c_o^2 \cos^2 \varphi \\ k'' &= \frac{c_o^2 k_e \sin^2 \varphi + c_o^2 k_o \cos^2 \varphi}{c_o^2 \sin^2 \varphi + c_o^2 \cos^2 \varphi} \end{aligned} \right\} \quad (4,94)$$

¹ См. работы по дихроизму кристаллов: Н. М. Меланколин, ДАН 54, 165 (1946); Г. Б. Боклий и Г. И. Дистлер, ДАН 56, 923 (1947).

Таким образом, обыкновенный луч поглощается одинаково по всем направлениям, независимо от значения угла φ . Напротив, поглощение необыкновенного луча различно для разных значений φ и совпадает с поглощением обыкновенного луча только при $\varphi = 0$.

Рассмотрим формы колебаний обыкновенной и необыкновенной волны, распространяющихся в слабо-поглощающем одноосном кристалле. Взаимная перпендикулярность соответствующих векторов \vec{D} и \vec{s} доказывается аналогично (4,28); очевидно, что это доказательство носит совершенно общий характер и не зависит от того, велики или малы коэффициенты κ . Очевидно также, что оба луча остаются линейно поляризованными, несмотря на наличие поглощения. Это не имеет места в общем случае двухосных кристаллов, где оба луча оказываются эллиптически поляризованными. Докажем это положение в общем виде. Согласно (4,186)

$$\tilde{D}'_x : \tilde{D}'_y : \tilde{D}'_z = \frac{s_x^2}{\tilde{c}_{n,2} - \tilde{c}_x} : \frac{s_y^2}{\tilde{c}_{n,2} - \tilde{c}_y} : \frac{s_z^2}{\tilde{c}_{n,2} - \tilde{c}_z}. \quad (4,95)$$

И аналогичные соотношения для второго луча. При этом

$$\tilde{D}' \vec{s} \equiv \tilde{D}'_x s_x + \tilde{D}'_y s_y + \tilde{D}'_z s_z = \bar{0} \quad (4,96)$$

$$\tilde{D}'' \vec{s} \equiv \tilde{D}''_x s_x + \tilde{D}''_y s_y + \tilde{D}''_z s_z = 0 \quad (4,96a)$$

$$\tilde{D}' \tilde{D}'' \equiv \tilde{D}'_x \tilde{D}''_x + \tilde{D}'_y \tilde{D}''_y + \tilde{D}'_z \tilde{D}''_z = 0. \quad (4,97)$$

Соотношения (4,95) комплексны и, следовательно, указывают на эллиптическую поляризацию лучей. Соотношения (4,96) и (4,96a) показывают, что эллипсы колебаний лежат в плоскости волны, нормально к вектору \vec{s} . Обозначим

$$\tilde{D}'_x = D'_{1x} + iD'_{2x} \text{ и т. д.} \quad (4,98)$$

Разделим вещественную и мнимую части уравнений (4,97):

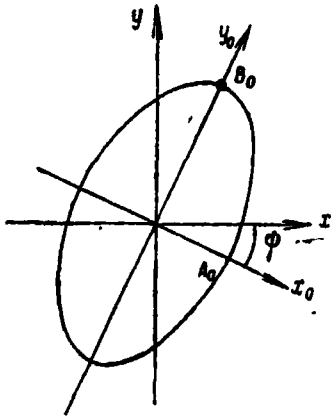
$$\left. \begin{aligned} D'_{1x}D''_{1x} + D'_{1y}D''_{1y} + D'_{1z}D''_{1z} - \\ - (D'_{2x}D''_{2x} + D'_{2y}D''_{2y} + D'_{2z}D''_{2z}) = 0 \\ D'_{1x}D''_{2x} + D'_{1y}D''_{2y} + D'_{1z}D''_{2z} + \\ + D''_{1x}D'_{2x} + D''_{1y}D'_{2y} + D''_{1z}D'_{2z} = 0. \end{aligned} \right\} (4,99)$$

Рассмотрим свойства эллиптически поляризованной волны. Пусть ось z совпадает с нормалью к плоскости волны. Тогда

$$\left. \begin{aligned} \tilde{D}_x &= D_{1x} + iD_{2x} = A \cos(\tau + \delta_A) + iA \sin(\tau + \delta_A) \\ \tilde{D}_y &= D_{1y} + iD_{2y} = B \cos(\tau + \delta_B) + iB \sin(\tau + \delta_B) \\ \tilde{D}_z &= 0. \end{aligned} \right\} (4,100)$$

Уравнение эллипса получим, взяв вещественную часть (4,100), обозначив ее соответственно D_x и D_y и исключив τ :

$$\left(\frac{D_x}{A}\right)^2 + \left(\frac{D_y}{B}\right)^2 - 2\frac{D_x D_y}{A B} \cos(\delta_B - \delta_A) = \sin^2(\delta_B - \delta_A). \quad (4,101)$$



Это уравнение аналогично (1,12). Приведем его к главным осям поворотом осей x и y около z на угол ψ (рис. 38). Переходим к осям x^0 и y^0

$$\left(\frac{D_x^0}{A^0}\right)^2 + \left(\frac{D_y^0}{B^0}\right)^2 = 1. \quad (4,101a)$$

Угол ψ удовлетворяет соотношению

$$\operatorname{tg} 2\psi = \operatorname{tg} 2\theta \cos \delta, \quad (4,102)$$

где

$$\frac{B^0}{A^0} = \operatorname{tg} \theta, \quad \delta = \delta_B - \delta_A,$$

Рис. 38. К уравнению (4,101). причем

$$\left. \begin{aligned} D_x^0 &= D_x \cos \psi + D_y \sin \psi = A^0 \sin \tau \\ D_y^0 &= -D_x \sin \psi + D_y \cos \psi = \pm B^0 \cos \tau \end{aligned} \right\} (4,103)$$

и

$$\left. \begin{aligned} A^0{}^2 &= A^2 \cos^2 \psi + B^2 \sin^2 \psi + AB \sin 2\psi \cos \delta \\ B^0{}^2 &= A^2 \sin^2 \psi + B^2 \cos^2 \psi - AB \sin 2\psi \cos \delta. \end{aligned} \right\} (4,104)$$

Мы можем, согласно (4,103), привести D_x и D_y к форме

$$\left. \begin{aligned} D_x &= A^0 \cos \psi \sin \tau - B^0 \sin \psi \cos \tau \\ D_y &= A^0 \sin \psi \sin \tau + B^0 \cos \psi \cos \tau. \end{aligned} \right\} (4,105)$$

Но

$$\left. \begin{aligned} D_x &= A \cos \tau \cos \delta_A - A \sin \tau \sin \delta_A = \\ &= D_{1x} \cos \tau - D_{2x} \sin \tau, \\ D_y &= B \cos \tau \cos \delta_B - B \sin \tau \sin \delta_B = \\ &= D_{1y} \cos \tau - D_{2y} \sin \tau. \end{aligned} \right\} (4,105a)$$

Сравнивая (4,105) и (4,105a), находим

$$\left. \begin{aligned} D_{1x} &= -B^0 \sin \psi, & D_{2x} &= -A^0 \cos \psi \\ D_{1y} &= B^0 \cos \psi, & D_{2y} &= -A^0 \sin \psi. \end{aligned} \right\} (4,106)$$

Иными словами, эти величины представляют собой проекции главных осей эллипса на оси координат x и y .

Вернемся к нашей задаче. Наши эллипсы расположены в плоскости, в общем случае не совпадающей ни с одной из координатных плоскостей. Имеем, согласно изложенному,

$$\left. \begin{aligned} D_{1x} &= B^0 \cos(B^0, x); & D_{1y} &= B^0 \cos(B^0, y); \\ D_{2x} &= A^0 \cos(A^0, x); & D_{2y} &= A^0 \cos(A^0, y); \\ D_{1z} &= B^0 \cos(B^0, z) \\ D_{2z} &= A^0 \cos(A^0, z). \end{aligned} \right\} (4,107)$$

И уравнения (4,99) приобретают форму

$$\left. \begin{aligned} B^{0'} B^{0''} \cos(B^{0'} B^{0''}) - A^{0'} A^{0''} \cos(A^{0'} A^{0''}) &= 0 \\ B^{0'} A^{0''} \cos(B^{0'} A^{0''}) + B^{0''} A^{0'} \cos(B^{0''} A^{0'}) &= 0. \end{aligned} \right\} (4,108)$$

Но так как оба эллипса лежат в одной плоскости,

$$\begin{aligned} \cos(A^{0'} A^{0''}) &= \cos(B^{0'} B^{0''}); \\ \cos(B^{0'} A^{0''}) &= -\cos(B^{0''} A^{0'}) = \pm \sin(B^{0'} B^{0''}) \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\left. \begin{aligned} (B^{0'} B^{0''} - A^{0'} A^{0''}) \cos(B^{0'} B^{0''}) &= 0 \\ (B^{0'} A^{0''} - B^{0''} A^{0'}) \sin(B^{0'} B^{0''}) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4,108a)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} B^{0'} : A^{0'} &= A^{0''} : B^{0''} \quad \text{и} \quad B^{0'} \parallel B^{0''} \\ B^{0'} : A^{0'} &= B^{0''} : A^{0''} \quad \text{и} \quad B^{0'} \perp B^{0''}. \end{aligned} \right\} \quad (4,109)$$

Последние соотношения показывают, что оба эллипса имеют одинаковую форму, но их большие оси направлены под пря-

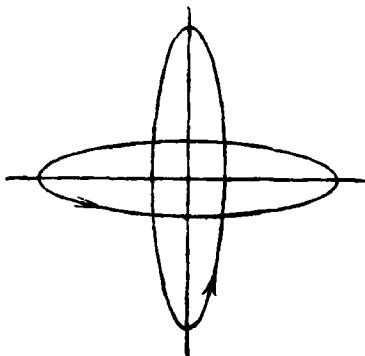


Рис. 39. Двойное лучепреломление в поглощающем кристалле.

мым углом друг к другу. Одинаковые знаки отношений показывают, что направление обхода в обоих эллипсах одинаковое (рис. 39).

В случае одноосного кристалла эллипсы превращаются в прямые, малые оси равны нулю. Напротив, у двухосных кристаллов имеют место указанные соотношения.

Анизотропные оптические свойства как поглощающих, так и прозрачных кристаллов особенно удобно

изучать при помощи интерференционных явлений в поляризованном свете, применяя поляризационный микроскоп. Мы не останавливаемся на этих явлениях, так как они подробно описаны в ряде руководств.¹ О свойствах оптически активных кристаллов мы будем говорить в гл. 11.

¹ М. Борн, Оптика, § 64, 65, 66, 69.

А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Боккий, Основы кристаллографии, стр. 367.

А. В. Шубников, Оптическая кристаллография. Изд. АН, 1950.

ГЛАВА 5

РАСSEЯНИЕ СВЕТА

§ 23. Введение

До сих пор мы рассматривали явления преломления, отражения, поглощения и дисперсии света в изотропных и анизотропных средах. Мы видели, что эти явления дают многое для понимания строения и свойств молекул и кристаллов. Но еще более содержательную информацию о строении вещества удается получить, изучая явление рассеяния света, представляющее исключительный интерес для молекулярной физики. Все свойства рассеянного света — его интенсивность, поляризация, спектральный состав — замечательным образом отображают свойства рассеивающей среды и позволяют особенно глубоко проникнуть в строение кристаллов, жидкостей, коллоидных систем, молекул.

Рассеянием света называется его распространение в некоторой среде по направлениям, отличным от предписываемых макроскопическими законами уравнений Максвелла. Говоря о молекулярной теории распространения света в веществе (§ 5), мы указывали, что в однородной среде свет распространяется только по направлению преломленного луча, рассеяние света в стороны оказывается в этом случае невозможным. Это — результат интерференции вторичных световых волн, излучаемых молекулярными электронами, возбужденными падающей волной. В однородной среде, одинаковые элементы объема которой содержат одинаковое число частиц, вторичные волны когерентны, интерферируют и, как показывает расчет, гасят друг друга по всем направлениям, отличным от направления преломленного и отраженного луча. Когерентное рассеяние в однородной среде отсутствует. Классическая теория, не

учитывающая внутреннего строения молекул и кристаллов, не допускает существования некогерентного рассеяния, однако такое рассеяние — комбинационное рассеяние света, открытое в 1928 г. Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом, а также Раманом, существует.

Необходимо подчеркнуть принципиальное отличие рассеяния света от флюоресценции. И в том и в другом случае освещенная среда излучает свет в стороны по направлениям, отличным от направления преломленной и отраженной волны. Классическое рассеяние, определяемое вынужденными колебаниями электронов, совпадающими по частоте с колебаниями внешней световой волны, происходит без изменения длины волны света. Флюоресценция, как правило, происходит с изменением длины волны. Однако резонансная флюоресценция не сопровождается таким изменением. Тем не менее, классическое рассеяние и резонансная флюоресценция (а также комбинационное рассеяние и обычная флюоресценция) — существенно различные процессы. Практически они различаются интенсивностью и поляризацией света, а теоретически разница сводится к тому, что флюоресцентное излучение происходит с частотами собственных „свободных“, а не вынужденных колебаний электронов. Роль падающей световой волны сводится к возбуждению этих колебаний. Явление флюоресценции может быть понято только на основе квантовой механики (ср. гл. 12), в то время как классическое рассеяние (и, до известной степени, комбинационное рассеяние) может быть с успехом истолковано в рамках классических представлений.

Таким образом, однородная среда не рассеивает света. Для рассеяния необходимо наличие неоднородностей, нарушающих интерференцию вторичных световых волн. Классическое (не комбинационное) рассеяние света когерентно, так как между вторичными волнами, излучаемыми молекулярными электронами, имеются определенные фазовые соотношения, но оно осуществляется на „некогерентных“, не связанных друг с другом неоднородностях.

Неоднородности могут быть различны по своему характеру и физическому смыслу, но их наличие всегда ведет к появлению рассеянного света. Простейшим случаем является случай мутной среды, содержащей крупные частицы порядка величины длины световой волны, обладающие показателем

преломления (диэлектрической постоянной), отличным от показателя преломления окружающей их однородной среды. Такими системами являются эмульсии, суспензии, аэрозоли (дымы) и т. п. На хаотически расположенных частицах, обладающих указанными свойствами, происходит диффракция света, в результате которой и возникает рассеянный свет — так называемое явление Тиндалля. Такие системы могут быть непрозрачными (молоко) именно вследствие рассеяния.

Второй случай представляют коллоидные мелкодисперсные системы. Такая система может быть прозрачной; коллоидные частицы в отличие от первого случая имеют субмикроскопические размеры, и поэтому в проходящем свете коллоидный раствор представляется ничем не отличающимся от истинного раствора или чистой, однородной жидкости или газа. Однако такой раствор весьма интенсивно рассеивает свет. При наблюдении освещенного коллоидного раствора сбоку легко заметить это явление. Именно на этом явлении основано изучение коллоидов при помощи ультрамикроскопа — в рассеянном свете каждая отдельная коллоидная частица может быть замечена под ультрамикроскопом.

Однако наибольший интерес представляет рассеяние света однородной средой, не содержащей никаких примесей или коллоидных частиц — оптически пустой средой. Это молекулярное рассеяние света далеко не столь интенсивно, как рассеяние мутными средами, но может наблюдаться в жидкостях без большого труда. Наиболее важным случаем молекулярного рассеяния является рассеяние солнечного света атмосферой, служащее причиной голубого цвета неба.

Как мы увидим, свойства молекулярного рассеяния весьма показательны для строения рассеивающей среды. Но, прежде всего, необходимо понять, почему вообще возможно молекулярное рассеяние. О каких неоднородностях здесь идет речь?

Первые фундаментальные работы по теории молекулярного рассеяния принадлежали Релею.

Релей рассуждал следующим образом.¹ Если бы плоская

¹ Ср. Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов, т. 1, стр. 116. АН, 1948.

волна попадала в однородную среду, состоящую из неподвижных частиц, то колебания в этих частицах происходили бы с постоянной разностью фаз и вторичные волны, ими испускаемые, были бы когерентны. В результате их интерференции свет распространялся бы только по направлениям, предписанным законами геометрической оптики, и рассеянного света не было бы. Однако вследствие того, что в действительности частицы беспорядочно движутся, фазовые соотношения должны быть нарушены и результирующее излучение оказывается некогерентным. Прямой причиной нарушения фазовых соотношений является прежде всего эффект Допплера — изменение частоты (и фазы) излучаемой волны при поступательном движении излучающей частицы. Исходя из этих представлений, Релей вывел формулу, связывающую интенсивность рассеянного света с плотностью среды и ее показателем преломления.¹ Однако, как это было показано Л. И. Мандельштамом в 1907 г.,² исходные предпосылки теории Релея ошибочны. Мандельштам показал, что Релей был бы прав, если бы речь шла о малом числе частиц.

Если же число частиц достаточно велико, то безразлично, создается ли интерференционная картина несколькими определенными частицами или же такими фиксированными пространственными областями, объемы которых много меньше куба длины волны света и которые содержат равное число частиц, безразлично — покоящихся или беспорядочно движущихся. В этом случае свет рассеивается элементарными объемами когерентно и рассеяния не должно быть. Очевидно, что возможность выделения таких объемов вытекает из самого определения однородной среды. Среда может считаться оптически однородной с тем большим правом, чем больше частиц содержится в кубике объемом порядка λ^3 . В воздухе при атмосферном давлении это число для $\lambda = \lambda_{\text{DNa}}$ составляет $5 \cdot 10^6$.

Таким образом, вопреки мнению, высказанному Релеем, движение молекул не может объяснить рассеяние света оптически однородной средой, в частности атмосферой. Тем не

¹ Rayleigh Phil Mag. 12, 81 (1881); 47, 377 (1899).

² Л. И. Мандельштам, цит. соч., т. 1, стр. 109.



Академик
Леонид Исаакович
Мандельштам
(1879 — 1944).

мене, как показали дальнейшие исследования, формула, выведенная Релеем, правильна, хотя ее действительное обоснование должно быть иным.

Для выяснения сущности молекулярного рассеяния весьма важна была последующая работа М. Смолуховского,¹ показавшего, что полная однородность среды никогда не может осуществиться. Однородное распределение молекул удовлетворяет второму началу термодинамики, соответствует максимуму энтропии системы. Однако второе начало имеет характер статистической закономерности. Всегда возможны отклонения состояния среды от наиболее вероятного, соответствующего максимуму энтропии. Такими отклонениями являются, прежде всего, флуктуации плотности — местные сгущения и разрежения молекулярной системы. Эти отклонения могут осуществляться в малых объемах и, согласно Смолуховскому, обязательно будут источниками рассеянного света. Особенно значительны флуктуации плотности в критической точке газ — жидкость, что и приводит к появлению особенно интенсивного рассеяния в критических условиях — к так называемой критической опалесценции.

В 1910 г. А. Эйнштейн,² исходя из идеи Смолуховского, дал количественную термодинамическую теорию рассеяния света в жидкостях. Эйнштейн установил энергию наиболее вероятных флуктуаций и получил формулу, связывающую интенсивность рассеянного света с физическими постоянными среды (сжимаемостью, зависимостью показателя преломления от плотности) и абсолютной температурой. Для газа формула Эйнштейна совпадает с формулой Релея. В последующих работах ряда авторов теория Эйнштейна была дополнена детальными молекулярными представлениями, позволившими связать поляризационные свойства рассеянного света со строением молекулы — с видом ее тензора поляризуемости. Для обоснования этих представлений оказалось необходимым ввести в рассмотрение наряду с флуктуациями плотности также флуктуации ориентации (анизотропии). Л. И. Мандельштам³ показал, что рассеяние возможно не только объемными, но и поверхностными

¹ М. Smoluchowski. Ann. d. Phys. 25, 205 (1908).

² А. Einstein. Ann. d. Phys. 33, 1275 (1910).

³ Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов, 1, 246.

неоднородностями и установил специфические свойства такого рассеяния.

Начиная с 1918 г., Л. И. Мандельштам и его школа провели ряд фундаментальных исследований спектров рассеянного света. Л. И. Мандельштаму удалось объединить теорию рассеяния света с теорией теплоемкости твердых тел и жидкостей.¹ Глубокие идеи Л. И. Мандельштама оказались исключительно плодотворными и привели к ряду крупнейших открытий — к открытию комбинационного рассеяния света (Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг) и тонкой структуры несмещенной спектральной линии классического рассеяния (Е. Ф. Гросс). Именно спектр рассеянного света является наиболее ярким выражением структуры и свойств молекул, жидкостей и кристаллов.

В этой и следующей главе мы дадим подробное изложение теории рассеяния света, теории интенсивности, поляризации, спектра рассеяния. Укажем обзорную литературу (в основном популярную), которая может пригодиться читателю.²

В настоящее время ведущими теоретическими и экспериментальными работами в области рассеяния света являются работы советских ученых, развивающих замечательные идеи покойного акад. Л. И. Мандельштама. Благодаря этим исследованиям, рассеяние света стало важнейшим источником познания строения вещества. В курсе молекулярной оптики рассеяние света занимает центральное место ввиду важности и содержательности проблем, разрешаемых с помощью этого явления.

§ 24. Молекулярное рассеяние в газе на флуктуациях плотности

В молекуле газа под действием электрического поля падающей световой волны \vec{E}^0 индуцируется диполь, являющийся источником вторичных волн и, тем самым, рассеянного света.

¹ Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов, 1, 416.

² Г. Ландсберг, Новое в вопросе о рассеянии света. УФН 9, 35 (1929).

И. А. Хвостиков, Теория рассеяния света и ее применение к вопросам прозрачности атмосферы и туманов. УФН 24, 165 (1940).

Г. Ландсберг, Оптика, изд. 2-е. Гостехиздат (1947), стр. 404.

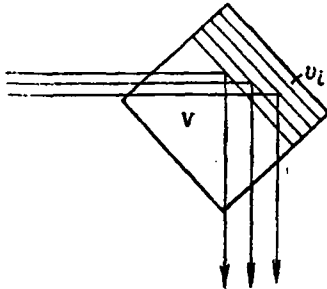
Г. Ландсберг, Рассеяние света. Труды юбилейной сессии АН СССР (1947), т. 1.

Пока мы можем считать размеры молекулы и, значит, диполя исчезающе малыми по сравнению с длиной волны падающего света, мы можем ограничиться рассмотрением дипольного рассеяния. В случае крупных частиц, соизмеримых с λ , необходимо учитывать также магнитное дипольное и квадрупольное рассеяние.

Выведем выражение интенсивности света, рассеянного газом. Как мы видели (§ 3), электрическое поле световой волны, излучаемой диполем в точке, находящейся на расстоянии R от диполя, значительно превышающем его размеры, причем вектор \vec{R} составляет с диполем угол ϑ , определяется формулой (5,1)

$$E_{\vartheta} = \frac{\omega^2}{c^2 R} p \sin \vartheta, \quad (5,1)$$

где ω — частота световой волны и, следовательно, вынужденных колебаний диполя, p — дипольный момент, c — скорость света. Поле вторичных волн представится суммой полей всех диполей, находящихся в рассеивающем объеме. Будем рассматривать рассеяние в объеме v , малом по сравнению с λ^3 , причем $v^{1/3} \ll R$. Весь объем v имеет дипольный момент



$$\vec{p} = \vec{P}v, \quad (5,2)$$

где \vec{P} — поляризация, дипольный момент единицы объема. Как мы видели (1,4)

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}^{\circ}. \quad (5,3)$$

Мы уже указывали, что при совершенно равномерном распределении частиц по объемам v рассеяние будет уничтожаться интерференцией. Покажем это. Разобьем весь рассеивающий объем v на n одинаковых слоев, отстоящих друг от друга на $\frac{\lambda \sqrt{2}}{n}$, толщиной много меньше λ , ориентированных симметрично по отношению к направлению падающего света и света, рассеянного под прямым углом (рис. 40). Фазы световых волн, рассеянных любыми двумя соседними слоями, будут

отличаться на одну и ту же величину. Каждый слой дает волну, представляемую выражением

$$E_k \sin(\omega t - \delta_k).$$

Суммарное рассеяние представится полем

$$E^s = \sum_{k=1}^n E_k \sin(\omega t - \delta_k), \quad (5,4)$$

причем

$$\delta_k - \delta_{k-1} = \frac{2\pi}{n}.$$

Если среда совершенно однородна, то все E_k равны между собой и

$$E^s = E_1 \sum_{k=0}^{n-1} \sin\left(\omega t - \delta_1 - \frac{2k\pi}{n}\right) = 0. \quad (5,5)$$

Это легче всего доказать, представив выражение (5,5) в экспоненциальной форме. Имеем

$$\begin{aligned} E^s &= E_1 \sin(\omega t - \delta_1) + \frac{E_1}{2i} \left\{ e^{i(\omega t - \delta_1)} \sum_{k=1}^{n-1} e^{-i \frac{2k\pi}{n}} - \right. \\ &\quad \left. - e^{-i(\omega t - \delta_1)} \sum_{k=1}^{n-1} e^{i \frac{2k\pi}{n}} \right\} = E_1 \sin(\omega t - \delta_1) + \\ &+ \frac{E_1}{2i} \left\{ e^{i(\omega t - \delta_1)} \frac{e^{-i \frac{2\pi}{n}} - e^{-i 2\pi}}{1 - e^{-i \frac{2\pi}{n}}} - e^{-i(\omega t - \delta_1)} \frac{e^{i \frac{2\pi}{n}} - e^{i 2\pi}}{1 - e^{i \frac{2\pi}{n}}} \right\} = \\ &= E_1 \sin(\omega t - \delta_1) - E_1 \sin(\omega t - \delta_1) = 0, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать. Физический смысл соотношения (5,5) сводится к тому, что в объеме v каждому слою с данной фазой δ рассеянной волны соответствует слой с противоположной фазой. Необходимым для отсутствия рассеянного света условием является равенство всех E_k , т. е. однородность среды. Напротив, рассеянный свет может возникнуть только за счет нарушения этой однородности. Рассмотрим вопрос о наложении колебаний с произвольными амплитудами более

подробно. Допустим, что отдельные амплитуды в сумме (5,4) отличаются от E_1 :

$$E_k = E_1 + \Delta E_k.$$

Следовательно, в силу (5,5)

$$\begin{aligned} E^s &= E_1 \sum_{k=1}^n \sin(\omega t - \delta_k) + \sum_{k=1}^n \Delta E_k \sin(\omega t - \delta_k) = \\ &= \sum_{k=1}^n \Delta E_k \sin(\omega t - \delta_k) = \sin \omega t \sum_{k=1}^n \Delta E_k \cos \delta_k - \\ &\quad - \cos \omega t \sum_{k=1}^n \Delta E_k \sin \delta_k = E_0^s \cos(\omega t - \delta), \end{aligned}$$

где

$$(E_0^s)^2 = \left(\sum_{k=1}^n \Delta E_k \cos \delta_k \right)^2 + \left(\sum_{k=1}^n \Delta E_k \sin \delta_k \right)^2$$

и

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sum_{k=1}^n \Delta E_k \sin \delta_k}{\sum_{k=1}^n \Delta E_k \cos \delta_k}.$$

E_0^s оказывается отличным от нуля. Среднее значение $(E_0^s)^2$ равно

$$\begin{aligned} \overline{(E_0^s)^2} &= \sum_k \overline{(\Delta E_k)^2 \cos^2 \delta_k} + 2 \sum_{k,j}' \overline{\Delta E_k \Delta E_j \cos \delta_k \cos \delta_j} + \\ &\quad + \sum_k \overline{(\Delta E_k)^2 \sin^2 \delta_k}. \end{aligned}$$

Если отклонения от равномерного распределения в отдельных участках объема независимы,

$$\overline{\Delta E_k \Delta E_j} = 0$$

и

$$\overline{(\Delta E_k)^2} = \overline{(\Delta E_j)^2} = \overline{(\Delta E)^2}.$$

Имеем:

$$\overline{(E_0^s)^2} = \overline{(\Delta E)^2} \left(\sum_{k=1}^n \overline{\cos^2 \delta_k} + \sum_{k=1}^n \overline{\sin^2 \delta_k} \right) = n \overline{(\Delta E)^2},$$

т. е. средняя интенсивность рассеянного света равна сумме средних интенсивностей рассеяния отдельными участками объема.

Рассеяние является когерентным, так как фазы световых волн, рассеянных отдельными участками объема, не случайны, но находятся в закономерном отношении друг к другу. Случайно здесь распределение амплитуд, а не фаз.

Таким образом, только отклонения свойств среды от средних, соответствующих наиболее вероятному, равномерному распределению частиц, могут определить рассеяние света. Представим диэлектрическую постоянную ϵ в виде

$$\epsilon = \bar{\epsilon} + \Delta\epsilon, \quad (5,6)$$

где $\bar{\epsilon}$ — среднее значение ϵ , а $\Delta\epsilon$ — отклонение от среднего — флуктуация. Формула (5,3) принимает вид

$$\vec{p} = \frac{\bar{\epsilon} - 1}{4\pi} \vec{E}^0 + \frac{\Delta\epsilon}{4\pi} \vec{E}^0. \quad (5,7)$$

Соответственно

$$\vec{p} = \frac{\bar{\epsilon} - 1}{4\pi} \vec{E}^0 v + \frac{\Delta\epsilon}{4\pi} \vec{E}^0 v = \vec{p} + \Delta p. \quad (5,7a)$$

Для того, чтобы рассеяние света объемом v не уничтожалось интерференцией, необходимо, чтобы во всем этом объеме существовала флуктуация диэлектрической постоянной $\Delta\epsilon$. Только второй член выражения (5,7a) должен войти в выражение для поля рассеянного света, ибо, в силу сказанного, средние величины дают нулевую напряженность этого поля. Следовательно, согласно (5,1) и (5,7), напряженность поля световой волны, рассеянной малым объемом v , равна

$$E_s^2 = \frac{\omega^2}{c^2 R} \frac{\Delta\epsilon}{4\pi} E^0 \sin \vartheta \cdot v. \quad (5,8)$$

Причины флуктуаций $\Delta\epsilon$ могут быть различны. $\Delta\epsilon$ может меняться в результате флуктуаций ориентации анизотропных молекул (см. ниже), в результате флуктуаций постоянной внутреннего поля, не играющих, очевидно, заметной роли в случае газа, и в результате флуктуаций в расположении молекул. Эти последние можно подразделить на два вида: флуктуации среднего расстояния между соседними молекулами, не сопровождающиеся изменениями расстояний между молекулами, удаленными друг от друга, и флуктуации большой

амплитуды, изменяющие число молекул в данном объеме v — флюктуации плотности. И. Рокар¹ доказал, что флюктуации первого вида не играют заметной роли, создавая лишь очень слабое рассеяние с интенсивностью на два порядка меньшей, чем рассеяние, вызываемое флюктуациями анизотропии. Это последнее, в свою очередь слабее, чем рассеяние на флюктуациях плотности, которое мы и рассмотрим прежде всего.

Представим плотность газа выражением

$$\rho = \bar{\rho} + \Delta\rho, \quad (5,9)$$

где $\bar{\rho}$ — среднее значение плотности.

Так как плотность ρ прямо пропорциональна числу частиц в данном объеме v , имеем:

$$N = \bar{N} + \Delta N \quad (5,10)$$

и

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta N}{N}. \quad (5,11)$$

N — число частиц в объеме v .

Мы можем представить $\Delta\varepsilon$ в виде

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \Delta\rho + \frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \Delta T, \quad (5,12)$$

где T — абсолютная температура. Однако мы пренебрежем флюктуациями температуры ΔT . Действительно, можно показать, что они не играют существенной роли (см. ниже стр. 227). Следовательно,

$$\Delta\varepsilon \cong \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \Delta\rho,$$

откуда

$$E_{\theta}^s = \frac{\omega^2}{c^2 R} \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \frac{\Delta\rho}{4\pi} E^{\circ} \sin\theta \cdot v. \quad (5,13)$$

Весь рассеивающий объем V состоит из большого числа микроскопических объемов v . Суммарное поле складывается из полей, создаваемых этими объемами. Имеем:

$$\sum_k E_{k\theta}^s = \frac{\omega^2}{c^2 R} \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \frac{E^{\circ}}{4\pi} \sin\theta \sum_k \Delta\rho_k \cdot v_k. \quad (5,14)$$

¹ Rocard. Ann. de phys. 10, 154 (1928).

Средняя интенсивность света, рассеянного объемом V , состоящим из многих микроскопических объемов v , равна

$$J_{\theta}^0 = \overline{\left(\sum_k E_{k\theta}^2 \right)^2} = \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 E^{\circ 2} \sin^2 \vartheta \overline{\left(\sum_k \Delta \rho_k v_k \right)^2} =$$

$$= \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 E^{\circ 2} \sin^2 \vartheta \sum_{k, l} \left\{ \overline{(\Delta \rho_k)^2} + \overline{\Delta \rho_k \Delta \rho_l} \right\} v_k^2 \quad (5,15)$$

и, в силу (5,11),

$$J_{\theta}^2 = \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \rho^{-2} E^{\circ 2} \sin^2 \vartheta \sum_{k, l} \left\{ \frac{1}{\overline{N_k^2}} \overline{(\Delta N_k)^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\overline{N_k N_l}} \overline{\Delta N_k \Delta N_l} \right\} v_k^2. \quad (5,15a)$$

Задача сводится, таким образом, к вычислению средней квадратичной флуктуации числа частиц в некотором объеме v_k и среднего произведения флуктуаций числа частиц в объемах v_k и v_l . При этом мы рассматриваем идеальный газ и исключаем межмолекулярное взаимодействие частиц в объемах v_k и v_l .

Вычислим эти средние значения. Имеем:

$$\overline{\Delta N_k^2} = \overline{(N_k - \overline{N_k})^2} = \overline{N_k^2} - \overline{N_k}^2. \quad (5,16)$$

Здесь $\overline{N_k}$ — среднее число частиц в объеме v_k . Во всем рассеивающем объеме V пусть содержится N_V частиц. Вероятность попадания одной из них, скажем n -ой частицы, в объем v_k равна

$$w_k = \frac{v_k}{V}. \quad (5,17)$$

Очевидно, что

$$\overline{N_k} = N_V w_k. \quad (5,18)$$

Для вычисления средних воспользуемся следующим приемом.¹ Введем величины $x_1, x_2 \dots x_n \dots x_N$, имеющие значения $x_n = 1$, когда n -ая частица попадает в объем v_k , и $x_n = 0$, когда она не попадает в него. Вероятность значения $x_n = 1$

¹ Ср. М. А. Леонтович, Статистическая физика. Гостехиздат (1944), стр. 100.

равна ω_k , вероятность значения $x_n = 0$ равна $1 - \omega_k$. Очевидно, что

$$N_k = \sum_{n=1}^{N_V} x_n; \quad \bar{N}_k = \sum_{n=1}^{N_V} \bar{x}_n = N_V \omega_k; \quad \bar{x}_n = \omega_k$$

и

$$\overline{N_k^2} = \sum_n \overline{x_n^2} + \sum'_{n,m} \overline{x_n x_m}.$$

Так как

$$x_n^2 = x_n,$$

получаем:

$$\overline{x_n^2} = \bar{x}_n = \omega_k$$

и

$$\overline{x_n x_m} = \omega_k^2,$$

ибо частицы попадают или не попадают в объем v_k независимо друг от друга. Получаем:

$$\begin{aligned} \overline{N_k^2} &= N_V \omega_k + N_V (N_V - 1) \omega_k^2 \\ \overline{\Delta N_k^2} &= \overline{N_k^2} - \bar{N}_k^2 = N_V \omega_k (1 - \omega_k) + (N_V \omega_k)^2 - (N_V \omega_k)^2 = \\ &= \bar{N}_k \left(1 - \frac{v_k}{V}\right) \cong \bar{N}_k. \end{aligned} \quad (5,19)$$

С другой стороны

$$\overline{\Delta N_k \Delta N_l} = \overline{(N_k - \bar{N}_k)(N_l - \bar{N}_l)} = \bar{N}_k \bar{N}_l - \bar{N}_k \bar{N}_l - \bar{N}_k \bar{N}_l + \bar{N}_k \bar{N}_l$$

и, считая все объемы v_i равными по величине и, следовательно, содержащими одинаковое среднее число молекул

$$\bar{N}_k = \bar{N}_l = \bar{N},$$

имеем:

$$\overline{\Delta N_k \Delta N_l} = \bar{N}_k \bar{N}_l - \bar{N}^2.$$

Но так как мы исключили межмолекулярное взаимодействие (это можно осуществить, выбрав объемы порядка $(10^{-6} \text{ см})^3$ — радиус действия межмолекулярных сил имеет

порядок 10^{-7} см, а λ 10^{-5} см),¹ средние числа молекул в отдельных объемах $\overline{N_k}$ независимы друг от друга, т. е.

$$\overline{N_k N_l} = \overline{N_k} \overline{N_l} = \overline{N}^2.$$

И мы получаем

$$\overline{\Delta N_k \Delta N_l} = 0; \quad \overline{\Delta N_k^2} = \overline{N}. \quad (5,20)$$

Интенсивность света, рассеянного всем объемом V , следовательно, равна

$$\begin{aligned} J_{\theta}^2 &= E^2 \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \sin^2 \vartheta \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \sum_k \frac{1}{\overline{N_k}} \overline{\Delta N_k^2} v_k^2 = \\ &= E^{02} \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \sin^2 \vartheta \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \sum_k \frac{v_k^2}{\overline{N_k}}, \end{aligned} \quad (5,21)$$

а интенсивность света, рассеянного малым объемом v_k ,

$$J_{\theta k}^2 = E^{02} \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \sin^2 \vartheta \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \frac{v_k^2}{\overline{N_k}}. \quad (5,21a)$$

Следовательно,

$$J_{\theta}^2 = \sum_k J_{\theta k}^2. \quad (5,22)$$

Таким образом, в силу независимости флуктуаций числа частиц в отдельных микроскопических объемах, в рассеянии складываются не амплитуды, а интенсивности света, рассеянного на флуктуациях в этих объемах. Так как, согласно (5,18),

$$\frac{1}{\overline{N_k}} = \frac{V}{N_V v_k} = \frac{V}{N_V \sigma} = \frac{1}{\overline{N}} = \frac{1}{N_1 \sigma}, \quad (5,23)$$

где N_1 — число молекул в 1 см³, мы получаем

$$J'_{\theta k} = E^{02} \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \sin^2 \vartheta \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \frac{v}{N_1} \quad (5,216)$$

и, обозначив $E^{02} = J^0$ (интенсивность падающего света), имеем:

$$J_{\theta}^2 = \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \sin^2 \vartheta \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \frac{V}{N_1} J^0. \quad (5,24)$$

¹ Ср. М. А. Леонтович, цит. соч., стр. 108.

Во всех наших соотношениях речь идет не об электростатической диэлектрической постоянной, но о квадрате показателя преломления

$$\epsilon = n^2.$$

Согласно уравнению Лорентц — Лоренца, имеем для газов (ср. (2,2))

$$n^2 - 1 = \epsilon - 1 = 4\pi a \frac{N_A \bar{\rho}}{M}. \quad (5,25)$$

N_A — число Авогадро, M — молекулярный вес, a — средняя поляризуемость.

Отсюда

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} = 4\pi a \frac{N_A}{M} = \frac{\epsilon - 1}{\rho}$$

и

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \bar{\rho} = \epsilon - 1 = n^2 - 1 \cong 2(n - 1). \quad (5,26)$$

Подставляя (5,26) в (5,24), получаем

$$J_s^2 = \frac{\omega^4}{(2\pi R c^2)^2} \sin^2 \vartheta (n - 1)^2 \frac{V}{N_1} J^0 = \frac{(2\pi)^2}{\lambda^4 R^2} \sin^2 \vartheta (n - 1)^2 \frac{V}{N_1} J^0. \quad (5,27)$$

Это — формула Релея. Интенсивность рассеянного света пропорциональна интенсивности падающего света, рассеиваемому

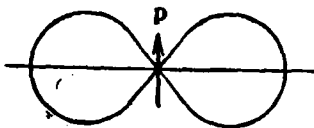


Рис. 41. Распределение интенсивностей дипольного рассеяния.

объему и четвертой степени частоты. Сильнее должны рассеиваться короткие волны. В этом состоит объяснение голубого цвета неба, а также голубоватой окраски света, рассеиваемого любой оптически пустой жидкостью или газом, освещаемых белым светом.

Угловое распределение интенсивности рассеяния определяется фактором $\sin^2 \vartheta$ и может быть представлено следующей диаграммой (рис. 41). Полную интенсивность света, рассеянного данным объемом, мы получим,

проинтегрировав выражение (5,27) по поверхности сферы радиуса R

$$J^0 = \int \int J_0^2 R^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{(2\pi)^2}{\lambda^4} V \frac{(n-1)^2}{N_1} J^0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} \sin^2 \vartheta \, d\vartheta = \\ = \frac{16\pi^3}{3\lambda^4} V \frac{(n-1)^2}{N_1} J^0. \quad (5,28)$$

При распространении света через рассеивающую среду происходит ослабление света за счет рассеяния.

Вычислим, как должна уменьшаться интенсивность света вследствие рассеяния при прохождении плоской волной пути l в среде. Пусть на 1 см^2 поверхности S рассеивающего объема, который мы представим в виде цилиндра с сечением S и образующей, совпадающей с направлением нормали к плоскости волны, падает свет с интенсивностью J^0 . По прохождении пути dl интенсивность света станет равной $J^0 - dJ$. Общая потеря интенсивности равна

$$dJ \cdot S = dJ \cdot S \cdot \frac{dl}{dl} = dJ \frac{dv}{dl}.$$

Эта потеря происходит за счет рассеяния. Имеем

$$-dJ^0 S = J_1^2 dv = J_1^2 S dl,$$

где J_1^2 — интенсивность рассеяния единицей объема, а $-dJ^0$ уменьшение интенсивности света, приходящейся на единицу поверхности. Имеем:

$$-\frac{dJ^0}{dl} = J_1^2 = hJ^0, \\ J = J^0 e^{-hl}, \quad (5,29)$$

h — коэффициент экстинкции, равный

$$h = \frac{J_1^2}{J^0} = \frac{16\pi^3 (n-1)^2}{3\lambda^4 N_1}. \quad (5,30)$$

Сильнее ослабляются коротковолновые лучи. Этим, в частности, объясняется красная окраска заходящего солнца: при прохождении косых лучей через большую толщу атмосферы сильнее всего ослабляются коротковолновые синие и зеленые лучи.

Выражая в формуле (5,27) $(n-1)^2$ через среднюю поляризуемость молекул,

$$n-1 \cong 2\pi N_1 \alpha = \frac{2\pi}{3} N_1 b,$$

получаем:

$$J_{\theta}^2 = \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \vartheta \cdot N_1 V a^2 J^0 = \frac{\omega^4}{9R^2 c^4} \sin^2 \vartheta \cdot N_1 V b^2 J^0. \quad (5,31)$$

Интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности, определяется квадратом следа тензора поляризуемости.

Очевидно, что зависимость J_{θ}^2 от частоты падающего света определяется не только фактором ω^4 , играющим главную роль в области, удаленной от собственных частот, но и дисперсионной зависимостью $n-1$, т. е. b ; согласно (3,38)

$$J_{\theta}^2 = \frac{\omega^4}{9R^2 c^4} \sin^2 \vartheta \cdot N_1 V J^0 \left\{ \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \right\}^2. \quad (5,31a)$$

Вблизи собственных частот ω_i рассеяние особенно значительно. Это явление селективного рассеяния вблизи собственной линии поглощения рассеивающего вещества изучалось Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом¹ в парах ртути. Определялось рассеяние линией $Zn \lambda 2558 \text{ \AA}$ и $\lambda 2502 \text{ \AA}$. Величина $(n-1)^2$ для первой линии в 12,4 раза больше, чем для второй. Соответственно она рассеивается примерно в 12 раз сильнее. Это связано с одной стороны с близостью $\lambda 2558 \text{ \AA}$ к атомарной линии ртути $\lambda 2537 \text{ \AA}$, с другой — с тем, что $\lambda 2558 \text{ \AA}$ попадает в область непрерывного молекулярного спектра Hg_2 , простирающуюся при достаточно высоком давлении от 2540 \AA до 3000 \AA .

Вследствие того, что атомарное и молекулярное рассеяние ведет себя различным образом по отношению к тушающему действию постороннего газа, оказалось возможным разделить оба эффекта. Непосредственным доказательством селективного характера рассеяния служит большая величина отношения интенсивностей обеих линий.

¹ Л. И. Мандельштам, 1, стр. 349; 2, стр. 150.

Мы до сих пор писали формулы для линейно поляризованной падающей волны с заданным направлением колебаний z , по отношению к которому и отсчитывался угол ϑ . Если падающий свет естественный и распространяется вдоль оси x , то мы имеем две компоненты поля падающей волны: E_x^0 и E_y^0 . Каждая из них явится источником рассеянной волны, причем интенсивность рассеянной волны с компонентой E_x^s будет пропорциональна $\sin^2 \vartheta_z$, а интенсивность рассеянной волны с компонентой E_y^0 пропорциональна $\sin^2 \vartheta_y$. Полная интенсивность рассеянного света

$$J^s \sim \sin^2 \vartheta_z + \sin^2 \vartheta_y = 1 + \cos^2 \vartheta_x \quad (5,32)$$

или

$$J_s^j = \frac{(2\pi)^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \vartheta_x) V \frac{(n-1)^2}{N_1} J_0, \quad (5,27a)$$

где ϑ_x — угол, составляемый направлением наблюдения с направлением распространения падающей волны. Следовательно, при наблюдении под прямым углом

$$J_s^j = \frac{(2\pi)^2}{\lambda^4 R^2} V \frac{(n-1)^2}{N_1} J_0. \quad (5,27b)$$

Наконец, для коэффициента экстинкции естественного света находим:

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{(n-1)^2}{N_1}. \quad (5,30a)$$

Формула (5,30a) может быть получена либо непосредственным интегрированием, как и в (5,28), либо простым умножением h в (5,30) на 2 — соответственно двум возможным независимым направлениям поляризации.

В заключение этого параграфа следует упомянуть о недавней работе Ю. Л. Климонтовича и В. С. Фурсова¹, получивших общее выражение

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{(n-1)^2}{N_1} \frac{\overline{\Delta N^2}}{N}, \quad (5,30b)$$

переходящее в (5,30a) в случае идеального газа (ср. (5,20)) и применимое к реальным газам и жидкостям. Это выражение, ранее полученное Эйнштейном, находится Климонтовичем и Фурсовым

¹ Ю. Л. Климонтович и В. С. Фурсов. ЖЭТФ 19, 819 (1949).

совершенно иным путем, на котором удается решить принципиально важные вопросы теории дисперсии света. Исходя из работ Л. И. Мандельштама¹ и Лорентца², авторы рассматривают затухание колебаний осциллятора вследствие торможения излучением. Введение члена торможения излучением в реальной системе как раз и означает учет экстинкции света, обусловленной рассеянием. Следовательно, соответствующий член в уравнении движения осциллятора должен зависеть от температуры и давления. Авторы получают следующее уравнение движения электрона-осциллятора (ср. стр. 81):

$$\ddot{\vec{p}} + \omega_0^2 \vec{p} - \frac{2e^2}{3mc^3} \frac{\overline{\Delta N^2}}{N} \ddot{\vec{p}} = \frac{e^2}{m} \vec{E}, \quad (5,33)$$

что приводит к следующим выражениям для показателя преломления и коэффициента поглощения газа:

$$n = 1 + \frac{2\pi N_1 \frac{e^2}{m} (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{4e^4}{9m^2 c^6} \left(\frac{\Delta N^2}{N}\right)^2}. \quad (5,34)$$

$$x = \frac{\frac{4\pi e^4}{3m^2 c^3} N_1 \omega^3 \frac{\overline{\Delta N^2}}{N}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{4e^4}{9m^2 c^6} \omega^6 \left(\frac{\overline{\Delta N^2}}{N}\right)^2}. \quad (5,35)$$

Выражение (5,30б) для h

$$h = \frac{4\pi}{\lambda} x$$

получается при пренебрежении в знаменателях (5,34) и (5,35) вторым членом по сравнению с $(\omega_0^2 - \omega^2)^2$, допустимым для области, далекой от резонансной. Мы видим, что рассеяние света должно существенным образом сказываться на показателе преломления — в особенности вблизи области аномальной дисперсии.

§ 25. Рассеяние на флуктуациях анизотропии и поляризация света, рассеянного газом

В изложенном выводе мы рассматривали только флуктуации плотности частиц. Мы получили выражение J_s^2 , зависящее только от следа тензора поляризуемости молекулы; для нас было

¹ Л. И. Мандельштам, I, стр. 125, 162, 170.

² H. Lorentz. Coll. Papers 3, 239, Holland (1936).

безразлично, изотропна поляризуемость молекулы или нет; в сущности мы молча предполагали, что молекулы изотропны. Очевидно, что свет, рассеянный на флуктуациях плотности, при его наблюдении под углом 90° к направлению распространения световой волны, должен быть полностью поляризован. В самом деле, пусть естественный свет распространяется вдоль оси x (рис. 42). Падающая волна имеет компоненты напряженности E_x^0, E_y^0 . В изотропной молекуле возбуждается дипольный момент с компонентами

$$p_x = aE_x^0, \quad p_y = aE_y^0, \\ p_z = 0$$

и вторичная — рассеянная волна имеет компоненты E_x^s, E_y^s , но не E_z^s . При наблюдении вдоль оси y , т. е. под углом 90° к оси x , мы, в силу поперечности световых волн, будем видеть только компоненту E_z^s в рассеянном свете и, следовательно, он будет полностью линейно поляризован. Это рассуждение является действительно вполне строгим для изотропно поляризующихся молекул.

Опыт, однако, показывает, что в подавляющем большинстве случаев рассеяния наблюдается и компонента E_x^s , т. е. свет оказывается частично деполаризованным.

Величина степени деполаризации

$$\Delta = \frac{(E_x^s)^2}{(E_z^s)^2}, \quad (5,36)$$

обычно не превышающая в случае газов нескольких сотых, может достигать у жидкостей в десятки раз больших значений. Очевидно, что отличие величины Δ от нуля объясняется анизотропией молекул. Но также очевидно то, что деполаризация рассеяния не может быть объяснена, если исходить только из флуктуаций плотности.

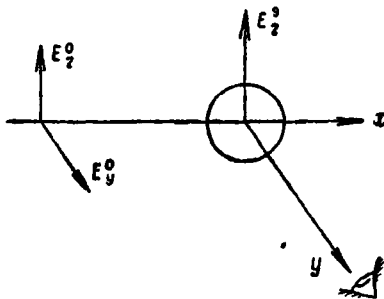


Рис. 42. Рассеяние изотропной частицей.

На рис. 43 приведена схема, объясняющая появление компоненты E_x^s при рассеянии анизотропными молекулами, на рис. 44 — схема установки для измерения степени деполяризации.

Если молекулы анизотропны, то наряду с флуктуациями плотности необходимо учитывать и флуктуации ориентации, флуктуации анизотропии. Это — независимый эффект. В каждом

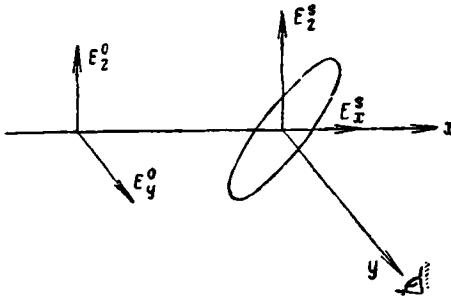


Рис. 43. Рассеяние анизотропной частицей.

малом объеме v может содержаться одно и то же среднее число молекул $\bar{N} = N_1 v$, но их ориентации могут отклоняться от наиболее вероятного хаотического распределения. В результате, каждый объем будет обладать некоторой анизотропной поляризуемостью, вызванной флуктуациями ориентации ани-

тропно поляризующихся молекул. Вычислим интенсивность света, рассеянного благодаря этим флуктуациям.

Пусть вдоль оси x , закрепленной в пространстве, распространяется естественный падающий свет. Его поле имеет компоненты E_y^0 и E_z^0 , причем средние по времени величины

$$\overline{(E_y^0)^2} = \overline{(E_z^0)^2} = \frac{J^0}{2}; \quad \overline{E_y^0 E_z^0} = 0. \quad (5,37)$$

Вычислим дипольный момент, индуцированный падающей волной в произвольно ориентированной отдельной молекуле. Так как $E_x^0 = 0$, имеем (ср. (1,25)):

$$\left. \begin{aligned} p_x^{(m)} &= a_{xy} E_y^0 + a_{xz} E_z^0 \\ p_y^{(m)} &= a_{yy} E_y^0 + a_{yz} E_z^0 \\ p_z^{(m)} &= a_{yz} E_y^0 + a_{zz} E_z^0 \end{aligned} \right\} \quad (5,38)$$

Дипольный момент малого объема v , в котором молекулы ориентированы совершенно хаотически (равномерное распределение), имеет средние составляющие

$$p_x = P_x v = N \overline{p_x^{(n)}} \quad (5,39)$$

Мы видели, что при усреднении тензор поляризуемости обращается в скаляр

$$\left. \begin{aligned} \overline{a_{xy}} = \overline{a_{xz}} = \overline{a_{yz}} = 0 \\ \overline{a_{xx}} = \overline{a_{yy}} = \overline{a_{zz}} = a = \frac{b}{3} \end{aligned} \right\} \quad (5,40)$$

Следовательно, согласно (5,38) и (5,39),

$$\left. \begin{aligned} p_x &= 0 \\ p_y &= NaE_y^0 \\ p_z &= NaE_z^0 \end{aligned} \right\} \quad (5,41)$$

И мы получаем прежнее значение интенсивности рассеянного света, которое связано только с отклонением от среднего значения величины N .

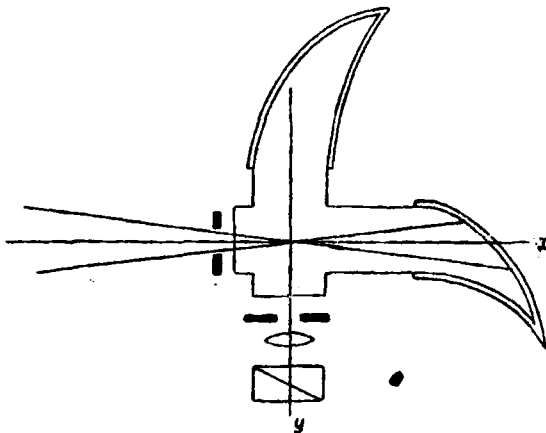


Рис. 44. Схема установки для определения Δ .

Допустим, что наряду с флуктуациями плотности имеются флуктуации анизотропии. Тогда флуктуация диэлектрической постоянной, которую надлежит рассматривать, как

симметричный тензор второго ранга, представится выражением (ср. (5,12а))

$$\Delta \varepsilon_{ik} = \Delta \varepsilon^0 \delta_{ik} + \Delta \varepsilon'_{ik}, \quad (5,42)$$

где

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & i = k \\ 0 & i \neq k, \end{cases}$$

$$\Delta \varepsilon^0 = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \Delta \rho$$

и $\Delta \varepsilon'_{ik}$ — связано только с флюктуациями анизотропии. В отсутствии этих флюктуаций мы имели для газов:

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N_1 a = 4\pi \frac{N}{v} a. \quad (5,43)$$

При наличии этих флюктуаций получаем для объема v

$$\Delta \varepsilon'_{ik} = \frac{4\pi}{v} \sum_{n=1}^N (a_{ik}^{(n)} - \bar{a}_{ik}) = \frac{4\pi}{v} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a_{ik}^{(n)}. \quad (5,44)$$

Суммирование распространяется по всем N молекулам в объеме v . При этом мы пренебрегаем ошибкой второго порядка малости и приравниваем это число N среднему \bar{N} , равному

$$\bar{N} = N_1 v.$$

Соответственно, дипольный момент объема v (ср. (5,7а)) имеет составляющие

$$p_i = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E_i^0 v + \frac{\Delta \varepsilon^0}{4\pi} E_i^0 v + \frac{v}{4\pi} \sum_{k=x, y, z} \Delta \varepsilon'_{ik} E_k^0. \quad (5,45)$$

Мы находим следующее выражение для флюктуации дипольного момента объема:

$$\Delta p_i = \Delta p_i^0 + \Delta p_i' = \frac{\Delta \varepsilon^0}{4\pi} E_i^0 v + \sum_{k=x, y, z} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a_{ik}^{(n)} E_k^0. \quad (5,46)$$

Получаем компоненты напряженности поля света, рассеянного объемом v :

$$E_{\theta l}^s = \frac{\omega^2}{Rc^2} \Delta p_l \sin \vartheta_l = \frac{\omega^3}{Rc^2} \sin \vartheta_l \{ \Delta p_l^0 + \Delta p_l' \}. \quad l = x, y, z \quad (5,47)$$

и соответствующие интенсивности

$$\overline{(E_{\theta i}^j)^2} = \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \vartheta_i \{ \overline{(\Delta p_i^0)^2} + 2\overline{\Delta p_i^0 \Delta p_i^j} + \overline{(\Delta p_i^j)^2} \}. \quad (5,47a)$$

Так как мы считаем независимыми флуктуации анизотропии и плотности,

$$\overline{\Delta p_i^0 \Delta p_i^j} = 0,$$

и мы видим, что интенсивности света, рассеянного на флуктуациях плотности и анизотропии, складываются. Интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности, уже была вычислена нами ранее. Вычислим теперь интенсивность света, рассеянного на флуктуациях анизотропии, при распространении падающего света вдоль оси x . Объем v рассеивает интенсивность

$$\begin{aligned} \overline{(E_{\theta i}^j)^2} &= \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \vartheta_i \overline{(\Delta p_i^j)^2} = \\ &= \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \vartheta_i \left(\overline{\sum_{k=y, s} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a_{ik}^{(n)} E_k^0} \right)^2, \end{aligned} \quad (5,48)$$

где усреднение проводится по всем ориентациям молекул. Отдельные молекулы ориентируются независимо, т. е.

$$\overline{\Delta a_{ik}^{(n)} \Delta a_{ik}^{(m)}} = 0.$$

Следовательно,

$$\overline{\left(\sum_{k=y, s} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a_{ik}^{(n)} E_k^0 \right)^2} = \overline{\left(\sum_{n=1}^{\bar{N}} \sum_{y, s} \Delta a_{ik}^{(n)} E_k^0 \right)^2} = \sum_{n=1}^{\bar{N}} \overline{\left(\sum_{k=y, s} \Delta a_{ik}^{(n)} E_k^0 \right)^2}.$$

При расчете реальной интенсивности мы имеем дело со средними значениями $\overline{(E_k^0)^2}$ и $\overline{E_i^0 E_k^0}$, вычисленными выше ((5,37)). Поэтому

$$\sum_{n=1}^{\bar{N}} \overline{\left(\sum_{k=y, s} \Delta a_{ik}^{(n)} E_k^0 \right)^2} = \sum_{n=1}^{\bar{N}} \sum_{k=y, s} \overline{(\Delta a_{ik}^{(n)})^2} \frac{J^0}{2}.$$

И, согласно (1,43),

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta a_{xy})^2} &= \frac{1}{15} (a_\xi^2 + a_\eta^2 + a_\zeta^2) - \frac{2}{30} (a_\xi a_\eta + a_\eta a_\zeta + a_\zeta a_\xi) = \\ &= \frac{1}{15} (A - B), \end{aligned} \quad (5,52)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A &= a_\xi^2 + a_\eta^2 + a_\zeta^2 \\ B &= a_\xi a_\eta + a_\eta a_\zeta + a_\zeta a_\xi. \end{aligned} \right\} \quad (5,53)$$

Аналогичным образом,

$$\overline{(\Delta a_{xz})^2} = \overline{(\Delta a_{yz})^2} = \frac{1}{15} (A - B) \quad (5,52a)$$

и

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta a_{zz})^2} &= \overline{a_{zz}^2} - a^2 = a_\xi^2 \overline{(\xi z)^4} + a_\eta^2 \overline{(\eta z)^4} + a_\zeta^2 \overline{(\zeta z)^4} + \\ &+ 2a_\xi a_\eta \overline{(\xi z)^2 (\eta z)^2} + 2a_\eta a_\zeta \overline{(\eta z)^2 (\zeta z)^2} + \\ &+ 2a_\zeta a_\xi \overline{(\zeta z)^2 (\xi z)^2} - a^2 = \frac{1}{5} A + \frac{2}{15} B - a^2, \end{aligned} \quad (5,54)$$

причем

$$a = \frac{1}{3} (a_\xi + a_\eta + a_\zeta) \text{ и, следовательно, } a^2 = \frac{1}{9} (A + 2B).$$

Аналогичным образом,

$$\overline{(\Delta a_{xx})^2} = \overline{(\Delta a_{yy})^2} = \frac{1}{5} A + \frac{2}{15} B - a^2. \quad (5,54a)$$

Вернемся к выражению (5,48a). Вследствие независимости флуктуаций $\Delta \epsilon_{ik}$ в отдельных малых объемах, соответствующие интенсивности рассеяния суммируются, когда мы переходим к макроскопическому объему V . Получаем для естественного падающего света с интенсивностью J^0 , распространяющегося вдоль оси x , следующие значения квадратов составляющих амплитуды рассеянного света:

$$\left. \begin{aligned} J_{\theta x}^{\prime s} &= \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \theta_x V N_1 \frac{J^0}{2} \{ \overline{(\Delta a_{xy})^2} + \overline{(\Delta a_{xz})^2} \} \\ J_{\theta y}^{\prime s} &= \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \theta_y V N_1 \frac{J^0}{2} \{ \overline{(\Delta a_{yy})^2} + \overline{(\Delta a_{yz})^2} \} \\ J_{\theta z}^{\prime s} &= \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \theta_z V N_1 \frac{J^0}{2} \{ \overline{(\Delta a_{yz})^2} + \overline{(\Delta a_{zz})^2} \} \end{aligned} \right\} \quad (5,55)$$

Или, подставляя (5,52), (5,52а), (5,54), (5,54а),

$$\left. \begin{aligned} J_{\vartheta_x}^s &= K_x \frac{2}{15} (A - B) \frac{J^0}{2} \\ J_{\vartheta_y}^s &= K_y \left\{ \frac{1}{15} (4A + B) - a^2 \right\} \frac{J^0}{2} \\ J_{\vartheta_z}^s &= K_z \left\{ \frac{1}{15} (4A + B) - a^2 \right\} \frac{J^0}{2}, \end{aligned} \right\} \quad (5,56)$$

где

$$K_x = \frac{\omega^4}{R^3 c^4} \sin^2 \vartheta_\omega V N_1 \text{ и т. д.}$$

Полную интенсивность света, рассеянного объемом V , мы получим, прибавив к выражениям (5,56) соответствующие величины, относящиеся к рассеянию на флуктуациях плотности. Согласно (5,31), имеем полную интенсивность рассеяния на флуктуациях плотности

$$J_{\vartheta_i}^s = K_i a^2 J_i^0 = K_i a^2 E_i^{0^2}. \quad (5,57)$$

Если падающий свет естественный и распространяющийся вдоль оси x , мы должны усреднить $E_i^{0^2}$ согласно (5,37), откуда

$$J_{\vartheta_x}^s = 0; \quad J_{\vartheta_y}^s = K_y a^2 \frac{J^0}{2}; \quad J_{\vartheta_z}^s = K_z a^2 \frac{J^0}{2}. \quad (5,58)$$

Складывая (5,56) и (5,58), получаем значения квадратов составляющих амплитуды полного рассеяния

$$\left. \begin{aligned} J_{\vartheta_x} &= K_x \frac{2}{15} (A - B) \frac{J^0}{2} \\ J_{\vartheta_y} &= K_y \frac{1}{15} (4A + B) \frac{J^0}{2} \\ J_{\vartheta_z} &= K_z \frac{1}{15} (4A + B) \frac{J^0}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (5,59)$$

И степень деполаризации при наблюдении вдоль оси y ($\vartheta_y = 0$, $\vartheta_\omega = \vartheta_s = \frac{\pi}{2}$) оказывается отличной от нуля (ср. рис. 43):

$$\Delta = \frac{J_{\frac{\pi}{2} \omega}}{J_{\frac{\pi}{2} s}} = \frac{2(A - B)}{4A + B}. \quad (5,60)$$

Рассмотрим это выражение подробнее. Выразим A и B через инварианты тензора поляризуемости, приведенные нами на стр. 28. B является инвариантом второго порядка (1,26а). Что касается A , то

$$A = b^2 - 2B,$$

где

$$b = a_{\xi} + a_{\eta} + a_{\zeta} = a_{xx} + a_{yy} + a_{zz}.$$

Любая комбинация инвариантов вновь является инвариантом. Введем комбинацию

$$\begin{aligned} g^2 &= \frac{1}{2} \{ (a_{\xi} - a_{\eta})^2 + (a_{\eta} - a_{\zeta})^2 + (a_{\zeta} - a_{\xi})^2 \} = \\ &= b^2 - 3B = A - B. \end{aligned} \quad (5,61)$$

Величина g носит название анизотропии тензора. Аналогичным образом, квадрат следа тензора b равен

$$b^2 = A + 2B, \quad (5,62)$$

откуда

$$A = \frac{1}{3} (b^2 + 2g^2); \quad B = \frac{1}{3} (b^2 - g^2) \quad (5,63)$$

и

$$\Delta = \frac{6g^2}{5b^2 + 7g^2}. \quad (5,64)$$

Рассмотрим случай рассеяния линейно поляризованного падающего света. Допустим, что $E_x^0 = E_y^0 = 0$, $E_z^0 \neq 0$, $E_z^{0^2} = J^0$. Попреежнему находим вместо (5,55)

$$\left. \begin{aligned} J_{\partial x}^{2'} &= K_x J^0 \overline{(\Delta a_{xz})^2} = K_x J^0 \frac{1}{15} (A - B) \\ J_{\partial y}^{2'} &= K_y J^0 \overline{(\Delta a_{yz})^2} = K_y J^0 \frac{1}{15} (A - B) \\ J_{\partial z}^{2'} &= K_z J^0 \overline{(\Delta a_{zz})^2} = K_z J^0 \left\{ \frac{1}{15} (3A + 2B) - a^2 \right\} \end{aligned} \right\} (5,65)$$

и вместо (5,57а)

$$J_{\partial x}^2 = J_{\partial y}^2 = 0; \quad J_{\partial z}^2 = K_z a^2 J^0 \quad (5,66)$$

и суммарное рассеяние

$$J_{\partial x}, J_{\partial y} = K_{x,y} J^0 \frac{1}{15} (A - B); \quad J_{\partial z} = K_z J^0 \frac{1}{15} (3A + 2B). \quad (5,67)$$

Полная интенсивность рассеяния

$$\begin{aligned} J_{\theta} &= J_{\theta x} + J_{\theta y} + J_{\theta z} = \\ &= \frac{1}{15} J^0 \{ (K_x + K_y) (A - B) + K_z (3A + 2B) \}. \end{aligned} \quad (5,59a)$$

Степень деполяризации при наблюдении вдоль оси u отлична от (5,64)

$$\Delta_v = \frac{J_{\frac{\pi}{2} \theta}}{J_{\frac{\pi}{2} z}} = \frac{A - B}{3A + 2B} = \frac{3g^2}{5b^2 + 4g^2}. \quad (5,68)$$

Сравнивая (5,68) и (5,64), находим:

$$\Delta = \frac{2\Delta_v}{1 + \Delta_v}. \quad (5,69)$$

Очевидно, что Δ и Δ_v могут служить мерой анизотропии молекулы. Обычно в качестве такой меры принимают величину

$$\delta_0^2 = \frac{2g^2}{b^2} = \frac{(a_{\xi} - a_{\eta})^2 + (a_{\eta} - a_{\zeta})^2 + (a_{\zeta} - a_{\xi})^2}{(a_{\xi} + a_{\eta} + a_{\zeta})^2}. \quad (5,70)$$

Согласно (5,64), получаем:

$$\delta_0^2 = \frac{10\Delta}{6 - 7\Delta} \quad \text{и} \quad \Delta = \frac{6\delta_0^2}{10 + 7\delta_0^2}. \quad (5,70a)$$

Рассмотрим, в каких пределах могут изменяться величины Δ , Δ_v и, следовательно, δ_0^2 .

Если молекулы изотропны, $a_{\xi} = a_{\eta} = a_{\zeta} = a$,

$$\Delta = \Delta_v = \delta_0 = 0, \quad (5,71)$$

что получается и непосредственно, если учесть, что в этом случае флуктуации анизотропии не имеют места.

Максимальное значение Δ , соответствующее максимальному значению δ_0 , получается при полной анизотропии молекулы

$$\begin{aligned} &a_{\xi}; \quad a_{\eta} = a_{\zeta} = 0 \\ g^2 = b^2, \quad \delta_0^2 = 2, \quad \Delta = \frac{1}{2}, \quad \Delta_v = \frac{1}{3}. \end{aligned} \quad (5,72)$$

В остальных случаях

$$0 \leq \Delta < \frac{1}{2}$$

$$0 \leq \Delta_v < \frac{1}{3}.$$

Δ не может стать больше $1/2$, так как g^2 не может стать больше b^2 , в силу того, что все величины a_ξ , a_η , a_z существенно положительны.

Мы видим, что, измерив величину Δ в газах, можно оценить анизотропию молекулы. Однако для нахождения трех величин a_ξ , a_η , a_z — полной характеристики тензора поляризуемости молекулы — необходимы три уравнения. Мы располагаем двумя:

$$\frac{g^2}{b^2} = \frac{5\Delta}{6-7\Delta}$$

и уравнением Лорентц — Лоренца

$$n - 1 = 2\pi N_1 \frac{b}{3}.$$

Этих уравнений достаточно лишь в тех случаях, когда, в силу симметрии молекулы, два из трех главных значений тензора совпадают:

$$a_z = a_1; \quad a_\xi = a_\eta = a_2,$$

что имеет место при наличии у молекулы оси симметрии порядка не ниже третьего (ср. стр. 135). В этом случае

$$\frac{(a_1 - a_2)^2}{(a_1 + 2a_2)^2} = \frac{5\Delta}{6-7\Delta} \quad (5,73)$$

$$a_1 + 2a_2 = \frac{3}{2\pi N_1} (n - 1) \quad (5,74)$$

и, значит,

$$a_1 - a_2 = \pm \sqrt{\frac{5\Delta}{6-7\Delta}} \frac{3}{2\pi N_1} (n - 1), \quad (5,73a)$$

откуда

$$a_1 = \frac{1}{2\pi N_1} (n - 1) \left\{ 1 \pm 2 \sqrt{\frac{5\Delta}{6-7\Delta}} \right\}$$

$$a_2 = \frac{1}{2\pi N_1} (n - 1) \left\{ 1 \mp 2 \sqrt{\frac{5\Delta}{6-7\Delta}} \right\}.$$

Мы определяем a_1 и a_2 неоднозначно, ввиду неопределенности знака корня. Имеем два решения — при первом $a_1 > a_2$ и при втором $a_2 > a_1$.

Для выбора одного из двух решений необходимы дополнительные физические соображения. Мы будем подробно рассматривать эти вопросы в главах 7 и 8. Сейчас ограничимся указанием, что найденные таким образом значения a_1 и a_2 могут быть проверены с помощью значения постоянной Керра в газе (ср. гл. 7), также зависящей от анизотропии поляризуемости.

Привлекая значение постоянной Керра, в ряде случаев удается определить в общем случае все три постоянных: a_ζ , a_η , a_τ . К этому мы вернемся ниже.

Для иллюстрации изложенного приведем данные, полученные для ряда веществ. Обычные значения Δ в газах не превышают нескольких сотых. a_1 — значение поляризуемости вдоль, a_2 — перпендикулярно к оси симметрии.

Таблица 34

Газ	Симметрия молекулы	100Δ	$(n_D - 1) \times 10^4$	$a \cdot 10^{25}$	$(a_1 - a_2) \times 10^{25}$	$a_1 \cdot 10^{25}$	$a_2 = a_3 \times 10^{25}$
H ₂	$D_{\infty h}$	1,7	1,4	7,9	3,63	19,62	6,39
N ₂	$D_{\infty h}$	3,6	3,01	17,6	9,3	23,8	14,5
O ₂	$D_{\infty h}$	6,4	2,74	16,0	11,4	23,5	12,1
Cl ₂	$D_{\infty h}$	4,3	7,82	46,1	29,8	66,0	36,2
CO	$C_{\infty v}$	3,2	3,38	19,5	9,73	26,0	16,25
CO ₂	$D_{\infty h}$	7,8—9,8	4,99	26,5	21,7	41,0	19,3
N ₂ O	$C_{\infty v}$	12,5	5,07	30,0	33,0	52,0	19,0
C ₂ H ₂	$D_{\infty h}$	4,5	5,65	33,3	26,9	51,2	24,3
C ₂ H ₄	D_{3d}	1,6	7,53	45,3	16,0	56,0	40,0
C ₆ H ₆	D_{6h}	4,6	18,2	103,2	59,6	63,5	123,1
C ₆ H ₁₂	D_{6h}	1,6	—	109,0	30,0	89,0	119,0

Вернемся теперь к расчету интенсивности света, рассеянного газом, состоящим из анизотропных молекул. Интенсивность рассеяния света, наблюдаемого под углом $\theta_s = 90$

вдоль оси y при распространении падающего света вдоль оси x , равна, согласно (5,59),

$$J_{\frac{\pi}{2}} = J_{\omega} + J_z = K' \frac{1}{15} (6A - B) J^0 = \frac{K'}{45} (5b^2 + 13g^2) J^0 \quad (5,75)$$

и, так как, в силу (5,70а),

$$g^2 = \frac{5b^2\Delta}{6-7\Delta},$$

$$J_{\frac{\pi}{2}} = \frac{K'b^2}{9} \frac{6+6\Delta}{6-7\Delta} J^0, \quad (5,75a)$$

где

$$K' = \frac{\omega^4}{2R^2c^4} V N_1.$$

Для света, рассеянного только на флуктуациях плотности, мы имели в тех же условиях, согласно (5,31),

$$J_{\frac{\pi}{2}} = K' \frac{b^2}{9} J^0.$$

Таким образом, благодаря флуктуациям анизотропии интенсивность света увеличивается на множитель

$$\frac{6(1+\Delta)}{6-7\Delta}.$$

Имеем:

$$J_{\frac{\pi}{2}} = \frac{\omega^4}{(2\pi c^2 R)^2} V \frac{(n-1)^2 J^0}{N_1} \frac{6(1+\Delta)}{2(6-7\Delta)}. \quad (5,75б)$$

Измерив интенсивность и степень деполяризации света, рассеянного газом, мы имеем возможность определить N_1 — число молекул в единице объема газа и, следовательно, N_A — число молекул в грамм-молекуле.

Такие определения производились неоднократно. Приводим их результаты (табл. 34а).

Прекрасное совпадение значения N_A , найденного таким образом, с измеренными другими способами является подтверждением изложенной теории. Изложенная теория была

с успехом применена и для объяснения поляризации света, рассеянного атмосферой.¹

Таблица 34а

$N_A \cdot 10^{-23}$	
Из интенсивности света, рассеянного парам:	(C ₂ H ₆) ₂ O 5,95
	C ₈ H ₈ 6,05
	CHCl ₃ 5,98
	CH ₃ OH 6,24
	C ₂ H ₅ OH 6,08
	C ₂ H ₅ Cl 6,08
	среднее 6,06
Из цвета неба	6,05
Значение N_A по наиболее на- дежным данным	6,0235

Для вычисления полного рассеяния и коэффициента экстинкции суммируем все три составляющие и находим:

$$h = \frac{J^0}{J^0} = \frac{\omega^4}{(2\pi c^2 R)^2} V \frac{(n-1)^2 12 + 13\Delta}{N_1 6 - 7\Delta}. \quad (5,76)$$

§ 26. Рассеяние света молекулярными жидкостями

Теория рассеяния света молекулярными (оптически пустыми) жидкостями была дана впервые в классической работе А. Эйнштейна.² В этой работе рассмотрено рассеяние в жидкости на флуктуациях плотности, следовательно, результаты этой работы, строго говоря, применимы лишь для жидкостей, состоящих из изотропных молекул, в предположении, что молекулы остаются изотропными несмотря на межмолекулярное взаимодействие. В действительности, такие случаи неизвестны: даже для жидкого CCl₄, молекулы которого имеют симметрию T_d и, следовательно, оптически изотропны, величина Δ отлична от нуля.

В своей работе Эйнштейн строит теорию рассеяния в жидкостях независимо от газовой теории. Он дает термодинамическую оценку флуктуациям плотности и разлагает эти флуктуации в ряд Фурье в рассеивающем кубическом объеме.

¹ И. И. Тихановский. Phys. Zs. 28, 252 (1927); 29, 447 (1928). См. также А. А. Гаврилов. Природа, № 9 (1949).

² A. Einstein, цит. выше.

Эйнштейн получает формулу, которая при замене жидкостных термодинамических выражений газовыми переходит в формулу Релея. В нашем изложении мы будем исходить из формулы (5,15а), как имеющей универсальное значение, но подставим в нее выражения для флюктуаций числа частиц, вычисленные в согласии с термодинамической оценкой Эйнштейна.

Значение средней квадратичной флюктуации плотности может быть найдено в общем виде при помощи основного соотношения статистической термодинамики, связывающего энтропию с вероятностью состояния:

$$S = k \log W. \quad (5,77)$$

Для наиболее вероятного состояния, соответствующего равномерному распределению молекул в объеме, имеем максимальную энтропию

$$S_0 = k \log W_0, \quad (5,77a)$$

откуда отклонение энтропии от максимальной — флюктуация энтропии — равно

$$\Delta S = S - S_0 = k \log \frac{W}{W_0}. \quad (5,77b)$$

В согласии с основными положениями термодинамики, флюктуация энтропии может быть выражена через флюктуации двух независимых переменных, скажем флюктуации объема (плотности) и температуры. Имеем:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T \Delta v + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \Delta T. \quad (5,78)$$

Мы попрежнему пренебрегаем флюктуациями температуры. В самом деле, в соотношении

$$\Delta e = \left(\frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T \Delta \rho + \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_\rho \Delta T$$

величина $\left(\frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T$ имеет порядок 1, т. е. 1 см³/г, а величина $\left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_\rho$ порядок 10⁻⁵.¹ Статистика дает:²

$$\overline{(\Delta \rho)^2} = \frac{k T \rho^2}{\Delta v}; \quad \overline{(\Delta T)^2} = \frac{k T^2}{c_v \Delta v}, \quad (5,79)$$

¹ Л. Левин. Изв. АН, сер. физич. 4, 111, 1940.

² Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, § 40; см. также В. Гинзбург. Изв. АН, сер. физич. 9, 1945.

откуда

$$\frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p^2 (\Delta T)^2}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T^2 (\Delta \rho)^2} < 0,01,$$

т. е. действительно можно пренебречь флуктуациями температуры. В еще большей степени это относится к газу. Разлагаем ΔS в ряд по Δv около наиболее вероятного значения удельного объема $v = v_0$ при постоянной температуре

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_{v=v_0} \Delta v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial v^2}\right)_{v=v_0} (\Delta v)^2 + \dots \quad (5,80)$$

Так как наиболее вероятному значению $v = v_0$ соответствует максимум энтропии

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_{v=v_0} = 0,$$

то

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial v^2}\right)_{v=v_0} (\Delta v)^2 + \dots$$

Термодинамика дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{p}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial v^2}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T.$$

Следовательно,

$$\Delta S = \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T (\Delta v)^2 + \dots \quad (5,80a)$$

Вероятность отклонения ΔS , согласно (5,776) и (5,80), равна

$$W = W_0 e^{-\beta (\Delta v)^2}, \quad (5,81)$$

где

$$\beta = -\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T.$$

Для устойчивых состояний, в которых $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$, $\beta > 0$, мы можем вычислить среднюю квадратичную флуктуацию $(\overline{\Delta v})^2$, пользуясь формулой (5,81):

$$(\overline{\Delta v})^2 = \int_0^{\infty} W (\Delta v)^2 d(\Delta v) = \frac{1}{2\beta} = -kT \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \quad (5,82)$$

Но

$$v = \frac{M_v}{\rho},$$

где M_v — масса всех молекул в объеме v . Следовательно,

$$\Delta\rho = -\frac{\rho^2}{M_v} \Delta v$$

и

$$\overline{(\Delta\rho)^2} = \frac{\rho^4}{M_v^2} \overline{(\Delta v)^2} = -\frac{kT}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \rho^2. \quad (5,83)$$

Или, так как

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T &= -\frac{M_v}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T, \\ \overline{(\Delta\rho)^2} &= \frac{kT\rho}{v} \frac{\partial \rho}{\partial p} = \frac{kT\rho^2 \kappa}{v}, \end{aligned} \quad (5,83a)$$

где

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

— изотермическая сжимаемость.

Выразим $\overline{(\Delta\rho)^2}$ через среднюю квадратичную флуктуацию числа частиц в объеме v — через $\overline{(\Delta N)^2}$. Имеем:

$$\rho = \frac{mN}{v},$$

где m — масса молекулы. Отсюда

$$\overline{(\Delta\rho)^2} = \frac{m^2}{v^2} \overline{(\Delta N)^2}$$

и, согласно (5,83a),

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{kTv\rho^2 \kappa}{m^2} = \frac{kT\kappa N^2}{v}, \quad (5,83б)$$

но

$$\overline{N} = N_1 v.$$

Следовательно,

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N} kT\kappa N_1 = \overline{N} \frac{RT\kappa N_1}{N_A} = \overline{N} \zeta, \quad (5,83в)$$

R — газовая постоянная.

Так как для идеального газа

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p},$$

получаем в этом случае

$$\gamma = \frac{RTxN_1}{N_A} = \frac{RT}{p} \frac{N_1}{N_A} = \frac{N_1 v_M}{N_A} = 1$$

(v_M — объем грамм-молекулы). Попреемму для газа

$$\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N}.$$

Для жидкостей $\gamma \ll 1$. Подставим найденное нами значение (5,89б) в (5,15а), считая, как и ранее, флуктуации в отдельных элементарных объемах независимыми. Находим вместо (5,21), (5,24)

$$\begin{aligned} J_{\theta}^s &= J^0 \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \gamma \frac{V}{N_1} = \\ &= J^0 \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 k T x V. \end{aligned} \quad (5,84)$$

Это — формула Эйнштейна. Считая справедливым для жидкости уравнение Лорентц—Лоренца, имеем:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = (\varepsilon - 1) \frac{\varepsilon + 2}{3} = (n^2 - 1) \frac{n^2 + 2}{3} \quad (5,85)$$

и

$$J_{\theta}^s = J^0 \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \sin^2 \theta V (n^2 - 1)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 k T x. \quad (5,84a)$$

Необходимо подчеркнуть, что в уравнении (5,84а) фигурирует именно изотермическая сжимаемость x_T , отличающаяся от адиабатической x_p :

$$x_T = x_p + \frac{T\alpha^2}{c_p \rho};$$

α — коэффициент объемного расширения, c_p — теплоемкость при постоянном давлении. Экспериментально легче определить x_p (из акустических измерений).

И. Рокар¹ подверг убедительной критике соотношение (5,85) Эйнштейна. Уравнение Лорентц—Лоренца связывает показатель преломления с плотностью в состоянии равновесия,

¹ Rocard. Ann. de phys. 10, 159 (1928).

но может и не соблюдаться при отклонениях от этого состояния, определяемых флуктуациями плотности. Поэтому простое дифференцирование здесь незакономерно. Заменим в уравнении Лорентц — Лоренца (2,18) N_1 на $\frac{dN}{dv}$ и перепишем его в форме

$$dv \left(\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \right) = a \left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) dN;$$

$dN = N_1 dv$ в среднем, равновесном состоянии. В левой части написанного выражения стоит дипольный момент объема dv для напряженности поля, равной единице. adN — есть также момент объема dv , но в отсутствии поля поляризации, $a \frac{\varepsilon - 1}{3} dN$ выражает момент, создаваемый этим полем. При наличии отклонений от среднего соотношение переписывается в форме

$$dv \left(\frac{\bar{\varepsilon} - 1}{4\pi} + \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} \right) = a \left(1 + \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{3} \right) (N_1 dv + \Delta dN).$$

$\frac{\varepsilon - 1}{3}$ в правой части не флуктуирует, так как ε здесь представляет среднюю диэлектрическую постоянную объема, содержащего весьма большое число молекул.

Получаем

$$dv \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} = a \frac{\bar{\varepsilon} + 2}{3} \Delta dN.$$

Подставляя a из уравнения Лорентц — Лоренца, имеем:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon - 1) \frac{\Delta dN}{dv} \frac{1}{N_1}$$

или

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon - 1) \frac{m}{\rho} \frac{1}{m} \Delta\rho,$$

откуда

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \bar{\rho} = \varepsilon - 1 \equiv n^2 - 1. \quad (5,85a)$$

Соответственно,

$$J_{\theta}^{\varepsilon} = J^0 \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} \sin^2 \theta V (n^2 - 1)^2 k T x, \quad (5,84b)$$

К сходным выводам приходит и Раманатан,¹ считающий, что с самого начала следует пользоваться не уравнением Лоренца — Лоренца, а уравнением

$$\epsilon - 1 = \text{const} \cdot \rho,$$

так как фактор $\epsilon + 2$ возникает благодаря присутствию окружающей молекулу среды, свойства которой не меняются при флюктуациях внутри данного элемента объема.

Если жидкость состоит из анизотропных молекул, то, наряду с флюктуациями плотности, имеются флюктуации анизотропии. В предположении, что молекулы в жидкости ориентируются независимо друг от друга, мы можем воспользоваться для вычисления интенсивности света, рассеянного на этих флюктуациях, результатами предыдущего параграфа. В самом деле, имеем:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3v} Na, \quad (5,86)$$

откуда

$$\Delta \epsilon'_{ik} = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi}{v} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a'_{ik}(n), \quad (5,87)$$

в то время как на основании того же уравнения (5,86)

$$\Delta \epsilon^0 = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi}{v} a \Delta N, \quad (5,88)$$

а для газа мы имели

$$\Delta \epsilon'_{ik} = \frac{4\pi}{v} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a'_{ik}(n)$$

$$\Delta \epsilon^0 = \frac{4\pi}{v} a \Delta N.$$

Выражения для жидкости отличаются от газовых только лорентцовыми множителями $\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2$. Если исходить из сделанных предположений, можно вычислять флюктуации анизотропии так же, как и для газа.

¹ K. Ramanathan. Ind. J. of phys. 1, 413 (1927).

Выражение для интенсивности рассеяния на флуктуациях плотности для жидкости отличается по Эйнштейну от газового множителем $\gamma \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$. Уравнение (5,84) можно переписать в виде

$$J_{\theta}^s = J^0 \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \vartheta \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^4 a^2 \gamma N_1 V \quad (5,84в)$$

и, если исходить из (5,84б),

$$J_{\theta}^s = J^0 \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \sin^2 \vartheta \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 a^2 \gamma N_1 V. \quad (5,84г)$$

С другой стороны, расчет интенсивности света, рассеянного на флуктуациях анизотропии, также может быть проведен более обоснованно.

Перепишем (5,86а) в виде

$$\epsilon = 1 + \frac{\epsilon + 24\pi}{3} \frac{Na}{v}$$

и будем исходить, руководствуясь соображениями, изложенными на стр. 231, из того, что $\frac{\epsilon + 2}{3} = \text{const.}$ Получим

$$\Delta \epsilon_{ik}' = \frac{n^2 + 24\pi}{3} \frac{\bar{N}}{v} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a_{ik}^{(n)}. \quad (5,87а)$$

Для степени деполяризации мы получим одинаковые выражения, исходя из (5,84в) и (5,87) или из (5,84г) и (5,87а). Очевидно, что наши формулы будут отличаться от формул для газа только множителями $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^4$ или, соответственно, $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$. Аналогично формулам (5,53а), имеем в случае естественного света, распространяющегося вдоль оси x при наблюдении вдоль оси y , интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности

$$J_{\frac{\pi}{2}, x}^s = 0; \quad J_{0, y}^s = 0; \quad J_{\frac{\pi}{2}, z}^s = K_{\frac{\pi}{2}}'' a^2 \gamma \frac{J^0}{2},$$

где

$$K_{\theta}'' = \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^4 N_1 V \sin^2 \vartheta, \quad (5,89)$$

если исходить из (5,84в), и

$$K'' = \frac{\omega^4}{R^2 c^4} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 N_1 V \sin^2 \vartheta, \quad (5,89a)$$

если исходить из (5,84г).

Аналогично (5,56), интенсивность света, рассеянного на флюктуациях анизотропии

$$\left. \begin{aligned} J'_{\theta x} &= K'' \frac{2}{15} (A - B) \frac{J^0}{2} \\ J'_{\theta y} &= K'' \left\{ \frac{1}{15} (4A + B) - a^2 \right\} \frac{J^0}{2} \\ J'_{\theta z} &= K'' \left\{ \frac{1}{15} (4A + B) - a^2 \right\} \frac{J^0}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (5,90)$$

Степень деполаризации при освещении естественным светом, равна

$$\Delta_{\text{ж}} = \frac{\frac{J''_{\pi x}}{2} \omega + \frac{J''_{\pi z}}{2} \omega}{\frac{J''_{\pi x}}{2} z + \frac{J''_{\pi z}}{2} z} = \frac{\frac{2}{15} (A - B)}{\frac{1}{15} (4A + B) - a^2 (1 - \gamma)} \quad (5,91)$$

или

$$\Delta_{\text{ж}} = \frac{6g^2}{5\gamma b^2 + 7g^2} \quad (5,91a)$$

и

$$\delta^2 = \frac{2g^2}{b^2} = \frac{10\gamma \Delta_{\text{ж}}}{6 - 7\Delta_{\text{ж}}}. \quad (5,92)$$

Так как $\gamma < 1$, $\Delta_{\text{ж}}$ должно быть больше Δ .

Такое качественное заключение действительно подтверждается опытом.

Если справедливы наши количественные предпосылки, то должно быть

$$\delta^2 = \delta_0^2$$

и, следовательно,

$$\frac{\gamma \Delta_{\text{ж}}}{6 - 7\Delta_{\text{ж}}} = \frac{\Delta}{6 - 7\Delta}. \quad (5,93)$$

Если, непослeдoвaтeльнoм oбpaзoм, кoмбинирoвaть выpaжeния (5,84г) и (5,87), пoлучим:

$$\Delta_{\text{ж}} = \frac{6g^2}{5b^2\gamma \left(\frac{3}{n^2+2}\right)^2 + 7g^2}, \quad (5,916)$$

и eсли кoмбинирoвaть (5,84в) и (5,87a), пoлучим выpaжeниe Рaмaнaтaнa

$$\Delta_{\text{ж}} = \frac{6g^2}{5b^2\gamma \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 + 7g^2}. \quad (5,91в)$$

Рaссмoтpим нeкoтoрыe oпытнe дaнныe.

Тaблицa 35

Вещество	$\Delta \cdot 100$	$\Delta_{\text{ж}} \cdot 100$	$\kappa \cdot 10^{12}$	$\gamma \cdot 10^2$	$\delta_0^2 \cdot 10^8$	$\delta^2 \cdot 10^8$
CCl ₄	< 0,5	6	110	2,6	< 8,4	2,8
C ₆ H ₁₂	0,8	6	113	4,5	13,5	4,8
n-C ₅ H ₁₂	1,3	7,5	189	3,4	22	4,8
n-C ₆ H ₁₄	1,5	10	157	4,2	25,4	5,6
C ₆ H ₆	4,4	44	94,4	2,2	77	34
C ₆ H ₅ CH ₃	4,5	45	90	2,0	78,6	31,5
C ₆ H ₅ NO ₂	6,1	68	48	2,0	109	106
C ₁₀ H ₈	8,0	70	93	2,2	143	142
CH ₃ OH	1,6	7	117	6,1	27,8	7,8
C ₂ H ₅ OH	0,9	6	76	3,7	15,4	4,0
CS ₂	11,5	68,5	92	3,6	221	210

γ — вычислено по формуле (5,83в).

Мы видим, что $\Delta_{\text{ж}}$ превосходит Δ на целый порядок. В то же время, в большинстве случаев $\delta^2 < \delta_0^2$. Приведем еще данные Стюарта и Фолькмана, показывающие, как постепенно приближается значение δ^2 , вычисленное для жидкости по формуле (5,92), к значению δ_0^2 при повышении температуры (табл. 36).

ТАБЛИЦА 36

T°С	$\delta^2 \cdot 10^8$			
	н-пентан	н-гексан	Этиловый эфир	Метил-ацетат
30	3,3	3,1	3,7	11,3
50	—	3,8	4,7	14,0
60	6,3	—	—	—
80	8,8	4,6	—	—
100	9,8	5,2	9,1	17,1
120	10,3	6,1	14,3	17,6
150	10,4	—	22,7	—
160	10,8	7,7	23,8	18,4
170	—	—	24,5	—
190	—	—	—	—
200	—	—	—	18,6
220	—	12,3	—	—
$T_{\text{крист}}^{\circ}\text{С}$	197,9°	234,5°	194°	233,7°
$\delta_0^2 \cdot 10^8$	11,8	12,7	23,3	18,2

Можно ли на основании данных табл. 35 и 36 заключить, что действительная величина $\delta^2 = \frac{2g^2}{\epsilon^2}$ для жидкости меньше, чем для газа, т. е. если исходить из практической независимости рефракций от агрегатного состояния, то

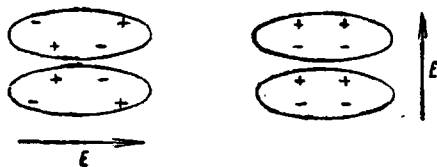


Рис. 45. Взаимная индукция в анизотропных молекулах.

$$g_{\text{ж}} < g_{\text{г}}?$$

Иными словами, что анизотропия поляризуемости молекулы в жидкости меньше, чем в газе? Такой вывод был бы необоснован, даже если учесть, что, в силу взаимной индукции диполей в молекулах, расположенных параллельно вдоль оси наибольшей поляризуемости (рис. 45), анизотропия, приходящаяся на каждую молекулу, должна уменьшаться (ср. § 46). Дело в том, что в изложенной теории, разработанной Гансом, Раманатаном и др., сделаны простые, но необоснованные для

случая жидкости предположения; в частности, внутреннее поле, действующее на молекулу в жидкости, предполагалось совпадающим с полем Лорентца. Между тем, лорентцово выражение для постоянной внутреннего поля получается для изотропной среды.

Мы видели, что в среднем $F_3 = 0$ (ср. стр. 40). В данный момент эффективное поле равно

$$\vec{E}_e = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} + \vec{F}_3.$$

Среднее значение F_3 равно нулю. Но в теории рассеяния мы имеем дело с величинами, зависящими от квадрата E_e :

$$E_e^2 = \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2 E^2 + 2\vec{E} \vec{F}_3 \frac{\epsilon + 2}{3} + F_3^2$$

и при усреднении получаем:

$$\overline{E_e^2} = \left(\frac{\epsilon + 2}{3}\right)^2 \overline{E^2} + \overline{F_3^2}.$$

Величины $\overline{F_3^2}$ уже отличны от нуля. Рокар¹ показал, что заметную роль могут играть лишь доли $\overline{F_3^2}$, определяемые отклонениями от изотропии в жидкостях. Таким образом, необходимо учитывать отличие внутреннего поля в жидкости от лорентцова при рассмотрении явлений, связанных с анизотропией молекул. Но для явления деполяризации рассеянного света именно анизотропия молекул и существенна. Соответственно должно быть анизотропным и внутреннее поле. Однако наиболее важным произвольным допущением является предположение о независимости ориентаций молекул, т. е. пренебрежение их ориентирующим взаимодействием. Мы воспользовались этим предположением при вычислении рассеяния на флуктуациях анизотропии в жидкости по аналогии с газом (5,90). Это предположение, допустимое для газа, фигурировало при выводе формулы (5,48а), в котором принималось

$$\overline{\Delta a_{ik}^{(n)} \Delta a_{ik}^{(m)}} = \overline{\Delta a_{ik}^{(n)}} \cdot \overline{\Delta a_{ik}^{(m)}} = 0. \quad (5,94)$$

Но такое допущение противоречит всей совокупности сведений о структуре жидкостей, полученных современной физи-

¹ Rosard. Ann. de phys. 10, 192 (1928).

кой.¹ В жидкостях, в особенности обладающих сильно анизотропными молекулами, имеется ближний „ориентационный порядок“, что доказывается прежде всего рентгенографическими исследованиями. Соотношение (5,94) поэтому не должно иметь места.

А. И. Ансельм² в своей работе, посвященной теории электрооптических явлений (явление Керра, деполаризация рассеянного света, молекулярная рефракция) в жидкостях, состоящих из анизотропных неполярных молекул, предпринял попытку учесть взаимную ориентацию молекул при помощи функции корреляции, характеризующей вероятность данной взаимной ориентации молекул. Положив одной молекулы относительно другой определяется шестью величинами: расстоянием между молекулами r ($\xi_1 - \xi_2, \eta_1 - \eta_2, \zeta_1 - \zeta_2$) и эйлеровыми углами (ϑ, ψ, φ), при помощи которых выражается ориентация молекулярно-неподвижной системы координат молекулы № 1 ξ_1, η_1, ζ_1 относительно такой же системы молекулы № 2 ξ_2, η_2, ζ_2 . Неизвестная, вообще говоря, функция корреляции $G(\xi_1 - \xi_2, \eta_1 - \eta_2, \zeta_1 - \zeta_2, \vartheta, \psi, \varphi) = G(\vec{r}, \Omega)$ может быть определена следующим образом. $G(\vec{r}, \Omega) dv d\Omega$ дает среднее число молекул в элементе объема с заданной ориентацией осей координат относительно данной молекулы, лежащих внутри телесного угла $d\Omega$. Если полное число молекул в объеме v равно N , имеем:

$$\int_v \int_{\Omega} G(\vec{r}, \Omega) d\Omega dv = N - 1. \quad (5,95)$$

Очевидно, что при $r \rightarrow \infty$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G(\vec{r}, \Omega) = \frac{N}{4\pi v} = \frac{N_1}{4\pi}. \quad (5,96)$$

Обозначим

$$G_0(\vec{r}, \Omega) = G(\vec{r}, \Omega) - \frac{N_1}{4\pi}. \quad (5,97)$$

Рассмотрим теперь, несколько изменив изложение А. И. Ансельма, каким образом можно учесть взаимосвязь флуктуаций анизотропии. Отказавшись от положения (5,94), мы получим (ср. стр. 217):

$$\begin{aligned} & \overline{\left(\sum_{k=y,z} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a_{ik}^{(n)} E_k^0 \right)^2} = \frac{J^0}{2} \cdot \sum_{k=y,z} \left(\sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a_{ik}^{(n)} \right)^2 = \\ & = \frac{J^0}{2} \left\{ \bar{N} \sum_{k=y,z} \overline{(\Delta a_{ik}^{(n)})^2} + \sum_{k=y,z} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \sum_{n'=1}^{\bar{N}} \overline{\Delta a_{ik}^{(n)} \Delta a_{ik}^{(n')}} \right\}. \end{aligned}$$

¹ Ср. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. АН, 1945, стр. 287.

² А. И. Ансельм. ЖЭТФ 17, 489, 1947.

Вспользуемся для вычисления второго члена этого выражения функцией корреляции G , характеризующей вероятность заданной взаимной ориентации молекул.

Без ограничения общности вывода, положим для простоты, что молекулы обладают аксиальной симметрией

$$a_x = a_1, \quad a_z = a_y = a_2.$$

При вычислении J'_z имеем:

$$J'_z \sim \frac{J^0}{2} \sum_{k=y, z} \overline{\left(\sum_{n=1}^{\bar{N}} \Delta a_{zk}^{(n)} \right)^2},$$

где

$$\Delta a_{zy} = \sum_{\sigma} a_{\sigma} (\sigma z) (\sigma y) = (a_1 - a_2) (\zeta z) (\zeta y)$$

$$\Delta a_{zz} = \sum_{\sigma} a_{\sigma} (\sigma z)^2 - a = (a_1 - a_2) \left((\zeta z)^2 - \frac{1}{3} \right),$$

откуда

$$\begin{aligned} J'_z &\sim \frac{J^0}{2} (a_1 - a_2)^2 \left\{ \bar{N} \left[\overline{(\zeta z)^2 (\zeta y)^2} + \overline{(\zeta z)^4} - \frac{2}{3} \overline{(\zeta z)^2} + \frac{1}{9} \right] + \right. \\ &+ \sum_n \sum_{n'} \left[\overline{(\zeta_n z) (\zeta_n y) (\zeta_{n'} z) (\zeta_{n'} y)} + \overline{(\zeta_n z)^2 (\zeta_{n'} z)^2} - \right. \\ &\left. \left. - \frac{1}{3} \overline{(\zeta_n z)^2} - \frac{1}{3} \overline{(\zeta_{n'} z)^2} + \frac{1}{9} \right] \right\} = \\ &= \frac{J^0}{2} (a_1 - a_2)^2 \left\{ \bar{N} \frac{7}{45} + \sum_{n'=1}^{\bar{N}} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \left[\overline{(\zeta_n z) (\zeta_n y) (\zeta_{n'} z) (\zeta_{n'} y)} + \right. \right. \\ &\left. \left. + \overline{(\zeta_n z)^2 (\zeta_{n'} z)^2} \right] - \frac{\bar{N}(\bar{N}-1)}{9} \right\}. \quad (5,98) \end{aligned}$$

В отсутствии взаимной корреляции двойная сумма равна $\frac{\bar{N}(\bar{N}-1)}{9}$

и

$$J'_z \sim \frac{J^0}{2} \frac{7}{45} \bar{N} (a_1 - a_2)^2.$$

Для вычисления двойной суммы с учетом корреляции удобнее всего рассматривать систему координат $\sigma_n: \xi_n, \eta_n, \zeta_n$, как связанную с коррелирующей молекулой, и $\sigma_{n'}: \xi_{n'}, \eta_{n'}, \zeta_{n'}$, как связанную с коррелируемой молекулой. Выражая (σ_n, z) и т. д. через (σ_n, σ_n) и (σ_n, x) , (σ_n, y) , (σ_n, z) , мы можем отдельно усреднять произведения направ-

ляющих косинусов коррелирующей молекулы относительно неподвижной системы координат. Тогда, так как

$$(\sigma_n, i) = \sum_n (\tau_n, \tau_n) (i\sigma_n),$$

$$\begin{aligned} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \overline{(\zeta_n z)^2 (\zeta_{n'} z)^2} &= \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \left\{ \overline{(\zeta_n \xi_n)^2 (z \xi_n)^2 (z \zeta_n)^2} + \right. \\ &+ \overline{(\zeta_n \eta_n)^2 (z \eta_n)^2 (z \zeta_n)^2} + \overline{(\zeta_n \zeta_n)^2 (z \zeta_n)^4} + \\ &\left. + 2 \overline{(\zeta_n \xi_n) (\zeta_n \eta_n)} \overline{(z \xi_n) (z \eta_n) (z \zeta_n)^2} + \dots \right\}, \end{aligned}$$

где черта со знаком G означает независимое усреднение с коррелирующей функцией G , а простая черта — изотропное усреднение. Имеем, в силу (1,43),

$$\begin{aligned} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \overline{(\zeta_n z)^2 (\zeta_{n'} z)^2} &= \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \left\{ \overline{(\zeta_n \xi_n)^2} \frac{1}{15} + \overline{(\zeta_n \eta_n)^2} \frac{1}{15} + \right. \\ &+ \left. \overline{(\zeta_n \zeta_n)^2} \frac{1}{15} \right\} = \frac{1}{15} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} (1 + 2 \cos^2 \vartheta_{nn'}) = \\ &= \frac{\bar{N}-1}{15} + \frac{2}{15} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \cos^2 \vartheta_{nn'}, \quad (5,99) \end{aligned}$$

где $\cos \vartheta_{nn'} = (\zeta_n \zeta_{n'})$ и, согласно определению G (5,93),

$$\begin{aligned} \frac{2}{15} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \overline{\cos^2 \vartheta_{nn'}} \overline{G} &= \frac{2}{15} \int \int G \cos^2 \vartheta \, d\Omega \, dV = \frac{2}{45} (\bar{N}-1) + \\ &+ \frac{2}{15} \int \int G_0 \cos^2 \vartheta \, d\Omega \, dV. \quad (5,100) \end{aligned}$$

И, обозначив

$$L = \int \int G_0 \cos^2 \vartheta \, d\Omega \, dV, \quad (5,101)$$

получаем:

$$\sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \overline{(\zeta_n z)^2 (\zeta_{n'} z)^2} = \frac{\bar{N}-1}{9} + \frac{2}{15} L.$$

Следовательно,

$$\sum_{n=1}^{\bar{N}} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \overline{(\zeta_n z)^2 (\zeta_{n'} z)^2} = \frac{\bar{N}(\bar{N}-1)}{9} + \frac{2}{15} \bar{N}L. \quad (5,102)$$

Аналогичным образом,

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=1}^{\bar{N}} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \overline{(\xi_n, z) (\xi_n, y) (\xi_{n'}, z) (\xi_{n'}, y)} &= \\
 &= \sum_{n=1}^{\bar{N}} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \left\{ \overline{(\xi_n, \xi_n)^{2G} (z \xi_n) (y \xi_n) (z \xi_{n'}) (y \xi_{n'})} + \right. \\
 &+ \overline{(\xi_n, \eta_n)^{2G} (z \eta_n) (y \eta_n) (z \xi_n) (y \xi_n)} + \overline{(\xi_n, \xi_n)^{2G} (z \xi_n)^2 (y \xi_n)^2} + \\
 &+ \overline{(\xi_n, \xi_n) (\xi_n, \eta_n)^G (z \xi_n) (y \eta_n) (z \xi_n) (y \xi_n)} + \dots \left. \right\} = \\
 &= \sum_{n=1}^{\bar{N}} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} \left\{ \overline{(\xi_n, \xi_n)^{2G}} \cdot -\frac{1}{30} + \overline{(\xi_n, \eta_n)^{2G}} \cdot -\frac{1}{30} + \right. \\
 &+ \overline{(\xi_n, \xi_n)^{2G}} \frac{1}{15} \left. \right\} = \frac{1}{30} \sum_{n=1}^{\bar{N}} \sum_{n'=1}^{\bar{N}'} (-1 + 3 \overline{\cos^2 \vartheta_{nn'}}) = \\
 &= \sum_{n=1}^{\bar{N}} \left\{ -\frac{\bar{N}-1}{30} + \frac{\bar{N}-1}{30} + \frac{1}{10} \int \int G_0 \cos^2 \vartheta d\Omega dV \right\} = \\
 &= \frac{1}{10} \bar{N}L. \quad (5,103)
 \end{aligned}$$

Окончательно имеем:

$$J_z \sim \frac{J_0}{2} (a_1 - a_2)^2 \frac{7}{45} \bar{N} \left(1 + \frac{3}{2} L\right). \quad (5,104)$$

Аналогичный расчет J'_x приводит к выражению

$$J'_x \sim \frac{J_0}{2} (a_1 - a_2)^2 \frac{6}{45} \bar{N} \left(1 + \frac{3}{2} L\right). \quad (5,104a)$$

Мы вычислили интенсивность света, рассеянного на флуктуациях анизотропии. Интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности, согласно (5,89), равна

$$J_z \sim \frac{J_0}{2} (a_1 + 2a_2)^2 \frac{5}{45} \bar{N} \gamma, \quad J_x = 0. \quad (5,105)$$

Степень деполаризации

$$\Delta_x = \frac{J_x + J'_x}{J_z + J'_z} = \frac{6(a_1 - a_2)^2 \left(1 + \frac{3}{2} L\right)}{5\gamma(a_1 + 2a_2)^2 + 7(a_1 - a_2)^2 \left(1 + \frac{3}{2} L\right)}. \quad (5,106)$$

И вообще

$$\Delta_{\text{ж}} = \frac{6g^2 \left(1 + \frac{3}{2}L\right)}{5b^2\gamma + 7g^2 \left(1 + \frac{3}{2}L\right)} = \frac{6g_0^2 \left(1 + \frac{3}{2}L\right)}{10\gamma + 7g_0^2 \left(1 + \frac{3}{2}L\right)}, \quad (5,106a)$$

откуда

$$\Delta_{\text{ж}} = \frac{6\Delta \left(1 + \frac{3}{2}L\right)}{6\gamma + 7\Delta \left(1 + \frac{3}{2}L - \gamma\right)} \quad (5,106б)$$

и

$$L = \frac{4(\gamma\Delta_{\text{ж}} - \Delta) + \frac{14}{3}\Delta\Delta_{\text{ж}}(1 - \gamma)}{6\Delta - 7\Delta\Delta_{\text{ж}}} \approx \frac{-4 + \frac{14}{3}\Delta_{\text{ж}}}{6 - 7\Delta_{\text{ж}}}$$

Взаимная корреляция приводит к увеличению и числителя и знаменателя на величину одного и того же порядка. Для вычисления интеграла L необходимо иметь представление относительно конкретного вида сил межмолекулярного взаимодействия. А. И. Ансельм отказывается от этого пути и находит L непосредственно из экспериментальных данных. Теория явления Керра в жидкостях, построенная на тех же предположениях, приводит

к выражению постоянной Керра, также содержащему фактор $\frac{3}{2}L$ (см. ниже). Определение L из $\Delta_{\text{ж}}$ и постоянной Керра для одного и того же вещества дает близкие значения. Этим, до известной степени, подтверждается теория Ансельма, к которой мы еще вернемся. Мы видим, что, согласно этой теории, эллипсоид поляризуемости молекулы в жидкости неизменен (на что указывает и практическая независимость молекулярной рефракции вещества от его агрегатного состояния), неизменна и анизотропия молекулы, но вследствие корреляции ориентаций меняются величины, зависящие от анизотропии поляризуемости — Δ и постоянная Керра.

Изложенные соображения показывают, что на основании измерений степени деполаризации релейского рассеяния в жидкости нельзя сделать непосредственных выводов о строении молекул. В лучшем случае удастся качественно охарактеризовать анизотропную поляризуемость молекул. Так например, И. Л. Фабелинский¹ установил, что $\Delta_{\text{ж}}$ жидких насыщенных углеводородов убывает с увеличением их разветвленности. Для n -октана $\Delta_{\text{ж}} = 0,088$, для 4-метилгексана $\Delta_{\text{ж}} = 0,075$, для 2,2,4-триметилпентана $\Delta_{\text{ж}} = 0,055$. В то

¹ И. Л. Фабелинский. ЖЭТФ 16, 728 (1946).

же время $\Delta_{\text{ж}}$ растет с увеличением длины цепочек: для н-пентана, н-гексана, н-гептана и н-октана $\Delta_{\text{ж}} \cdot 100$ равно, соответственно, 7,3, 8,0, 8,7 и 8,8.

Эти результаты находятся в соответствии со структурой указанных молекул.

Небезинтересно отметить, что Раман и Кришнан¹ теоретически рассчитали $\Delta_{\text{ж}} \cdot 100$ этих углеводородов и получили 7,5, 8,3, 8,7 и 10,5. Эти авторы учитывали отклонение внутреннего поля в жидкости от лорентцова, рассматривая вместо сферической полости для молекулы (см стр. 38) эллипсоидальную. При этом $\Delta_{\text{ж}}$ определяется соотношением между главными эффективными поляризуемостями, равными

$$a_{\xi}^{\circ} = a_{\xi} \left(1 + L_{\xi} \frac{n^2 - 1}{4\pi} \right)$$

и т. д., где

$$L_{\sigma} = 2\pi r_{\xi} r_{\eta} r_{\zeta} \int_0^{\infty} \frac{dx}{(r_{\sigma}^2 + x) \sqrt{(r_{\xi}^2 + x)(r_{\eta}^2 + x)(r_{\zeta}^2 + x)}}; \quad \sigma = \xi, \eta, \zeta.$$

r_{σ} — представляют размеры молекулы и берутся, как полуоси полости. Несмотря на указанное совпадение, теория Рамана и Кришнана неудовлетворительна и была подвергнута справедливой критике А. И. Ансельмом в цитированной работе. Мы еще вернемся к этим вопросам.

Необходимо подчеркнуть, что расчет степени деполаризации является более простой задачей, чем расчет абсолютной интенсивности рассеяния света в жидкости. Проведем этот расчет аналогично расчету для газа, т. е. складывая интенсивности света, рассеянного на флуктуациях плотности и флуктуациях анизотропии.

Мы получим для интенсивности света, рассеянного вдоль y при естественном свете, падающем вдоль x , комбинируя (5,84в) и (5,89), (5,90),

$$J = \frac{1}{2} J_0 \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} (n^2 - 1)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\gamma V}{N_1} \frac{6 + 6\Delta_{\text{ж}}}{6 - 7\Delta_{\text{ж}}}, \quad (5,107)$$

то есть формулу Эйнштейна — Ганса.

¹ Раман а. Кришнан. Phil. Mag. 5, 498 (1928).

Комбинируя (5,84 г) и (5,89 а), (5,90), получим

$$J = \frac{1}{2} J^0 \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} (n^2 - 1)^2 \frac{\gamma V}{N_1} \frac{6 + 6\Delta_{\text{ж}}}{6 - 7\Delta_{\text{ж}}}, \quad (5,108)$$

то есть формулу Рокара, которая, как мы видели, более обоснована.¹

Комбинируя (5,84 г) и (5,89), (5,90),

$$J = \frac{1}{2} J^0 \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} (n^2 - 1)^2 \frac{\gamma V}{N_1} \left\{ 1 + \frac{13\Delta_{\text{ж}}}{6 - 7\Delta_{\text{ж}}} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \right\}. \quad (5,108 \text{ а})$$

Здесь $\Delta_{\text{ж}}$ попрежнему выражается (5,91 а). Если принять для $\Delta_{\text{ж}}$ (5,91 б), формула (5,108 а) совпадает с (5,108). Комбинируя (5,84 в) и (5,89 а), (5,90), получим

$$J = \frac{1}{2} J^0 \frac{\omega^4}{(4\pi R c^2)^2} (n^2 - 1)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\gamma V}{N_1} \left\{ 1 + \frac{13\Delta_{\text{ж}}}{6 - 7\Delta_{\text{ж}}} \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 \right\} \quad (5,107 \text{ а})$$

— формулу Раманатана.

Если принять для $\Delta_{\text{ж}}$ (5,91 в), формула (5,107 а) совпадает с (5,107).

Интенсивность рассеяния жидкостями значительно больше, чем интенсивность рассеяния газами. Однако различие не столь велико, как этого можно было бы ожидать на основании разницы в плотности. Согласно грубой оценке, интенсивность рассеяния должна быть пропорциональна N_1 —числу молекул в единице объема. Соответственно, J для жидкостей должно быть в $\sim 10^3$ раз больше, чем для газов. В действительности интенсивности разнятся примерно в 50 раз. Это объясняется меньшими флуктуациями в жидкости, чем в газе—сжимаемость жидкости всегда много меньше единицы. Жидкость более близка к непрерывной среде, чем газ, и интенсивность рассеяния поэтому больше ослабляется интерференцией. Из этих же соображений очевидно, что интенсивность рассеяния кристаллами должна быть особенно малой (см. также табл. 38 на стр. 287).

¹ Аналогичная формула, предложенная В. Книгом (Proc. roy. Soc. 104, 333 (1923); Nature 111, 667 (1923)) содержит адиабатическую, а не изотермическую сжимаемость, что, очевидно, ошибочно.

Несмотря на близость значений сжимаемости и плотности у многих жидкостей, интенсивности рассеяния в них сильно разнятся. Так, если принять интенсивность рассеяния в бензоле за 1, имеем в толуоле 1,14, ксилоле 1,26, хлорбензоле 1,46, в этиловом спирте 0,2 и в воде всего лишь 0,068. Это объясняется в значительной мере различием в рассеянии на флюктуациях анизотропии — поправка на степень деполаризации играет весьма важную роль в случае жидкости, в отличие от газа, так как $\Delta_{\text{ж}} \gg \Delta$.

Вследствие того, что γ в жидкостях линейно зависит от температуры, интенсивность рассеяния особенно сильно возрастает с ростом T . Так, считая интенсивность рассеянного света при 30°C за 1, получаем из опыта при 180°C для изопентана 87,80, для пентана 60,00 и для этилового эфира 19,80. Расчет дает соответственно 90,7, 62,10 и 22,50. Величины $\Delta_{\text{ж}}$, как мы видели, убывают с ростом температуры.

Приведем в заключение некоторые численные данные, по относительным интенсивностям рассеяния в жидкости (табл. 36 а).¹

Все значения отнесены к интенсивности рассеяния в бензоле, принятой за 3,20.

Мы видим, что все три формулы (5,107), (5,108), (5,108а) в общем расходятся с опытом.

Сопоставим значения числа Авогадро N_A , найденные из интенсивности рассеяния в жидкости при помощи формул (5,107), (5,108), (5,108а):

$$N_A \cdot 10^{-28}$$

Вещество	(5,107)	(5,108)	(5,108а)
H ₂ O	10,3	6,4	7,1
(C ₂ H ₅) ₂ O	6,8	4,2	4,6
C ₆ H ₆	9,6	4,6	7,8

¹ Расчеты по формуле (5,108а) см. Bhagavantam. Scattering of light and the Raman Effect (1940) стр. 71. Остальные — пересчитаны нами, исходя из данных, приведенных этим автором.

Таблица 36а

Вещество	n	$\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)$	$\Delta_{\Sigma} \cdot 100$	$\frac{6 + 6\Delta_{\Sigma}}{6 - 7\Delta_{\Sigma}}$	$J_{\text{побл.}}$	$J_{(\xi, 100\alpha)}$	$J_{(\xi, 107)}$	$J_{(\xi, 108)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
H ₂ O	1,333	1,57	8,8	1,215	0,17	0,17	0,20	0,25
CS ₂	1,656	2,50	62,0	5,85	13,0	18,4	16,7	13,4
CCl ₄	1,468	1,92	6,0	1,14	1,02	0,93	1,33	1,38
CHCl ₃	1,453	1,88	24,2	1,73	1,26	1,52	1,72	1,83
CH ₃ OH	1,334	1,58	4,9	1,11	0,46	0,43	0,53	0,67
C ₂ H ₅ OH	1,367	1,66	5,6	1,13	0,55	0,53	0,67	0,81
C ₃ H ₇ OH	1,390	1,71	5,8	1,13	0,57	0,55	0,72	0,84
C ₄ H ₉ OH	1,390	1,71	7,5	1,17	0,60	0,47	0,60	0,70
C ₅ H ₁₁ OH	1,397	1,74	8,0	1,19	0,74	0,53	0,68	0,78
(CH ₃) ₂ CO	1,369	1,67	25,0	1,76	0,81	0,97	1,01	1,21
(C ₂ H ₅) ₂ O	1,352	1,63	8,0	1,19	1,00	0,92	1,12	1,37
C ₆ H ₁₄	1,372	1,67	9,95	1,24	1,00	0,84	1,02	1,22
C ₇ H ₁₆	1,391	1,71	10,0	1,24	1,00	0,78	0,97	1,13
C ₈ H ₈	1,495	2,00	42,0	2,83	(3,15)	(3,20)	(3,20)	(3,20)
C ₆ H ₅ Cl	1,514	2,04	60,0	5,33	4,63	5,97	5,46	5,36
C ₆ H ₅ NH ₂	1,604	2,32	60,0	5,33	3,18	5,75	5,83	5,02
C ₆ H ₅ NO ₂	1,572	2,21	68,2	8,19	10,88	9,34	8,26	7,48
C ₆ H ₅ CH ₃	1,509	2,02	48,0	3,37	3,53	4,39	4,25	4,21

Очевидно, что учет корреляции ориентаций по Ансельму должен несколько уменьшить вычисляемые абсолютные интенсивности и, следовательно, число Авогадро. Это уменьшение должно быть особенно существенным для анизотропных веществ, в частности для бензола.

Таким образом, ни одна из формул, выражающих интенсивность рассеяния света в жидкости, не дает вполне удовлетворительных результатов. Это, повидимому, объясняется непригодностью для проводимого рассмотрения формулы Лоренца—Лоренца. Не следует удивляться тому, что будучи хорошо применимой для характеристики преломления света (молекулярная рефракция), эта формула не приводит к нужным ре-

зультатам при исследовании рассеяния. В последнем случае речь идет о динамике движения молекул — флуктуации плотности распространяются со скоростью звука и статическое соотношение между показателем преломления и плотностью среды может оказаться непригодным. Построение соответствующей теории для жидкости встречается с большими трудностями; можно думать, что теория, имеющая универсальное значение для любых жидкостей, вообще невозможна.

Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский¹ сделали существенный шаг на пути разрешения обсуждаемой проблемы, определив величину

$$\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_T,$$

входящую в уравнение Эйнштейна (5,84), непосредственно из опыта. С этой целью Мотулевич и Фабелинский определяли отношение интенсивностей первого и нулевого дифракционного максимума при дифракции света на ультразвуковых волнах (см. ниже, § 53).

Теория этого явления говорит, что указанное отношение пропорционально величине

$$\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)^2,$$

причем производная $\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}$ взята при постоянном значении энтропии (адиабатическое значение). Но, так как

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_S = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_T + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_\rho \frac{p}{\rho^2 c_v}$$

и порядки величин

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_T \sim 1, \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_\rho \sim 10^{-5} \quad \frac{p}{\rho^2 c_v} \sim 10^{-1},$$

можно приравнять $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_S$ и $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_T$. Значение $\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}$, найденное Мотулевич и Фабелинским для воды, приводит к расчетному значению интенсивности рассеянного света, находящемуся в хорошем согласии с опытом.

¹Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский. Изв. АН СССР сер. физич. 14, 542 (1950).

Необходимо подчеркнуть, что статические значения $\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}$, получаемые обычными методами, не дают хороших результатов. Объяснение этому следует, видимо, искать в том, что ультразвуковые волны (флуктуации плотности распространяются как ультразвук) создают градиенты плотности.

§ 27. Особые случаи молекулярного рассеяния изотропными средами

Особенно интенсивное рассеяние света наблюдается в критической точке газ—жидкость. Вещество при этом рассеивает свет настолько сильно, что представляется опалесцирующим. Для описания этого явления критической опалесценции изложенная теория неприменима. Опыт показывает, что интенсивность света критической опалесценции пропорциональна не λ^{-4} , а λ^{-2} . Формула (5,84) дает для интенсивности рассеяния в критическом состоянии бесконечно большую величину, так как при этом сжимаемость χ бесконечно велика ($(\frac{\partial p}{\partial v})_T = 0$). Такой абсурдный результат объясняется, очевидно, неприменимостью для данного случая изложенного метода расчета флуктуаций плотности в реальном газе или в жидкости. В основе этого метода лежало предположение о независимости флуктуаций плотности в различных рассеивающих элементарных объемах:

$$\overline{\Delta \rho^{(1)} \Delta \rho^{(2)}} = 0. \quad (5,109)$$

Смолуховский¹ пытался истолковать явление критической опалесценции, сохраняя предположение (5,109), но учитывая при разложении ΔS в ряд по Δv (уравнение (5,80)) кубический и последующие члены. Действительно, квадратичный член этого разложения равен в критической точке нулю, в силу $(\frac{\partial p}{\partial v})_T = 0$ (ср. (5,80a)). Однако это не приводит к правильному результату; хотя интенсивность рассеянного света и остается конечной, она получается пропорциональной не V , а $V^{3/2}$, что физически нелепо.

¹ М. Smoluchowsky, цит. соч.

Обоснованная теория критической опалесценции была предложена Орнштейном и Зернике.¹ Эта теория основана на отказе от предположения (5,109), т. е. на учете взаимной корреляции флюктуаций плотности в различных элементарных объемах системы. Эта корреляция — связь между флюктуациями — возникает благодаря действию сил межмолекулярного взаимодействия, в особенности, сил притяжения. Силы притяжения между молекулами действуют на больших расстояниях, чем силы отталкивания, и, очевидно, должны вызывать сгущение вещества во всех элементарных объемах, окружающих выделенный объем с положительной флюктуацией плотности, при условии, что они отстоят от него на расстояния, не превышающие радиуса действия межмолекулярных сил. Порядок величины этого последнего — 10^{-7} см. Однако влияние однажды возникшей в определенном месте флюктуации плотности не ограничивается этими малыми расстояниями, а простирается значительно дальше, так как вторично появившиеся флюктуации, в свою очередь, вызывают сгущения и т. д.

Такое косвенное взаимодействие, конечно, убывает с расстоянием, но распространяется на расстояния значительно большие, чем радиус действия межмолекулярных сил. Особенно значительным должно быть влияние этих взаимодействий в критической точке — благодаря большой величине сжимаемости $-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ уже небольшие силы межмолекулярного взаимодействия могут вызвать значительные изменения плотности.

Статистический метод Больцмана, примененный к проблеме рассеяния света Эйнштейном, непригоден для построения теории критической опалесценции, так как этот метод основан на предположении об аддитивности энтропий в отдельных участках объема, что именно и означает независимость флюктуаций в этих участках. Очевидно, что о такой независимости можно говорить только рассматривая элементы объема, большие по сравнению с размерами флюктуаций плотности. Таким образом, оказывается необходимым при решении

¹ L. Ornstein u. F. Zernicke. Phys. Zs. 19, 134 (1918); 27 761 (1926).

проблемы критической опалесценции исходить из более общего статистического метода Гиббса.¹

Перейдем к расчету. Рассмотрим, вслед за Орнштейном и Зернике, малый, по сравнению с λ^3 , объем v_i рассеивающей среды с центром, расположенным в точке x_i, y_i, z_i . Пусть падающий свет распространяется вдоль оси x , а наблюдение производится вдоль оси y . Тогда волна, рассеиваемая объемом v_i и наблюдаемая в точке с координатами $0, R, 0$, описывается выражением

$$E_{Ri}^s = C_i \cos \omega \left(t - \frac{x_i}{c} - \frac{R - y_i}{c} \right), \quad (5,110)$$

где c — скорость света в среде, а амплитуда C_i имеет, согласно (5,8), вид

$$C_i = \frac{\omega^2}{Rc^2} \frac{\Delta \epsilon_i}{4\pi} v_i E^0 = \frac{\pi \Delta \epsilon_i}{R\lambda^2} v_i E^0. \quad (5,111)$$

Сумма E_{Ri}^s , создаваемых всеми элементарными объемами v_i , на которые разбит общий рассеивающий объем V , равна

$$\begin{aligned} E_R^s &= \sum_i C_i \cos \omega \left(t - \frac{x_i}{c} - \frac{R - y_i}{c} \right) = \\ &= \cos \omega \left(t - \frac{R}{c} \right) \sum_i C_i \cos \frac{\omega}{c} (x_i - y_i) + \\ &+ \sin \omega \left(t - \frac{R}{c} \right) \sum_i C_i \sin \frac{\omega}{c} (x_i - y_i). \end{aligned} \quad (5,112)$$

И, в силу (5,111), получим среднюю интенсивность рассеянного света, при освещении естественным светом,

$$\begin{aligned} J^s &= \overline{(E_R^s)^2} = \frac{\pi^2}{R^2 \lambda^4} J^0 \left\{ \sum_i \overline{(\Delta \epsilon_i)^2} v_i^2 + \right. \\ &\left. + \sum_{i,j}' \overline{\Delta \epsilon_i \Delta \epsilon_j} v_i v_j \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x_i - y_i - x_j + y_j) \right\}. \end{aligned} \quad (5,113)$$

¹ Ср. М. А. Леонтович. Статистическая физика. Гостехиздат (1944), § 34.

Или, считая попережнему

$$\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \Delta \rho,$$

$$\rho = \frac{\pi^2}{k^2 \lambda^4} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \rho^0 \left\{ \sum_i (\Delta \rho_i)^2 v_i^2 + \right. \\ \left. + \sum_{i,j} \sqrt{\Delta \rho_i \Delta \rho_j} v_i v_j \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x_i - v_i - x_j + y_j) \right\}. \quad (5,114)$$

Если принять, как это мы делали раньше, (5,109), то выражение (5,114) перейдет в прежнюю формулу Эйнштейна. Но, в силу сказанного, мы отказываемся от предположения (5,109). Задача, тем самым, сводится к расчету величин $\Delta \rho_i \Delta \rho_j (i \neq j)$, исходящему из изложенных физических представлений. Ограничиваясь случаем изотропных частиц, мы считаем коррелирующие межмолекулярные силы зависящими только от расстояния между отдельными элементарными объемами.

Пусть в некоторой точке внутри сосуда с веществом, принятой нами за начало координат, имеется избыток вещества dm . Вследствие прямого взаимодействия, этот избыток массы вызовет в элементарном объеме, расположенном в точке x, y, z , появление положительной флюктуации плотности

$$\Delta \rho = f(x, y, z) dm, \quad (5,115)$$

$\Delta \rho$ — отклонение от средней плотности. Функция f , характеризующая прямое взаимодействие, отлична от нуля только внутри сферы действия межмолекулярных сил. В свою очередь, все окружение вызывает в начале координат изменение плотности

$$\Delta \rho_0 = \int f(x, y, z) \Delta \rho(x, y, z) dx dy dz. \quad (5,116)$$

Очевидно, что

$$\Delta \rho(x, y, z) dx dy dz$$

есть изменение массы элементарного объема $dx dy dz$.

До сих пор мы не учитывали косвенного взаимодействия. Включим его в рассмотрение следующим образом. Представим флюктуацию плотности в точке x, y, z (в элементарном объеме dV) как

$$\Delta \rho(x, y, z) = g(x, y, z) dm = g(x, y, z) \Delta \rho_0 dV_0. \quad (5,117)$$

Здесь $g(x, y, z)$ — функция корреляции, учитывающая и прямое и косвенное действие сгущения в элементарном объеме dV_0 , помещенном в начале координат. Ясно, что функция g должна выражаться через функцию f . Отсюда следует, что интересующая нас величина среднего произведения флюктуаций равна

$$\overline{\Delta\rho\Delta\rho_0} = g(x, y, z) \overline{(\Delta\rho_0)^2} dV_0. \quad (5,118)$$

И, так как в то же время

$$\Delta\rho = g(x, y, z) \Delta\rho dV, \quad (5,117a)$$

получаем

$$\overline{\Delta\rho\Delta\rho_0} = g(x, y, z) \overline{(\Delta\rho)^2} dV. \quad (5,118a)$$

Сравнение (5,118) и (5,118a) показывает, что $\overline{(\Delta\rho)^2} dV$ должно быть независимым от размеров элементарного объема dV , так что эту величину можно приравнять постоянной, зависящей только от состояния жидкости:

$$\overline{(\Delta\rho)^2} dV = B. \quad (5,119)$$

Таким образом,

$$\overline{\Delta\rho\Delta\rho_0} = Bg(x, y, z). \quad (5,120)$$

Найдем теперь функцию корреляции g , исходя из вида функции f , который мы полагаем известным. Обозначим посредством $x + x'$, $y + y'$, $z + z'$ точку внутри сферы действия, проведенной вокруг x, y, z , и будем считать начало координат с dm , достаточно удаленным от этой точки. В этой точке имеем

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= g(x + x', y + y', z + z') dm = \\ &= dm \left\{ g(x, y, z) + \frac{\partial g}{\partial x} x' + \frac{\partial g}{\partial y} y' + \frac{\partial g}{\partial z} z' + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} x'^2 + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (5,121)$$

Применим к окружению точки x, y, z уравнение (5,116). Имеем:

$$g(x, y, z) dm = \int f(x', y', z') \Delta\rho dx' dy' dz'. \quad (5,122)$$

Подставив (5,121) в (5,122), мы получаем дифференциальное уравнение для $g(x, y, z)$. Если учесть, что f имеет радиальную симметрию — зависит только от расстояния между точками, т. е.

$$\int xf dV = 0; \quad \int x^2 f dV = \frac{1}{3} \int r^2 f dV; \\ r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad (5,123)$$

получаем

$$g(x, y, z) = g(x, y, z) \int f dV + \frac{1}{6} \nabla^2 g \int r^2 f dV + \dots \quad (5,124)$$

Или, обозначив

$$\int f dV = F \quad \text{и} \quad \int r^2 f dV = \eta^2, \\ \nabla^2 g - \frac{6(1-F)}{\eta^2} g = 0. \quad (5,124a)$$

Очевидно, что η имеет смысл радиуса действия межмолекулярных сил. Значение F будет определено ниже.

Функция g должна, таким образом, удовлетворять дифференциальному уравнению (5,124a). Решение (5,124a), исчезающее на бесконечности, имеет вид

$$g = Ar^{-1}e^{-Kr}, \quad (5,125)$$

где

$$K^2 = \frac{6(1-F)}{\eta^2}, \quad A = \frac{3F}{2\pi\eta^2}.$$

η имеет тем большее значение, чем больше радиус действия межмолекулярных, коррелирующих сил. Следовательно, η есть мера расстояния, на которое простирается прямая корреляция. Орнштейн и Зернике ограничиваются случаем

$$\eta \sim \frac{1}{K} \ll \lambda.$$

Подставим полученные результаты в двойную сумму выражения (5,114):

$$\sum' \overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_j} v_i v_j \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x_i - y_i - x_j + y_j). \quad (5,126)$$

Подставляем (5,120)

$$\overline{\Delta\rho_i\Delta\rho_j} = Bg(x_i - x_j, y_i - y_j, z_i - z_j)$$

и, заменяя двойную сумму интегралом по всему рассеивающему объему V , можем представить ее в виде

$$BV \int_0^\infty g(r) dv \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x - y).$$

Здесь предел интегрирования отодвинут в бесконечность, что не меняет результатов. Подставляя (5,125), находим, что двойная сумма (5,126) равна

$$\frac{3BVF}{2\pi\tau^2} \int_0^\infty r^{-1} e^{-Kr} \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x - y) dv = \frac{3BVF}{2\pi\tau^2} \frac{4\pi}{K^2 + \frac{8\pi^2}{\lambda^2}}. \quad (5,127)$$

Для определения F вычислим среднюю квадратичную флуктуацию плотности в объеме V . Имеем

$$\delta_V = \frac{1}{V} \sum_i \Delta\rho_i \Delta v_i \quad (5,128)$$

$$\overline{\delta_V^2} = \frac{1}{V^2} \left\{ \sum_i \overline{(\Delta v_i)^2} (\Delta v_i)^2 + \sum_{i,j}' \overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_j} \Delta v_i \Delta v_j \right\}. \quad (5,129)$$

И, в силу (5,119) и (5,120),

$$\overline{\delta_V^2} = \frac{1}{V^2} \left\{ BV + B \int \int g(r_{ij}) dv_i dv_j \right\}. \quad (5,130)$$

Соотношение (5,130) справедливо для любой формы и размеров V .¹ Перепишем (5,130) в виде

$$\overline{\delta_V^2} = \frac{1}{V^2} \left\{ BV + B \int \int g(x_i - x_j, y_i - y_j, z_i - z_j) dx_i dy_i dz_i dx_j dy_j dz_j \right\}.$$

¹ Ornstein a. Zernicke. Proc. Amsterdam 17, 793 (1914); 18, 1520 (1916); 19, 1321 (1917).

Пусть V — объем куба со стороной l . Обозначив разности $x_i - x_j = x$ и т. д. и интегрируя только по положительным значениям x, y, z , мы интегрируем по положительному октанту куба. Имеем

$$\overline{\delta_V^2} = \frac{1}{V^2} \left\{ BV + \right. \\ \left. + 8B \int_0^l \int_0^l \int_0^l g(x, y, z) dx dy dz \int_{-\infty}^l \int_{-\infty}^l \int_{-\infty}^l dx_i dy_i dz_i \right\}$$

или

$$\overline{\delta_V^2} = \frac{1}{V^2} \left\{ BV + 8B \int_0^l \int_0^l \int_0^l g(x, y, z) \left\{ l^3 - l^2(x+y+z) + \right. \right. \\ \left. \left. + l(xy+yz+zx) - xyz \right\} dx dy dz \right\}$$

и, если l достаточно велико, можем пренебречь всеми членами, кроме содержащего l^3 . Имеем:

$$\overline{\delta_V^2} = \frac{1}{V^2} \left\{ BV + 8BV \int_0^l \int_0^l \int_0^l g(x, y, z) dx dy dz \right\} = \\ = \frac{1}{V^2} \left\{ BV + BV \int_{-l}^l \int_{-l}^l \int_{-l}^l g(x, y, z) dx dy dz \right\}$$

Так как $g(x, y, z)$ достаточно быстро падает с расстоянием, можем раздвинуть пределы в бесконечность. Получаем окончательно:

$$\overline{\delta_V^2} = \frac{1}{V^2} \left\{ BV + BV \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(x, y, z) dx dy dz \right\} = \\ = \frac{B}{V} (1 + O). \quad (5,131)$$

Интеграл G просто выражается через F :

$$G = \frac{F}{1-F}. \quad (5,132)$$

Следовательно,

$$\bar{\delta}_V^2 = \frac{B}{V} \frac{1}{1-F}. \quad (5,133)$$

Но, с другой стороны, согласно (5,83),

$$\bar{\delta}_V^2 = \frac{kT}{V} \bar{\rho}^{-2} x, \quad (5,134)$$

следовательно,

$$\frac{B}{1-F} = kT \bar{\rho}^{-2} x.$$

Величина B не зависит от объема ΔV (ср. (5,119)). Следовательно, соотношение (5,119) универсально справедливо — в том числе и для газа. Имеем для объема газа V :

$$\overline{(\Delta\rho)^2} V = B = \frac{m^2}{V^2} \overline{(\Delta V)^2} V = \frac{m^2 \bar{N}}{V} = m \bar{\rho}, \quad (5,135)$$

где m — масса молекулы, откуда

$$1 - F = \frac{m}{kT \bar{\rho} x} \sim - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \sigma} \right)_T. \quad (5,136)$$

Таким образом, в критической точке $x \rightarrow \infty$, $1 - F \rightarrow 0$ и $F \rightarrow 1$.

Возвращаемся к выражению (5,127). Имеем:

$$\begin{aligned} & \sum_i \overline{(\Delta\rho_i)^2} v_i^2 + \sum_{i,j}' \overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_j} v_i v_j \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x_i - y_i - x_j + y_j) = \\ & = BV + \frac{3BVF}{2\pi\eta^2} \frac{4\pi}{R^2 + \frac{8\pi^2}{\lambda^2}} = BV \frac{6 + \frac{8\pi^2}{\lambda^2} \eta^2}{6(1-F) + \frac{8\pi^2}{\lambda^2} \eta^2}. \end{aligned}$$

И, вследствие малости η^2/λ^2 , можем пренебречь этой величиной в числителе. Получаем:

$$J^s = \frac{\pi^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2}{R^2 \lambda^4} \frac{BV}{1 - F + \frac{4\pi^2}{3} \frac{\eta^2}{\lambda^2}} J^0. \quad (5,137)$$

и, подставляя (5,135) и (5,136), находим:

$$J^s = \frac{\pi^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)^2}{R^2 \lambda^4} \frac{kTV}{-v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \frac{kT}{v} \frac{4\pi^2}{3} \frac{\eta^2}{\lambda^2}} J^0. \quad (5,137a)$$

v — удельный объем вещества в данных условиях.

В области p , v , далекой от критической точки, можем пренебречь величиной порядка $\frac{\eta^2}{\lambda^2}$ в знаменателе. Получаем:

$$J^s \cong \frac{\pi^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)^2}{R^2 \lambda^4} kTV \chi J^0. \quad (5,137b)$$

Это — уже известная нам формула. В критической точке $F = 1$, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ и мы имеем интенсивность критической опалесценции, равную

$$J_{\text{крит}}^s = \frac{3 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)^2 V}{4R^2 \lambda^2 \eta^2} v J^0. \quad (5,138)$$

Мы получили формулу для интенсивности рассеяния естественного света, наблюдаемой под прямым углом к направлению распространения. В соответствии с опытом установлено, что интенсивность критической опалесценции пропорциональна λ^{-2} , а не λ^{-4} . Более общий и строгий вывод соотношений теории критической опалесценции дан в монографии М. А. Леонтовича, цитированной выше. Приведем, наконец, формулу, пригодную для расчета рассеяния в любых условиях под любыми углами. В общем случае получаем:

$$J^s = J^0 \frac{\left(\frac{n^2 - 1}{4\pi N_1}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{VkT}{vR^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta_x}{2}\right)}{-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \frac{4\pi^2}{3} \frac{kT}{v^2} \frac{\eta^2}{\lambda^2} (1 - \cos \theta_x)}. \quad (5,137b)$$

И для критической опалесценции

$$J_{\text{крит}}^s = J^0 \frac{3 (n^2 - 1)^2 V v (1 + \cos^2 \theta_x)}{8 R^2 \eta^2 \lambda^2 (1 - \cos^2 \theta_x)}. \quad (5,138a)$$

Согласно последней формуле, рассеяние происходит несимметрично — рассеяние „вперед“ (малые ϑ_{α}) значительно больше, чем назад. Это — эффект, аналогичный эффекту Ми (см. ниже) и действительно наблюдавшийся.

Рокар подверг теорию Орнштейна и Зернике критике на том основании, что в этой теории межмолекулярные силы предполагаются действующими только на расстояниях, малых по сравнению с λ .¹ Иными словами, сфера действия мала по сравнению с λ^3 . Между тем, в критическом состоянии возможна корреляция флуктуаций плотности и на значительно больших расстояниях. Однако Плачек² показал несостоятельность аргументации Рокара и ошибочность истолкования им опытных данных и доказал возможность обобщения теории Орнштейна и Зернике, с сохранением ее основных черт на случаи, в которых непосредственная корреляция между флуктуациями простирается на расстояние, соизмеримое с размерами сосуда. Подробности читатель найдет в оригинальных работах.

Позднее А. С. Давыдов³ детализировал теорию Орнштейна и Зернике, дав ей молекулярное истолкование. В изложенной теории константы η и F , связанные с силами межмолекулярного взаимодействия, вводятся феноменологически. А. С. Давыдов находит их явное выражение через молекулярные константы (через постоянные Ван-дер-Ваальса), рассматривая рассеяние от отдельных молекул, а не от флуктуаций. А. С. Давыдов находит порядок величины η для обычных состояний жидкости равным 10^{-7} , в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

В. В. Владимирский вывел уравнение Орнштейна и Зернике (5,137а), учитывая взаимодействие флуктуаций при помощи феноменологической теории, основанной на применении обобщенных термодинамических функций.⁴ В этой работе В. В. Владимирскому удалось связать теорию рассеяния — критической опалесценции — с акустическими свойствами среды, поскольку скорость звуковых волн также

¹ См. J. Cabannes. La diffusion moléculaire de la lumière (1929).

² G. Placzek. Phys. Zs. 31, 1052 (1930).

³ А. С. Давыдов. ЖЭТФ 10, 263 (1940).

⁴ В. В. Владимирский. ЖЭТФ 9, 1226 (1939).

зависит от межмолекулярного взаимодействия. Одновременно, полученные соотношения позволяют сделать существенные выводы о структуре релеевской линии при ее спектроскопическом исследовании (ср. § 34). Имеющиеся экспериментальные данные не дают пока возможности проверить результаты Владимирского.

Необходимо подчеркнуть, что в изложенных работах не учитываются флюктуации константы внутреннего поля, действующего на молекулу: эта константа всюду приравняется лорентцовой $\frac{\epsilon + 2}{3}$. Между тем, как показал Плачек,¹ флюктуации этой величины могут быть существенными и могут обладать частотой, соизмеримой с частотой колебаний поля световой волны. Плачек высказывает предположение, что непрерывный спектр комбинационного рассеяния (см. § 35), наблюдаемый у ряда жидкостей, связан именно с этим быстропеременным молекулярным полем. Особенно значительно рассеяние на таких флюктуациях в критической точке. До сего времени эти вопросы очень мало исследованы, равно как и вопросы, связанные с рассеянием в критической точке на флюктуациях анизотропии.

Мы уже упоминали в § 23 о рассеянии поверхностными неоднородностями. Такое рассеяние особенно значительно на поверхности соприкосновения двух жидкостей, обладающих критической температурой смешения. Рассеяние вблизи этой температуры до некоторой степени напоминает своими свойствами критическую опалесценцию. Эти явления были изучены теоретически и экспериментально в одной из классических работ Л. И. Мандельштама.² В этой работе метод термодинамического учета флюктуаций и разложения их в ряд Фурье, предложенный А. Эйнштейном, применяется к поверхности жидкости, которая, флюктуируя, становится шероховатой — отклоняется от плоскости. Наряду со светом, отраженным по законам геометрической оптики, шероховатая поверхность дает диффузное рассеяние, тем более интенсивное, чем больше ее шероховатость. Средние квадратичные

¹ Цит. соч.

² Л. И. Мандельштам. *Ann. d. Phys.* 41, 609 (1913). Собр. трудов 1, 246.

флюктуации поверхности — шероховатости — связаны со значениями абсолютной температуры T , капиллярной постоянной K и ускорением силы тяжести g : они тем больше, чем больше T и чем меньше K и g .

Расчет интенсивности рассеянного света в этом случае приводит к формуле

$$J^0 = \frac{4RT \cos \theta d\omega}{\lambda^2 N_A \left\{ K\pi^2 (\sin^2 \theta - 2 \sin \theta \sin \theta \cos \varphi + \sin^2 \theta_1) + \frac{g\rho\lambda^2}{4} \right\}} \times \\ \times \Phi^2(\theta_1, \theta, \varphi) J^0, \quad (5,139)$$

представляющей интенсивность света диффузно отраженного поверхностью жидкости в малом телесном угле $d\omega$. Функция Φ строго определена вблизи плоскости падения, когда $\varphi \cong 0$. В этом случае

$$J^0 = \frac{4RT \cos \theta d\omega}{\lambda^2 N_A \left\{ K\pi^2 (\sin \theta - \sin \theta_1)^2 + \frac{g\rho\lambda^2}{4} \right\}} \times \\ \times \left(\frac{\pi \cos \theta_1 \sin (\psi_1 - \theta_1)}{\sin \psi_1 \cos \theta + \sin \theta_1 \cos \psi} \right)^2 J^0. \quad (5,140)$$

Здесь θ_1 — угол падения, ψ_1 — соответствующий ему угол преломления, θ — угол, под которым производится наблюдение, ψ — соответствующий угол преломления. Смысл остальных обозначений указан выше.

Л. И. Мандельштам провел и соответствующее экспериментальное исследование, в котором подтвердилась правильность вышеуказанных положений. Он наблюдал рассеяние поверхностью раздела двух жидкостей: метилового спирта и сероуглерода. Эти жидкости смешиваются во всех отношениях при T выше $40,5^\circ\text{C}$ — ниже этой температуры смесь разделяется на два слоя. При 35°C , например, верхний слой содержит $63,86\%$ CS_2 и $36,14\%$ CH_3OH , а нижний $93,28\%$ CS_2 и $6,72\%$ CH_3OH . Поверхность раздела дает заметное диффузное рассеяние с интенсивностью, угловая зависимость которой хорошо передается соотношением (5,140). Интенсивность рассеяния возрастает с повышением T — разница между интенсивностью рассеяния и интенсивностью регулярно отраженного света убывает, и при приближении к критической

температуре смешения оба излучения переходят друг в друга. Л. И. Мандельштам не наблюдал каких-либо специфических поляризационных свойств этого рассеяния. Результаты, полученные Л. И. Мандельштамом, полностью характеризуют явления, наблюдаемые в плоскости падения. Много лет спустя А. А. Андронов и М. А. Леонтович¹ продолжили эту работу и вывели формулы для наиболее общего случая любых азимутов рассеяния и любых показателей преломления жидкости. Ф. С. Барышанская экспериментально проверила зависимость интенсивности от λ .²

Свойства рассеивающей свет среды проявляются и в отражении света такой средой. Мы ограничимся здесь лишь некоторыми ссылками на соответствующие работы. В. А. Амбарцумян,³ строго рассмотрев задачу о диффузном отражении света мутной средой и учитывая многократные рассеяния, вывел общие закономерности, которым удовлетворяет функция, описывающая свойства отраженного света при различных индикатрисах рассеяния. Н. А. Умов⁴ показал, что при отражении поляризованного света от матовой окрашенной поверхности имеет место селективная деполяризация. А. С. Топорец,⁵ исследовавший это явление, установил наличие полного параллелизма между ослаблением света при отражении и степенью его поляризации. Эффект Умова удается объяснить, разлагая отраженный световой поток на две компоненты — внешнюю — поток, отраженный от передней поверхности тела, и внутреннюю — свет, вышедший из отражающего слоя. Деполяризованной оказывается внутренняя компонента. Степень деполяризации дает, тем самым, относительную интенсивность внутренней компоненты и может служить мерой ослабления света при отражении.

§ 28. Рассеяние на крупных неоднородностях

В § 23 мы указывали, что особенно большую интенсивность рассеянного света дают мутные среды, содержащие частицы с показателем преломления, отличающимся от показателя преломления окружающей среды. Газ или жидкость, содержащие такие частицы, уже не являются оптически пустыми. Световая волна претерпевает диффракцию на поверхности частиц, вследствие чего и возникает рассеяние.

¹ А. Андронов и М. Леонтович. *Zs. Phys.* 38, 485 (1926).

² Ф. С. Барышанская. *ЖЭТФ* 7, 51 (1937).

³ В. А. Амбарцумян. *Астроном. Журн.* 19 № 5 (1942) *ЖЭТФ* 13, 323 (1943).

⁴ Н. А. Умов. *Phys. Zs.* 6, 674 (1905); 13, 962 (1912).

⁵ А. С. Топорец. *ЖЭТФ* 20, 390 (1950).

Рассмотрим рассеяние на сферических, диэлектрических частицах радиуса r , много меньшего длины волны света. Пусть среда характеризуется диэлектрической постоянной

$$\epsilon_0 = n_0^2,$$

а частица — диэлектрической постоянной

$$\epsilon = n^2.$$

Поле световых волн, дифрагируемых частицами, представится наложением ряда парциальных волн различных порядков дифракции.¹ Если частицы настолько малы по сравнению с λ , что членами порядка $\frac{r}{\lambda}$ можно пренебречь, то существенную роль будут играть только парциальные волны первого порядка. Можно показать, что эти волны аналогичны волнам, испускаемым колеблющимися электрическими диполями. Таким образом, и в этом случае, поскольку мы ограничиваемся малыми частицами, задача сводится к вычислению индуцированного дипольного момента частицы (его второй производной по времени). Как доказывается в электростатике, поле внутри сферической частицы с диэлектрической постоянной ϵ , погруженной в среду с диэлектрической постоянной ϵ_0 , равно

$$\vec{F} = \frac{3}{\frac{\epsilon}{\epsilon_0} + 2} \vec{E} = \frac{3\epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \vec{E}. \quad (5,141)$$

Индукцированный дипольный момент единицы объема шарика

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{4\pi} \vec{F}. \quad (5,142)$$

К аналогичному выражению мы приходим при вычислении поляризации вещества, растворенного в растворителе с диэлектрической постоянной ϵ_0 .

Растворитель имеет поляризацию

$$\vec{P}_0 = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \vec{F}.$$

¹ Ср. М. Борн. Оптика, § 70, 71, 81.

Поляризация раствора, содержащего N_1 частиц растворенного вещества в 1 см^3 и имеющего диэлектрическую постоянную ϵ , равна

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{F} = \frac{\epsilon_0 - 1}{4\pi} \vec{F} + N_1 \vec{p},$$

где \vec{p} — дипольный момент, индуцированный в каждой частице растворенного вещества. Следовательно,

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{4\pi} \vec{F} = N_1 \vec{p} = \vec{P}'$$

есть поляризация растворенного вещества.

Вернемся к нашим сферическим частицам.

Дипольный момент шарика

$$\vec{p} = \vec{P} \frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \epsilon_0 r^3 \vec{E}. \quad (5,143)$$

Если шарик находится в вакууме, $\epsilon_0 = 1$ и

$$\vec{p} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} r^3 \vec{E} \quad (5,144)$$

и для проводящего шарика, считая $\epsilon = \infty$, находим:

$$\vec{p} = r^3 \vec{E}, \quad (5,145)$$

т. е. поляризуемость проводящего шарика равна кубу его радиуса (ср. стр. 43).

Расчет интенсивности света, рассеянного N таких шаров, приводит к формуле

$$J_0' = \frac{9\pi^2 (1 + \cos^2 \theta_r)}{R^2 \lambda^4} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \right)^2 \frac{\epsilon_0^2}{\epsilon^2} N v^2 J_0, \quad (5,146)$$

где v — объем шарика, равный $\frac{4}{3} \pi r^3$.

Именно такими соображениями руководствовался Релей, когда выводил свою формулу для рассеяния в газе.

Мы видим, что при постоянной весовой концентрации раствора, т. е. когда

$$Nv = \text{const},$$

интенсивность рассеянного света пропорциональна объему частицы v . Свет, рассеянный сферическими частицами, линейно поляризован. Ганс¹ развил теорию для более общего случая эллипсоидальных частиц (размеры которых поперек много меньше λ). В этом случае рассеянный свет частично деполяризован. Внутреннее поле в частице зависит в этом случае от ориентации частицы во внешнем поле. Частица обладает анизотропией эффективной поляризуемости, выражаемой формулами:

$$\left. \begin{aligned} p_{\xi} &= \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{3 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \frac{3}{4\pi} L_1} \cdot \frac{3}{4\pi} v E_{\xi} = a_1 E_{\xi} \\ p_{\eta} &= \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{3 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \frac{3}{4\pi} L_2} \cdot \frac{3}{4\pi} v E_{\eta} = a_2 E_{\eta} \\ p_{\zeta} &= \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{3 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \frac{3}{4\pi} L_3} \cdot \frac{3}{4\pi} v E_{\zeta} = a_3 E_{\zeta} \end{aligned} \right\} \quad (5,147)$$

Величины L_1 , L_2 , L_3 зависят только от соотношения главных осей эллипсоида и удовлетворяют условию

$$L_1 + L_2 + L_3 = 4\pi. \quad (5,148)$$

Если частицы шарообразны, $L_1 = L_2 = L_3 = \frac{4\pi}{3}$ и мы получаем прежние соотношения. Если частицы имеют вид палочек, то

$$L_1 = 4\pi; \quad L_2 = L_3 = 0,$$

и если диска

$$L_1 = 0; \quad L_2 = L_3 = 2\pi.$$

Так как окончательные выражения для степени деполяризации определяются величинами L_1 , L_2 и L_3 (в общем, сходно с изложенной выше связью степени деполяризации молекулярного рассеяния с главными значениями эллипсоида поляризуемости), можно по значению степени деполяризации судить о форме частицы. С другой стороны, соотношением между

¹ G a n s. *Ann. Phys.* **37**, 881 (1912); **47**, 270 (1915); **62**, 331 (1920)

главными осями эллипсоида определяются ориентация частиц в потоке и связанное с этим двойное лучепреломление (явление Максвелла, гл. 9).

Все три главных значения эллипсоида могут быть определены сопоставлением результатов исследования этих двух явлений подобно тому, как главные значения эллипсоида поляризуемости молекулы могут быть определены сопоставлением степени деполяризации молекулярного рассеяния и постоянной явления Керра.

Укажем на весьма интересное в принципиальном отношении применение рассеяния света на непроводящих частицах — фильтры Христиансена. Представим себе взвесь мелких прозрачных частичек в некоторой жидкости. Если показатели преломления частиц и жидкости одинаковы, то свет проходит через такую среду не рассеиваясь, в противном случае он может сильно ослабиться в результате рассеяния. Можно подобрать частицы (стекло) и жидкости (смеси органических растворителей) таким образом, чтобы их показатели преломления совпадали для заданной узкой спектральной области, но различались бы за ее пределами вследствие различной дисперсии. Тогда такая среда будет представлять собой светофильтр, пропускающий только данную спектральную область.

Свойства светофильтра будут меняться с температурой, так как изменяется дисперсия обоих веществ.

Теория рассеяния на проводящих частицах (коллоидные растворы металлов) была разработана Ми.¹ Эта работа представляет существенный интерес, так как в ней дано объяснение своеобразных явлений, наблюдаемых в рассеянии света частицами, которые уже нельзя считать исчезающе малыми по сравнению с длиной световой волны. Теория Ми относится к сферическим частицам с размерами, соизмеримыми с λ . В его основной работе рассмотрено рассеяние частицами с радиусом $r \leq 180 \text{ м}\mu$, в последующих работах (акад. В. В. Шулейкин² и др.) были изучены оптические свойства систем, содержащих и несферические частицы больших размеров. Теория Ми (ее подробное изложение читатель найдет в ряде

¹ Mie. Ann. Phys. 25, 377 (1908).

² В. В. Шулейкин. Phil. Mag. 48, 307 (1924).

работ¹⁾ есть точная теория диффракции на проводящих шариках. Напряженности электрического и магнитного полей рассеянного света оказывается возможным представить наложением парциальных полей различных порядков. При этом первая парциальная электрическая волна соответствует излучению электрического диполя, первая парциальная магнитная волна — излучению магнитного диполя, вторая электрическая — излучению электрического квадруполья и т. д. Амплитуда l -той электрической волны содержит множитель

$$\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^{2l+1}$$

и амплитуда l -той магнитной волны — множитель

$$\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^{2l+3}.$$

Таким образом, совпадают порядки величин интенсивностей l -той магнитной и $l+1$ -й электрической волны. При очень малых частицах ($r \ll \lambda$) заметно только электрическое дипольное рассеяние и мы получаем уже рассмотренный случай, с тем отличием, что показатель преломления следует считать комплексным. Вместо (5,144) имеем следующее выражение для максимальной амплитуды дипольного момента

$$p_0 = r^3 E_0 \left| \frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \right|, \quad (5,149)$$

где \tilde{n} — относительный показатель преломления частиц с ε в среде с ε_0 . Имеем

$$p_0 = r^3 E_0 \sqrt{\frac{\omega^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + 16\pi^2 \sigma^2}{\omega^2 (\varepsilon + 2\varepsilon_0)^2 + 16\pi^2 \sigma^2}}, \quad (5,150)$$

где σ — электропроводность частицы. Рассеянный свет окрашен, линейно поляризован при наблюдении под углом в $\frac{\pi}{2}$ и

¹ См. М. Борн. Оптика, § 70, 71; И. А. Хвостиков. Успехи физ. наук, 24, 165 (1940); В. В. Шулейкин. Физика моря, Изд. АН СССР (1941), стр. 471—502. Уточнения и дополнения теории Ми см. в работах К. С. Шифрина: ДАН 54, 485 (1948); Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз. 13, № 2, 165 (1949); 14, № 1, 64 (1950).

пространственное распределение интенсивностей имеет вид, изображенный на рис. 41.

По мере увеличения $\frac{r}{\lambda}$, все большую роль играют парциальные волны более высоких порядков, начиная с магнитной дипольной и электрической квадрупольной волн. Но для

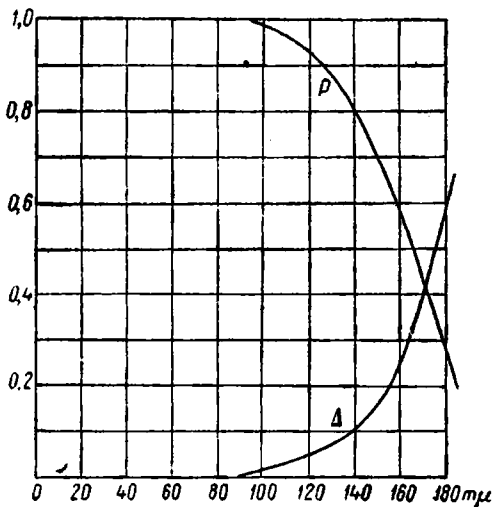


Рис. 46. Величины Δ и P как функции размеров частицы.

магнитного дипольного и электрического квадрупольного рассеяния все условия существенно меняются. С увеличением размера частиц начинает возрастать степень деполяризации Δ и соответственно падать степень поляризации

$$P = \frac{J_s^s - J_w^s}{J_s^s + J_w^s} = \frac{1 - \Delta}{1 + \Delta}. \quad (5,151)$$

На рис. 46 показан ход этих величин для коллоидного раствора золота.

Наиболее замечательно угловое распределение интенсивности рассеянного света для частиц, соизмеримых с λ . Вслед-

ствии квадрупольного и магнитного дипольного рассеяния, нарушается симметрия относительно плоскости yz , которая имела место для дипольного рассеяния (рис. 41). Количество

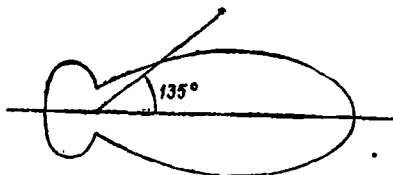


Рис. 47. Угловое распределение интенсивности рассеянного света для частиц золота диаметром в 160 $m\mu$.

световой энергии, рассеянной по направлению падающей волны, становится больше, чем в обратном направлении. На рис. 47 показано угловое распределение интенсивности рассеянного света для коллоидного раствора золота с частицами, диаметром в 160 $m\mu$. Это явление усиленного рассеяния „вперед“ — эффект Ми — удоб-

но наблюдать на установке, изображенной на рис. 48. Сосуд наполнен коллоидным раствором. В зависимости от того, с какой стороны мы смотрим, нам представится более интенсивным верхний или нижний пучок. При дальнейшем увеличении размеров частиц на диаграмме углового распределения интенсивности рассеянного света появляются дифракционные максимумы (рис. 49 и 50). В пределе, при достаточно больших $\frac{r}{\lambda}$, должна получаться обычная дифракционная картина Кирхгофа у круглого экрана.

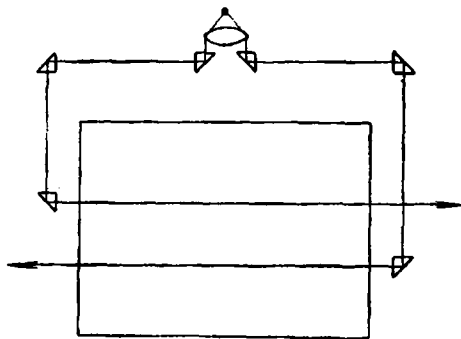


Рис. 48. Установка для наблюдения эффекта Ми.

Легко качественно объяснить происхождение эффекта Ми. Рассеянная интенсивность есть результат наложения элементарных волн, исходящих из разных точек внутри частицы. Если размеры частицы соизмеримы с λ , то эти волны имеют разные фазы, причем эта разность фаз зависит от угла рассеяния, будучи равной нулю в направлении падающего луча

и наибольшей в обратном направлении. Таким образом, рассеяние крупными частицами, наблюдаемое под малыми углами, аналогично рассеянию малыми частицами. Так как наложение вторичных волн с разными фазами приводит к уменьшению интенсивности рассеянного света — наибольшая интенсивность будет наблюдаться при наименьшем различии в фазах, т. е. в направлении распространения падающего луча.

С эффектом Ми связаны аномальные поляризационные соотношения при рассеянии на крупных частицах. Макси-



Рис. 49. Угловое распределение интенсивности рассеяния для частиц золота диаметром в 180 μ .

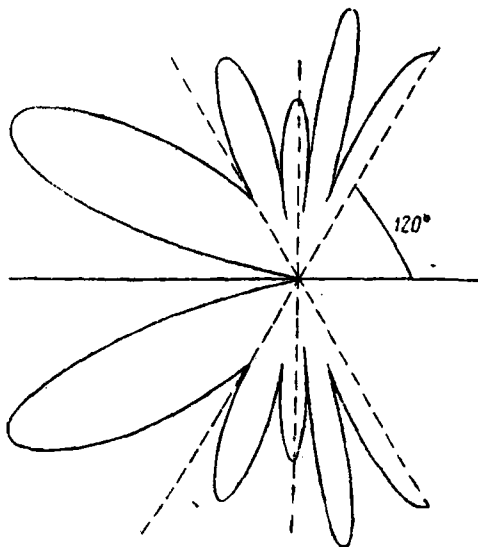


Рис. 50. Угловое распределение интенсивности рассеяния для диэлектрических частиц с $n = 1,26$ и диаметром 1,1 μ .

мальная степень поляризации может в этих случаях наблюдаться при углах наблюдения $\theta_{\text{н}}$, отличных от 90° , и при некоторых значениях углов становится больше 1 и, следовательно, $P < 0$.

На рис. 51 представлено угловое распределение величины P для коллоидного раствора золота с частицами, имеющими $r = 80 \text{ м}\mu$. При этом существенным и своеобразным фактом является наличие дисперсии поляризации — различный ход P для разных длин волн. Это может, очевидно, вызвать полихромизм — при неизменном направлении наблюдения появляются различные цвета в поляризаторе, через который ведется наблюдение, при его поворотах вокруг направления наблюдения.

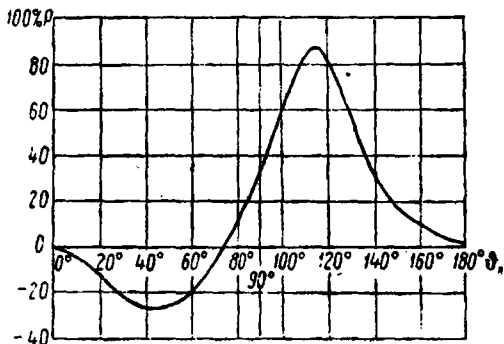


Рис. 51. P как функция φ .

Коллоидные растворы металлов обладают и в проходящем свете окраской, сильно зависящей от степени дисперсности раствора, т. е. от величины частиц r . Окраска наиболее мелкодисперсных коллоидных растворов золота рубиново-красная, в соответствии с тем, что золото поглощает зеленые лучи. Более грубодисперсные растворы имеют синюю окраску, что связано с преобладанием рассеянного света. Теория Ми с успехом применялась для истолкования свойств света, рассеянного нижними слоями атмосферы, содержащими пыль, аэрозоли и т. д.¹ Теория рассеяния света на частицах раз-

¹ См. В. А. Гаврилов. Природа, № 9 (1949);
 В. Г. Фесенков. Астроном. журнал, № 5 (1945);
 И. А. Хвостиков. ДАН 4, 347 (1936);
 Вл. А. Фаас. Инф. бюллетень „Аэрозьемка“, № 5 (1933);
 В. В. Шаронов. Видимость. Военмориздат (1943).

лично диаметра была широко применена В. В. Шулейкиным¹ для объяснения окраски морей, как известно, весьма разнообразной.

Своеобразный случай рассеяния крупными частицами был изучен Э. В. Шпольским.² Свободный гемоглобин крови, выделенный из кровяных шариков, характеризуется интенсивной полосой поглощения λ 400 $m\mu$, лежащей на краю видимого спектра. В то же время, долго не удалось наблюдать эту полосу в спектре поглощения, полученном непосредственно для эритроцитов. Этому интересному факту давались различные объяснения, сводящиеся к тому, что в эритроцитах гемоглобин находится в измененном состоянии. Э. В. Шпольский, изменив геометрические условия получения спектра, показал, что эта полоса существует и в эритроцитах. Ее не удается наблюдать в обычных условиях именно потому, что волна соответствующей длины хорошо рассеивается эритроцитами — частицами, имеющими размеры порядка 5 μ .

Теория рассеяния света на крупных частицах разработана недостаточно, но как уже изложенные факты, так и те явления, к которым мы сейчас переходим, показывают, что изучение свойств рассеянного света может способствовать определению размеров и формы рассеивающих частиц.

С эффектом Ми тесно связано другое интересное явление, впервые найденное Кришнаном.³ Кришнан изучал жидкости, обладающие критической температурой смещения T_k (стр. 259). Смесь, находящаяся при температуре, близкой к T_k (выше ее), освещалась линейно поляризованным светом, распространявшимся вдоль оси x (рис. 52). Наблюдение проводилось вдоль оси y . Степень деполяризации для падающего света с направлением колебаний вдоль оси z

$$\Delta_v = \left(\frac{J_x^s}{J_z^s} \right)_v \quad (5,152)$$

имела обычный порядок величины. Если падающий свет имеет

¹ В. В. Шулейкин. Физика моря. Изд. АН (1941), стр. 502—524.

² Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук 29, 237, 1946.

А. А. Ильина, Х. М. Равикович, Д. Л. Рубинштейн, Э. В. Шпольский. ДАН 48, 346, 1945.

³ R. Krishnan. Proc. Ind. Acad. (A) 1, 211, 915 (1935); 2, 221 (1935).

направление колебаний E_y^0 , то в соответствии с выводами § 24 и § 25 следует ожидать, что

$$\Delta_h = \left(\frac{J_{xy}^s}{J_{yz}^s} \right)_h = 1.1 \quad (5,153)$$

Однако Кришнан наблюдал значения Δ_h , сильно отличающиеся от единицы.

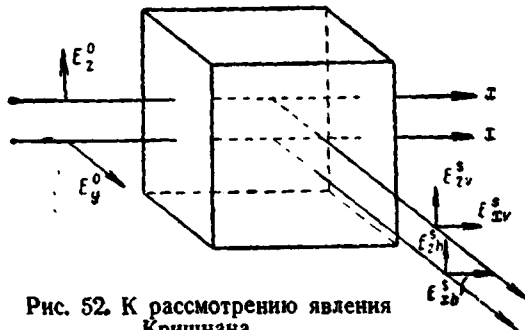


Рис. 52. К рассмотрению явления Кришнана.

Приводим полученные им данные (табл. 37) для смеси 85% CS_2 с 15% CH_3OH (критическая температура $40^\circ C$).

ТАБЛИЦА 37

$T^\circ C$	Δ_h	$100 \cdot \Delta_v$	$100 \cdot \Delta$	$T^\circ C$	Δ_h	$100 \cdot \Delta_v$	$100 \cdot \Delta$
40°	4,0	0,27	1,5	50°	1,37	1,3	2,8
40,5	3,71	0,34	1,5	52,5	1,2	1,7	3,95
42,5	2,2	0,62	2,0	55	1,1	2,1	4,5
45	1,69	0,93	2,4	57,5	1,07	2,8	5,8
47,5	1,47	1,1	2,8	62,5	1,0	4,1	8,2

¹ Необходимо подчеркнуть, что в литературе, в том числе и в статьях, принадлежащих перу одного и того же автора — Кришнана, — встречаются различные взаимно противоречивые определения величины Δ_h . Наряду с определением (5,153) часто называют степенью деполаризации при горизонтальном наблюдении обратную величину. Мы принимаем за Δ_h величину (5,153), которая (см. табл. 37) может становиться больше 1, но не меньше 1, напротив обратная величина никогда не превышает 1.

При критической температуре смешения $\Delta_h = 4$ и далее постепенно снижается, достигая при $62,5^\circ$ тривиального значения, равного 1. В последнем столбце дано значение степени деполаризации при освещении естественным светом Δ . Все три величины Δ , Δ_v , Δ_h связаны соотношением

$$\Delta = \frac{1 + \Delta_h}{1 + 1/\Delta_v} = \frac{\Delta_v (1 + \Delta_h)}{1 + \Delta_v}, \quad (5,154)$$

которое переходит в соотношение (5,69) при $\Delta_h = 1$.

Соотношение (5,154) легко получить, исходя из соображений симметрии. Имеем:

$$\Delta = \frac{J_x}{J_z} = \frac{(J_x)_h + (J_x)_v}{(J_z)_h + (J_z)_v}. \quad (5,155)$$

Но, в силу свойств симметрии (рис. 52), исходя из оптической обратимости, получаем соотношение

$$(J_x)_v = (J_z)_h. \quad (5,156)$$

Действительно, если, освещая светом с E_y^0 и наблюдая вдоль оси u , мы зарегистрируем компоненту $(J_x)_h$, а затем, освещая светом с $E_z^0 (= E_y^0)$ и наблюдая вдоль оси z , зарегистрируем компоненту $(J_x)_v$, то обе эти величины должны быть равны, так как ничего не меняется в условиях опыта.

Отсюда

$$\Delta = \frac{(J_x)_h + (J_x)_v}{(J_z)_h + (J_z)_v} = \frac{1 + \frac{(J_x)_h}{(J_z)_h}}{1 + \frac{(J_z)_v}{(J_z)_h}} = \frac{1 + \frac{(J_x)_h}{(J_z)_h}}{1 + \frac{(J_z)_v}{(J_x)_v}} = \frac{1 + \Delta_h}{1 + 1/\Delta_v}.$$

Первая попытка теоретического объяснения явления Кришнана принадлежит Гансу.¹ В соответствии с изложенной в § 27 теорией флюктуаций в критических условиях, Ганс предполагает, что можно рассматривать этот случай, как рассеяние на определенных областях в жидкости, имеющих размеры не исчезающе малые по сравнению с λ^3 . Такая область — совокупность совместно ориентированных молекул — называется роем. В рое, следовательно, имеет место флюктуация анизотропии и он может рассматриваться как сравнительно крупная рассеивающая частица.

¹ G a n s. Phys. Zs. 37, 19 (1936).

Теория рассеяния „роем“ исходит из тех же предпосылок, что и теория Ми. А именно, мы уже не пренебрегаем различием фазы световой волны в разных местах частицы — „роя“. Допустим, что „рой“ имеет форму эллипсоида с главными осями ξ , η , ζ и главными значениями флюктуаций анизотропии $\Delta\epsilon_1$, $\Delta\epsilon_2$, $\Delta\epsilon_3$.

Пусть падающая волна распространяется вдоль оси x и характеризуется выражением

$$E_y = e^{-ikx}, \quad (5,157)$$

где

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Компоненты поля световой волны, рассеянной „роем“,

$$\left. \begin{aligned} E_x^2 &\sim \{ \Delta\epsilon_1 (\xi x) (\xi y) + \Delta\epsilon_2 (\eta x) (\eta y) + \Delta\epsilon_3 (\zeta x) (\zeta y) \} I \\ E_y^2 &\sim \{ \Delta\epsilon_1 (\xi y)^2 + \Delta\epsilon_2 (\eta y)^2 + \Delta\epsilon_3 (\zeta y)^2 \} I \\ E_z^2 &\sim \{ \Delta\epsilon_1 (\xi y) (\xi z) + \Delta\epsilon_2 (\eta y) (\eta z) + \Delta\epsilon_3 (\zeta y) (\zeta z) \} I, \end{aligned} \right\} (5,158)$$

где

$$I = \int \frac{e^{-ik(x+\tau)}}{R} d\tau. \quad (5,159)$$

Каждая частица в „рое“, находящаяся на расстоянии R от точки наблюдения, посылает свою сферическую волну с амплитудой $e^{-ikR}(R)^{-1}$. Интегрирование проводится по всему объему „роя“ V . Считая $R \gg V^{1/3}$, получим (ср. рис. 53)

$$\begin{aligned} R^2 &= (x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2 = \\ &= r^2 + x^2 + y^2 + z^2 - 2(xx_0 + yy_0 + zz_0) \cong r^2 - 2(xx_0 + yy_0 + zz_0), \end{aligned}$$

откуда

$$R \cong r - \frac{xx_0 + yy_0 + zz_0}{r} \quad (5,160)$$

и

$$I = \frac{e^{-ikr}}{r} \int e^{ik\left(\frac{xx_0 + yy_0 + zz_0}{r} - x\right)} d\tau. \quad (5,161)$$

Рис. 53. К расчету явления Кришнана.

Положим $x_0 = z_0 = 0$, $y_0 = -r$ (наблюдение вдоль оси y). Тогда

$$I = \frac{e^{-ikr}}{r} \int e^{-ik(x+y)} d\tau. \quad (5,161a)$$

Считая $V^{1/2} \ll \lambda$ и разлагая (5,161а) в ряд, получим, ограничиваясь тремя членами (второй член равен нулю, как интеграл от нечетной функции),

$$I = \frac{e^{-ikr}}{r} V \left\{ 1 - \frac{k^2}{2V} \int (x+y)^2 d\tau \right\}. \quad (5,162)$$

$\int (x+y)^2 d\tau$ есть момент инерции „роя“. Считая, что оси ξ, η, ζ совпадают с осями инерции, получим:

$$I = \frac{e^{-ikr}}{r} V \left\{ 1 - \frac{k^2}{2V} [\{(\xi x) + (\xi y)\}^2 \theta_1 + \{(\eta x) + (\eta y)\}^2 \theta_2 + \{(\zeta x) + (\zeta y)\}^2 \theta_3] \right\} = \frac{e^{-ikr}}{r} V \left(1 - \frac{k^2}{2V} \theta \right), \quad (5,163)$$

где $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ — главные моменты инерции „роя“. Подставив (5,163) в (5,168) и обозначив

$$g_1 = \Delta e_1 V \text{ и т. д.}, \quad (5,164)$$

получим:

$$\left. \begin{aligned} E_x^2 &\sim \{g_1 (\xi x) (\xi y) + g_2 (\eta x) (\eta y) + g_3 (\zeta x) (\zeta y)\} \left(1 - \frac{k^2}{2V} \theta \right) \\ E_y^2 &\sim \{g_1 (\xi y) (\xi z) + g_2 (\eta y) (\eta z) + g_3 (\zeta y) (\zeta z)\} \left(1 - \frac{k^2}{2V} \theta \right). \end{aligned} \right\} \quad (5,165)$$

И усредняя выражения $(E_x^2)^2, (E_y^2)^2$ по всем ориентациям роя, получаем:

$$\left. \begin{aligned} \overline{(E_x^2)^2} &\sim \frac{\Gamma}{30} - \frac{k^2}{105V} [3\Gamma (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3) - 2P] \\ \overline{(E_y^2)^2} &\sim \frac{\Gamma}{30} - \frac{k^2}{105V} [2\Gamma (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3) + P], \end{aligned} \right\} \quad (5,166)$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma &= (g_1 - g_2)^2 + (g_2 - g_3)^2 + (g_3 - g_1)^2 \\ P &= (g_1 - g_2)^2 \theta_3 + (g_2 - g_3)^2 \theta_2 + (g_3 - g_1)^2 \theta_1. \end{aligned}$$

Имеем:

$$\Delta_h = \frac{\overline{(E_x^2)^2}}{\overline{(E_y^2)^2}} \neq 1.$$

Таким образом, эффект Кришнана в принципе объяснен. Имеем учитывая, что $k^2\theta$ малые величины,

$$\Delta_h = 1 + \frac{2k^2}{7V} \left\{ 3 \frac{P}{\Gamma} - (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3) \right\}. \quad (5,167)$$

Легко видеть, что при $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3$, $\Delta_h = 1$. Таким образом, для эффекта Кришнана существенна не оптическая анизотропия, а форма (и размеры) „роя“. Тут же подчеркнем, что эти соображения применимы полностью не только к флюктуационным „роям“, но и к истинным крупным частицам в коллоидных растворах высокомолекулярных веществ и т. д. Следовательно, эффект Кришнана может быть применен для определения размеров и формы коллоидных частиц. Так, если они нитевидны, то можно положить

$$\theta_1 = \theta_2 = 0; \quad \theta_3 = V \frac{l^2}{12}$$

(l — длина нити).

Считая $g_1 = g_2 \neq g_3$ находим

$$\Delta_h \cong 1 - \frac{k^2 l^2}{42}. \quad (5,167a)$$

Если „рой“ имеют вид круглых пластинок радиуса ρ

$$\theta_1 = \theta_2 = \frac{V \rho^2}{4}, \quad \theta_3 = 0$$

и, считая

$$g_1 = g_2,$$

находим:

$$\Delta_h \cong 1 + \frac{k^2 \rho^2}{14}. \quad (5,167b)$$

Опыт никогда не дает значений $\Delta_h < 1$. Поэтому первый результат (5,167a) парадоксален. Чтобы выйти из этого затруднения для случая длинных молекул полимеров Врклян и Каталинич¹ предположили, что длинные оси эллипсоидов инерции и поляризуемости взаимно перпендикулярны. Такое предположение трудно физически обосновать. Вопрос, следовательно, остается открытым.

Изложенная теория Ганса приводит отчасти к правильным качественным результатам. Например (вопреки ошибочному мнению ее автора), она подтверждает соотношение обратимости Кришнана

$$(J_{\infty})_0 = (J_s)_h.$$

Однако количественные результаты противоречат опыту. Во-первых, теория развита только для случая $V^{1/2} \ll \lambda$.

В опытах Кришнана (табл. 41) мы, очевидно, имеем дело с „роями“ переменного объема, убывающего с ростом температуры.

Во-вторых, из опыта известно, что эффект Кришнана наблюдается и при рассеянии на заведомо сферических изотропных частицах. Теория Ганса никак не объясняет этого факта. Таким образом, удовлетворительной теории явления в настоящее время

¹ V. Vrkljan, M. Katalinic. Phys. Zs. 37, 482 (1936).

еще не существует. Феноменологические расчеты, произведенные Ф. Перреном,¹ также не дают ответа на возникающие здесь вопросы.

Эффект Кришнана наблюдается в стеклах. Подробная теория для этого случая была разработана Мюллером.² Об этой работе мы еще будем говорить в следующей главе.

В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман³ применили явление Кришнана с целью определения формы молекул полистирола на различных стадиях полимеризации. Вопреки данным американских исследователей, занимавшихся растворами каучука и работавших, очевидно, с недостаточно чистыми объектами, советские авторы не наблюдали явления Кришнана в случае очень чистого полистирола: Δ_λ оставалось равным единице на всех стадиях полимеризации. В то же время заметно изменялись величины Δ и Δ_ρ . Это доказывает, что рассеивающие свет частицы в полистироле имеют размеры много меньшие λ . Напротив, в растворе полиизобутилена — оппанола удалось наблюдать явление Кришнана.⁴ Подробное изложение ряда работ в этом направлении, а также убедительная критика американских исследований приведены в обзоре В. Н. Цветкова.⁵

Рассеяние света на крупных частицах — рассеяние в мутных средах — с успехом применяется для решения некоторых аналитических задач.

Так называемая нефелометрия состоит в определении мутности среды на основе измерения интенсивности рассеянного света. Этот способ удобен для установления содержания ионов серебра Ag^+ или галонидов Cl^- , Br^- , I^- в растворе.

Галонидное серебро при малых концентрациях дает мутный раствор. С помощью нефелометрии можно определять малые количества серебра и галоида с точностью порядка 30% от измеряемой величины.

Нефелометрические определения существенны также при биохимических исследованиях (белки) и при исследованиях фотографических слоев.⁶ О современной нефелометрии растворов высокомолекулярных соединений мы расскажем в следующем параграфе.

§ 29. Рассеяние света в растворах

В предыдущем параграфе мы рассмотрели некоторые особенности рассеяния света смесями жидкостей и коллоидными растворами. Тем не менее, представляется необходимым специально остановиться на рассеянии света растворами, так как

¹ F. Perrin. Journ. Chem. Phys. 10, 415 (1942).

² H. Müller. Proc. Roy. Soc. A 166, 425 (1938).

³ Э. В. Фрисман и В. Н. Цветков. Acta Physicochimica URSS 21, 188 (1946).

⁴ Э. В. Фрисман и В. Н. Цветков. ЖЭТФ 18, 129 (1948).

⁵ В. Н. Цветков. Вестник ЛГУ, № 1, 1947.

⁶ Ф. Вейгерт, Оптические методы в химии. ГХТИ (1934), гл. 8.

это явление приобрело большое значение в последнее время, как средство изучения свойств растворенных высокомолекулярных веществ.

Начнем с рассмотрения растворов, содержащих растворенное вещество в виде частиц, малых по сравнению с длиной волны. Таковы, например, истинные, молекулярно-дисперсные растворы. Теория рассеяния такими системами была дана в классической работе Эйнштейна, уже цитированной нами. Нас интересует, каким образом сказывается концентрация и свойства растворенных частиц на свойствах рассеянного света. Поэтому будем определять изменение интенсивности света, рассеянного именно растворенным веществом. Экспериментально эта величина может быть, очевидно, определена путем сравнения интенсивностей света, рассеянного раствором и чистым растворителем.

И в этом случае Эйнштейн пользуется термодинамическими соображениями. Однако, в отличие от рассеяния однокомпонентной системой, определяемого флюктуациями плотности (от флюктуаций анизотропии мы сейчас отвлекаемся), здесь оказывается необходимым рассматривать флюктуации концентрации.

Эти флюктуации тем меньше, чем больше работа, которую нужно произвести для изменения концентрации против осмотического давления.

Ранее мы вывели выражение для коэффициента экстинкции в случае газа (5,30а)

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{(n-1)^2}{N_1}.$$

Аналогичное выражение может быть без большого труда получено для раствора малой концентрации и со столь малыми частицами, что даже расстояние, на котором поле частицы, возбужденной падающей волной, может рассматриваться как поле диполя, много меньше λ . Нас интересует коэффициент экстинкции, вызываемой именно растворенным веществом. Очевидно, что задача определения этой величины отличается от задачи для газа только тем, что наши рассеивающие частицы находятся в среде со значением диэлектрической постоянной ϵ_0 , не равной единице. Пользуясь соображениями, приведенными на стр. 262, находим, считая $\epsilon - \epsilon_0$

небольшой величиной

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_0^3 (n - n_0)^2}{N_1}. \quad (5,168)$$

Здесь $n_0^2 = \epsilon_0$ — константы растворителя, $n^2 = \epsilon$ — константы раствора, N_1 — число растворенных частиц в 1 см³.

Мы видели, что, определяя h , согласно (5,30а), можно найти число молекул в единице объема газа (ср. стр. 226). Аналогичным образом, пользуясь двумя измерениями — рефрактометрическим определением n и n_0 и определением h , можно, согласно (5,168), определить концентрацию N_1 разбавленного раствора. Таким образом, разбавленный раствор трактуется так же, как и газ. Вводя обычную весовую концентрацию c , измеряемую в г · см⁻³, находим:

$$\frac{h}{c} = HM, \quad (5,169)$$

где M — молекулярный вес, а

$$H = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_0^3}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2. \quad (5,170)$$

Другой способ нахождения N_1 или c состоит в определении осмотического давления, равного для разбавленного раствора

$$p = N_1 kT.$$

Если разбавленный раствор рассматривается подобно газу, то раствор концентрированный должен рассматриваться подобно жидкости. Именно здесь существенны соображения Эйнштейна о флуктуациях концентрации.

По аналогии с (5,30б) напишем:

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_0^3 (n - n_0)^2}{N_1} \frac{(\Delta N)^2}{\bar{N}}. \quad (5,171)$$

N , N_1 относятся к растворенным частицам.

Для концентрированного раствора мы можем написать:

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} n_0^3 \frac{\left(c \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{N_1} \frac{(\Delta N)^2}{\bar{N}}, \quad (5,172)$$

что практически совпадает с (5,171), ибо, как показывает опыт, $n - n_0$ пропорционально c и, следовательно, можно заменить производную $\frac{\partial n}{\partial c}$ на $\frac{n - n_0}{c}$.

Найдем выражение для $\overline{(\Delta N)^2}$. Имеем:

$$N = \frac{cV}{m},$$

где m — масса частицы растворенного вещества

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{(\Delta c)^2} \frac{V^2}{m^2}.$$

С другой стороны

$$\overline{(\Delta c)^2} = \frac{c^4}{M_V^2} \overline{(\Delta v)^2},$$

где M_V — масса всех частиц растворенного вещества в объеме V и Δv — флуктуация объема, занимаемого растворенным веществом. Согласно (5,82),

$$\overline{(\Delta v)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = kT \frac{M_2}{c^2} \left(\frac{\partial c}{\partial p} \right)_T,$$

где p — осмотическое давление растворенного вещества. Следовательно,

$$\overline{(\Delta c)^2} = \frac{kTc^2}{M_2} \frac{\partial c}{\partial p} = \frac{kTc}{v} \frac{\partial c}{\partial p},$$

откуда

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{kTvc}{m^2} \frac{\partial c}{\partial p} = \frac{kT}{v} \bar{N}^2 \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p}$$

и

$$\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}} = \frac{kT\bar{N}}{v} \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p} = \frac{RT}{N_A} N_1 \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p}$$

и, следовательно,

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_0^2 (n - n_0)^2}{N_A} \frac{1}{c \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{p}{RT} \right)}. \quad (5,172a)$$

Мы получили соотношение

$$H \frac{c}{h} = \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{p}{RT} \right), \quad (5,173)$$

где H имеет прежние значение (5,170).

Исследование осмотических явлений приводит к зависимости

$$\frac{p}{RT} = \frac{c}{M} + Bc^2, \quad (5,174)$$

где B — постоянная, зависящая от растворителя. В хорошем растворителе B положительно и велико, в плохом мало и может стать даже меньше нуля.

Следовательно,

$$H \frac{c}{h} = \frac{1}{M} + 2Bc. \quad (5,175)$$

Определив значение H рефрактометрически и найдя h для ряда концентраций, мы можем определить молекулярный вес растворенного вещества M .¹ Для этого достаточно построить график зависимости $H \frac{c}{h}$ от c . Зависимость должна быть линейной, прямая должна пересекать ось ординат в точке $\frac{1}{M}$.

Приводим данные Дебая для растворов полистирола в смеси бензола с метиловым спиртом (рис. 54). Кажущееся увеличение молекулярного веса полистирола при уменьшении концентрации метанола объясняется адсорбцией бензола на частицах полистирола.

Перейдем теперь к рассмотрению практически наиболее важного случая — разбавленных растворов, содержащих крупные частицы растворенного вещества. Такими частицами могут быть молекулы высокополимерных веществ. Весьма существенна возможность определения их молекулярного веса и степени полимеризации, основанная на изучении рассеяния света. Молекулы полимеров имеют размеры, соизмеримые с длиной волны падающего света. Следовательно, рассеяние света такими частицами должно трактоваться в духе теории Ми. Мы уже

¹ P. Debye. Journ. Appl. Phys. 338 (1944); Journ. Phys. a. Coll. Chem. 51, 18 (1947). Э. В. Шпольский. УФН 31, 417 (1947).

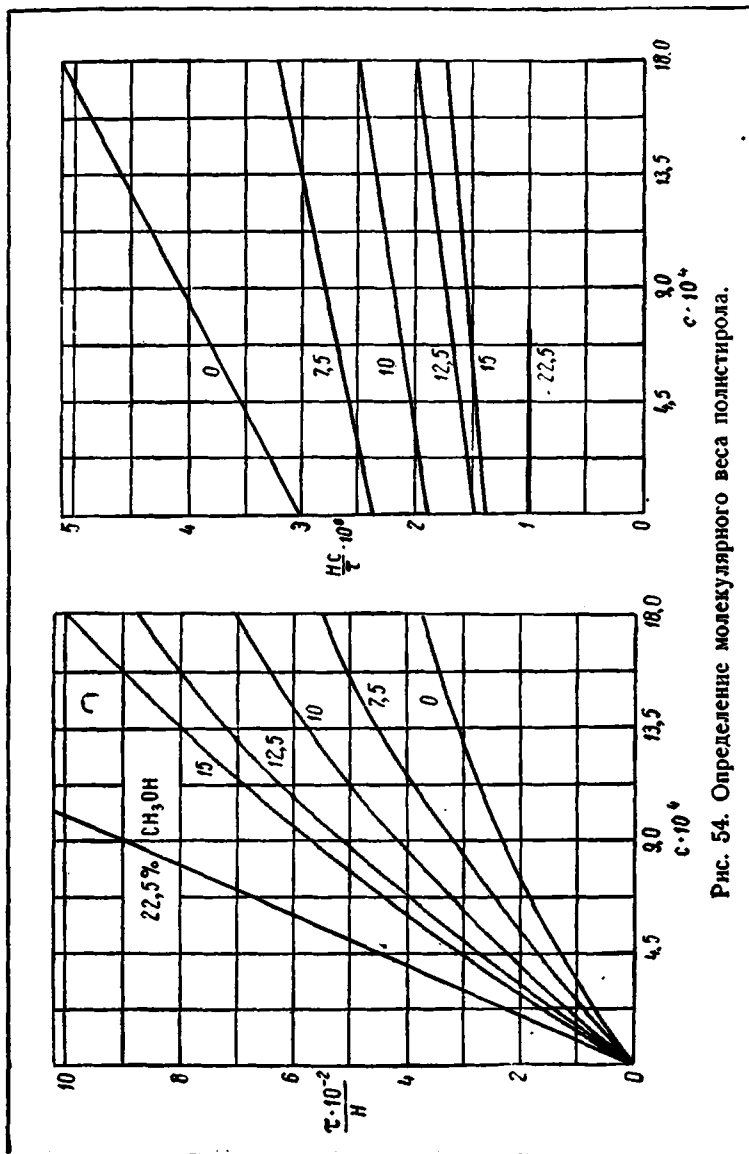


Рис. 54. Определение молекулярного веса полистирола.

видели, что эта теория встречается со значительными трудностями: действие полей индуцированных электрических и магнитных диполей, квадрупольей и т. д. трудно определить, так как исходное поле, создающее диполи, квадрупольи и т. д., возмущается их собственной электромагнитной реакцией. Эта реакция тем сильнее, чем больше отличаются постоянные частиц от постоянных растворителя. Однако в первом приближении, достаточном для случая близких значений показателей преломления растворителя и растворенных частиц (этот случай осуществим при соответствующем подборе растворителя), можно ограничиться первым приближением и считать первичное поле неизменным. Как показал Дебай, в этом приближении можно рассчитывать интерференцию световых волн, рассеиваемых разными точками молекулы полимера, так же, как интерференцию рентгеновых лучей или электронных волн, рассеиваемых кристаллами, атомами, молекулами. Интенсивность рассеяния может быть представлена в форме

$$J^s = \sum_i \sum_k \frac{\sin |ksr_{ik}|}{ksr_{ik}} J_0^s, \quad (5,176)$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, r_{ik} — расстояние между i -тым и k -тым центром рассеяния и

$$s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2},$$

где ϑ — угол между направлением падающей и рассеянной волны.

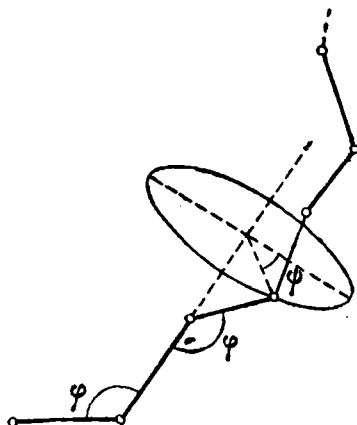
Формула (5,176) есть хорошо известный результат теории интерференции света.

Молекула линейного полимера в растворе обладает своеобразными особенностями. Это — гибкая молекула, конфигурация которой должна исследоваться статистически. Так как и в дальнейшем нам не раз придется возвращаться к свойствам высокомолекулярных соединений, рассмотрим здесь вкратце некоторые вопросы теории этих веществ.¹

¹ Ср. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. АН СССР (1945), стр. 401;

Б. А. Догадкин, Физика и химия каучука. Госхимиздат (1947), гл. 8.

Представим себе гибкую полимерную цепочку, состоящую из N мономерных звеньев, причем длина каждого звена равна l и звенья составляют друг с другом угол φ . В нулевом приближении будем считать, что звенья способны свободно вращаться относительно друг друга (Кун); при неизменном значении угла φ угол ψ может приобретать любые значения (рис. 55).



Сразу оговоримся, что это справедливо только в грубом приближении. В действительности различные конфигурации полимерной цепочки, получаемые в результате внутренних поворотов, энергетически не равноценны — внутреннее вращение заторможено, что должно учитываться при расчетах.¹ Если вращение свободно, то энергия макромолекулы W не зависит от ее длины L (расстояние от начала до конца цепочки), но зависит от температуры, так как благодаря тепловому движению звеньев цепочки (внутренние повороты) — растянутая цепочка стремится сократиться. Натяжение, возникающее при этом, выразится, как

Рис. 55. Внутренние повороты в линейном полимере.

$$K = \frac{\partial F}{\partial L},$$

где F — свободная энергия цепочки. В силу только что сказанного

$$F = W - TS$$

и

$$K = -T \frac{\partial S}{\partial L}, \quad \frac{\partial W}{\partial L} = 0. \quad (5,177)$$

С другой стороны

$$dF = -SdT + KdL$$

и

$$-\frac{\partial S}{\partial L} = \frac{\partial K}{\partial T}; \quad \frac{\partial K}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial L} - \frac{\partial S}{\partial L}.$$

Следовательно, энтропия S зависит только от L и K прямо пропорционально T , подобно давлению идеального газа. Отсюда

$$-\frac{\partial S}{\partial L} = f(L) \quad (5,178)$$

и

$$K = f(L) T.$$

¹ Ср. С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель. ЖЭТФ 9, 1094 (1939).

Считая в первом приближении растяжение упругим, напишем:

$$f(L) = A(L - \bar{L}), \quad (5,179)$$

где \bar{L} — среднее значение L , определяемое формулой

$$\bar{L}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}. \quad (5,180)$$

Из (5,179) следует

$$S = -\frac{1}{2} A(L - \bar{L})^2, \quad (5,181)$$

и так как энтропия пропорциональна логарифму вероятности определенной длины цепочки

$$S = k \log w$$

находим:

$$w(L) = Ce^{-\frac{A}{2k}(L - \bar{L})^2} \quad (5,182)$$

и, определив постоянные, получаем выражение для вероятности нахождения конечной точки цепочки в шаровом слое на расстоянии от r до $r + dr$ от начальной точки:

$$w(r) 4\pi r^2 dr = \left(\frac{3}{2\pi \bar{L}^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2} \frac{r^2}{\bar{L}^2}} 4\pi r^2 dr. \quad (5,183)$$

Возвращаясь к вопросу о рассеянии света, будем рассматривать цепочку, как серию одинаковых рассеивающих центров, из которых каждый расположен на пересечении двух связей. Усреднив выражение (5,176) по всем возможным конфигурациям цепочки с учетом их вероятности (5,183), находим

$$\bar{J}_0 = \frac{2}{x^2} \{e^{-x} - (1 - x)\} J^0, \quad (5,184)$$

где

$$x = \frac{k^2 s^2 \bar{L}^2}{6},$$

причем средняя интенсивность нормирована так, чтобы $\bar{J}_0 = J^0$ в направлении первичного пучка, т. е. для $x = 0$.

Если частица полимера не гибкая, а представляет собой твердое тело, например сферу радиуса r , можно заменить суммирование (5,176) интегрированием по объему. Получаем:

$$\bar{J}_0 = \left\{ \frac{3}{x^3} (\sin x - x \cos x) \right\}^2 J^0, \quad (5,185)$$

где

$$x = ksr.$$

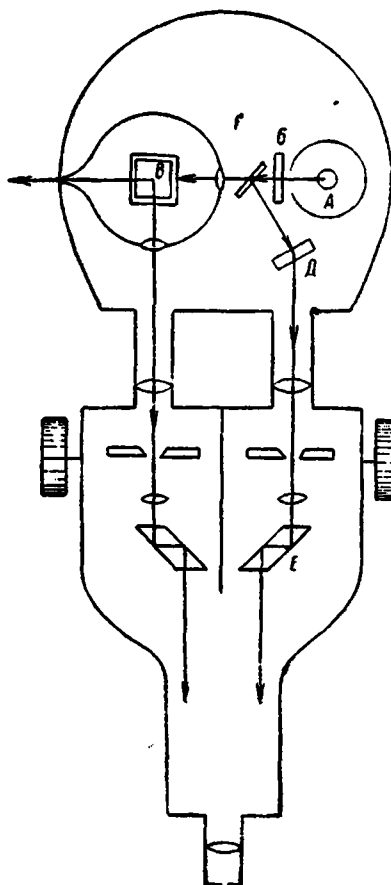


Рис. 56а. Схема установки для визуального определения мутности h и молекулярного веса.

А — источник света, Б — светофильтр, В — сосуд с раствором полимера, Г — термостат, Д — опалесцирующее стекло, Е — фотометр Пульфриха.

Таким образом, измерение интенсивности рассеянного света и ее углового распределения позволяет определить размеры и, до некоторой степени, форму молекулы полимера в растворе. Легко видеть, что эффект Ми изложенной теорией учитывается, так как для рассеяния „вперед“ $\vartheta = 0$, $s = 0$, $J^{\circ} = J^{\circ}$, а для рассеяния „назад“ $\vartheta = \pi$, $s = 2$ и $J^{\circ} < J^{\circ}$.

Для того, чтобы применять описанный метод на практике, необходимо, чтобы избыточное рассеяние, связанное с наличием растворенного вещества, было велико по сравнению с рассеянием растворителя. Иными словами, коэффициент экстинкции или „мутность“ h должна иметь большое значение.

Приводим таблицу, характеризующую влияние размеров частиц на величину h (табл. 38).

В последнем столбце указана толщина слоя d вещества, необходимая для ослабления света в e раз. Мы видим, что крупные растворенные частицы — молекулы высокополимеров — удовлетворяют поставленному требованию.

Принципиальные основы соответствующей методики эксперимента весьма просты. Нужны измерения $n - n_0$ с точностью

до пятого десятичного знака (порядок величины $n - n_0$ 0,001 для 1% раствора). Они осуществляются на рефрактометре.

ТАБЛИЦА 38

Вещество	h (см ⁻¹)	d
Идеальный кристалл . . .	~ 0	∞
Азот	$8,9 \cdot 10^{-8}$	100 км
Вода	$1,0 \cdot 10^{-6}$	1 км
1% раствор низкомолекулярного вещества . .	$\sim 10^{-4}$	100 м
1% раствор белка (овальбумина)	$3,1 \cdot 10^{-3}$	3 м
Каучук, латекс 1%	$\sim 10^{-1}$	10 см
Молоко	~ 10	1 мм

Определение мутности h как функции температуры и, следовательно, определение молекулярного веса растворенного веще-

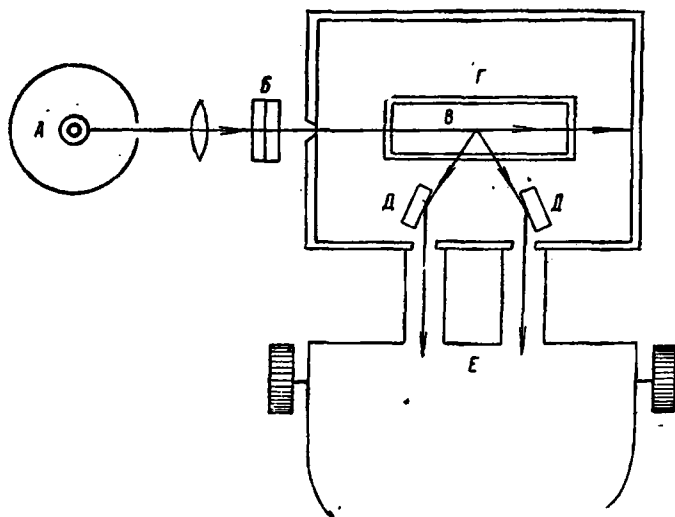


Рис. 566. Схема установки для визуального определения отношения интенсивностей, рассеянных раствором полимера под углами 45° и 135°.

А — источник света, Б — светофильтр, В — сосуд с раствором полимера, Г — термостат, Д — зеркала, Е — фотометр Пульфриха.

ства также может быть осуществлено визуально, например с помощью фотометра Пульфриха. На рис. 56а приведена схема соответствующей установки, понятная без особых пояснений.

Точность таких определений высока — так, для сукрозы найдено из измерений рассеяния $M = 380$, а из осмометрических измерений $M = 342$. Истинный молекулярный вес сукрозы равен 342. Однако наилучшие результаты этот метод дает для веществ с большими молекулярными весами: 10^5 — 10^6 . Для определения формы молекулы полимера в растворе обычно измеряют отношение интенсивности рассеяния под углами 45° и 135° . На рис. 56б показана схема установки, применяемой для этой цели.

За последнее время появился ряд теоретических и экспериментальных работ, посвященных рассеянию света в растворах полимеров. Мы не имеем возможности изложить эти работы здесь. Укажем только, что в детализированной теории рассеяния растворами полимеров необходимо учитывать не только интерференцию „внутреннюю“, лучей рассеянных разными центрами в той же молекуле, но и „внешнюю“, определяемую наличием соседних молекул.

РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И СПЕКТРЫ РАССЕЯНИЯ

§ 30. Связь между упругими и оптическими свойствами кристаллов

Рассеяние света в кристаллах определяется свойствами среды как целого и, в первую очередь, ее упругими свойствами. В самом деле, если рассеяние на флуктуациях плотности в жидкости связано с ее сжимаемостью, то в упругой, кристаллической или изотропной среде такое рассеяние будет определяться упругими свойствами среды, ибо от этих свойств зависит возникновение и распространение флуктуаций плотности. Поэтому прежде всего мы познакомимся с элементами теории упругости кристаллов, далее рассмотрим связь упругих свойств с теплоемкостью кристаллов и только после этого перейдем непосредственно к рассеянию света. Как мы увидим, особенно важное значение для выяснения всех проблем, сюда относящихся, имеет изучение спектрального состава рассеянного света. Связь между свойствами кристалла и спектрами рассеяния была предметом весьма глубоких и важных исследований Л. И. Мандельштама, о которых мы также расскажем в настоящей главе.

Будем рассматривать однородное твердое тело, к которому приложены некоторые силы. Под действием внешних сил тело деформируется — каждая заданная точка тела, каждый атом, или молекула смещается из своего первоначального положения, соответствовавшего состоянию равновесия тела в отсутствии внешних сил. Радиус-вектор, характеризующий положение каждой точки, приобретает значение \vec{r}' вместо первоначального \vec{r} .

Имеем:

$$\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}, \quad (6,1)$$

где \vec{u} — вектор деформаций. Очевидно, что при деформации должны меняться расстояния между всеми точками тела. Рассмотрим две бесконечно близкие точки тела.¹ До деформации расстояние между ними было равно

$$dr = (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2)^{1/2}; \quad x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z$$

и после деформации

$$dr' = (dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2)^{1/2},$$

причем, в силу (6,1),

$$du = dr' - dr = (du_1^2 + du_2^2 + du_3^2)^{1/2},$$

и

$$dr'^2 = (dr + du)^2 = dr^2 + 2dr du + du^2$$

и, так как

$$du_i = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k; \quad i, k = 1, 2, 3,$$

имеем

$$dr'^2 = dr^2 + 2 \sum_{i,k} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \sum_{i,k,j} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_k dx_j. \quad (6,2)$$

Двойные суммы не зависят от порядка индексов. Переставив во втором члене правой части (6,2) индексы i и k , в последнем члене — индексы i и j , получим

$$dr'^2 = dr^2 + 2 \sum_{i,k} u_{ik} dx_i dx_k, \quad (6,3)$$

где u_{ik} — компоненты тензора деформаций, равные

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right). \quad (6,4)$$

¹ Ср. Л. Ландау и Е. Лифшиц, *Механика сплошных сред*. Гостехиздат, 1944, § 119.

По определению это тензор второго ранга, вещественный и симметричный:

$$u_{ik} = u_{ki}. \quad (6,5)$$

Зная вид тензора деформаций, мы можем определить смещение каждой точки тела под действием внешних сил. Теперь свяжем тензор деформаций с внешними силами, действующими на однородное твердое тело.

Если на твердое тело действует внешняя сила, то ее действие уравнивается напряжениями, возникающими в теле благодаря его деформации.

Напряжения называются внутренними силами в кристалле. Существенно отметить, что они определяются межмолекулярным взаимодействием, обладают малым радиусом действия и передаются от одной точки тела непосредственно к соседним его точкам. Эти силы могут быть выражены, как составляющие некоторого тензора второго ранга — тензора напряжений. Представим себе некоторый участок поверхности тела ABC (рис. 57), расположенный между осями координат x_1, x_2, x_3 (OP — нормаль к плоскости ABC). Пусть на плоскость ABC действует давление p , производимое силой f , вообще говоря, направленной под некоторым углом к нормали OP . Это давление уравнивается внутренними силами, возникающими в объеме, ограниченном плоскостями ABC, BOC, COA, AOB . Имеем:

$$f_1 = p_1 S_{ABC} = t_{11} S_{BOC} + t_{21} S_{COA} + t_{31} S_{AOB},$$

где S_{ABC} и т. д. — площади соответствующих поверхностей. Иначе

$$p_1 = t_{11} \frac{S_{BOC}}{S_{ABC}} + t_{21} \frac{S_{COA}}{S_{ABC}} + t_{31} \frac{S_{AOB}}{S_{ABC}}$$

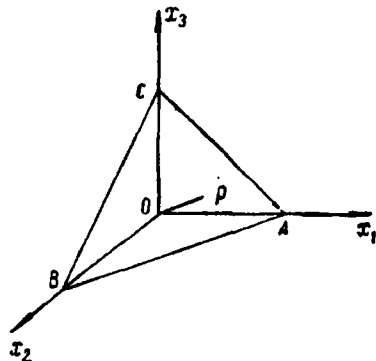


Рис. 57. К выводу тензора напряжений.

и, так как $S_{BOC} : S_{ABC}$ и т. д. представляют собой направляющие косинусы нормали OP к поверхности ABC в системе координат x_1, x_2, x_3 , равные l_1, l_2, l_3 , имеем

$$p_1 = t_{11}l_1 + t_{21}l_2 + t_{31}l_3$$

и вообще

$$p_i = \sum_k t_{ki} l_k. \quad (6,6)$$

Величины t_{ki} представляют компоненты вещественного и, как нетрудно показать, симметричного тензора напряжений

$$t_{ik} = t_{ki}. \quad (6,7)$$

Для малых сил и деформаций справедлив установленный экспериментально и, как мы увидим, обоснованный теоретически закон Гука, согласно которому деформации пропорциональны напряжениям. Следовательно, если справедлив закон Гука, то компоненты тензора деформаций должны быть линейными функциями компонент тензора напряжений:

$$u_{ik} = at_{11} + bt_{12} + \dots + ht_{32} + it_{33}.$$

Коэффициенты a, b, \dots , при помощи которых компоненты одного тензора второго ранга преобразуются в компоненты другого тензора второго ранга, сами должны быть компонентами тензора четвертого ранга

$$u_{ik} = \sum_{l, m} s_{iklm} t_{lm} \quad (i, k, l, m = 1, 2, 3). \quad (6,8)$$

Величины s_{iklm} — носят название модулей упругости. Обратное соотношение имеет вид

$$t_{ik} = \sum_{l, m} c_{iklm} u_{lm}. \quad (6,9)$$

Величины c_{iklm} называются упругими постоянными.

Общее число компонент тензора четвертого ранга в трехмерном пространстве равно 81. Однако, вследствие симметричности тензоров t_{ik} и u_{lm} (условия (6,5) и (6,7)), число различных констант сокращается до 36. В самом деле, имеем

$$t_{ik} = c_{ik11} u_{11} + c_{ik22} u_{22} + c_{ik33} u_{33} + (c_{ik12} + c_{ik21}) u_{12} + \\ + (c_{ik13} + c_{ik31}) u_{13} + (c_{ik23} + c_{ik32}) u_{23}.$$

и, так как

$$dA = \sum_i \frac{\partial A}{\partial u_i} du_i,$$

находим, подставляя (6,10),

$$t_1 = -\frac{\partial A}{\partial u_1} = c_{11}u_1 + \dots + 2c_{16}u_6 \quad \text{и т. д.}$$

и

$$\frac{\partial t_1}{\partial u_2} = c_{12} = -\frac{\partial^2 A}{\partial u_1 \partial u_2},$$

но

$$t_2 = -\frac{\partial A}{\partial u_2} = c_{21}u_1 + \dots + 2c_{26}u_6 \quad \text{и т. д.}$$

и

$$\frac{\partial t_2}{\partial u_1} = c_{21} = -\frac{\partial^2 A}{\partial u_2 \partial u_1}.$$

Следовательно,

$$c_{12} = c_{21},$$

и вообще

$$c_{ik} = c_{ki}. \quad (6,13)$$

Аналогичным образом, вследствие (6,12), имеем:

$$s_{ik} = s_{ki}. \quad (6,14)$$

Следовательно, коэффициенты c_{ik} и s_{ik} представляются симметричными матрицами¹—число независимых коэффициентов, в общем случае, уменьшается с 36 до 21.

Рассмотрим, как будут выглядеть эти матрицы при наличии определенной симметрии у кристалла. Симметрия упрощает матрицу, уменьшая число независимых коэффициентов. Не следует ожидать, что в отношении упругих констант будет иметь место такое же упрощение, с каким мы встречались в отношении скоростей распространения света: в последнем случае мы имели дело с тензором диэлектрической постоянной второго ранга, а в рассматриваемой задаче тензоры имеют ранг, равный четырем.

¹ Эта матрица соответствует симметричному вещественному тензору второго ранга в шестимерном пространстве. Нам следует иметь в виду, что в действительности речь идет о компонентах тензора четвертого ранга.

Начнем с наиболее низкой симметрии — с триклинной системы. В этом случае никаких ограничений на тензоры, характеризующие упругие свойства, не накладывается и наши матрицы имеют вид:

$$\begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{array} \\ \hline \end{array}
 \quad
 \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{cccccc} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ & & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ & & & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ & & & & s_{55} & s_{56} \\ & & & & & s_{66} \end{array} \\ \hline \end{array}
 \quad (6,15)$$

Мы выписываем только компоненты с одной стороны диагонали — остальные компоненты им симметричны. Число независимых компонент равно 21, выбором трех осей координат мы внесем три дополнительных условия и уменьшим число постоянных до 18.¹ Симметрия тензоров (6,15) есть C_1 .

В случае моноклинной системы имеется ось второго порядка, скажем x_3 . Совершим поворот около этой оси на 180° . Направляющие косинусы новых осей координат x'_1, x'_2, x'_3 в системе старых осей x_1, x_2, x_3 представляются табличкой

$$\begin{array}{c|ccc} & x'_1 & x'_2 & x'_3 \\ \hline x_1 & -1 & 0 & 0 \\ x_2 & 0 & -1 & 0 \\ x_3 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

Компоненты тензора четвертого ранга преобразуются при повороте системы координат как произведение четырех векторов. Обозначив направляющие косинусы таблички буквами γ_{ik} , получаем

$$\begin{aligned}
 s'_{1111} &= \gamma_{11}\gamma_{11}\gamma_{11}\gamma_{11}s_{1111} = s_{1111} \\
 s'_{1122} &= \gamma_{11}\gamma_{11}\gamma_{22}\gamma_{22}s_{1122} = s_{1122} \\
 & \text{и т. д.} \\
 s'_{1113} &= \gamma_{11}\gamma_{11}\gamma_{11}\gamma_{33}s_{1113} = -s_{1113} = 0 \\
 & \text{и т. д.}
 \end{aligned}$$

¹ Ср. Л. Ландау и Е. Лифшиц, цит. соч., § 125.

Имеем:

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\
 & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & c_{26} \\
 & & c_{33} & 0 & 0 & c_{36} \\
 & & & c_{44} & c_{45} & 0 \\
 & & & & c_{55} & 0 \\
 & & & & & c_{66}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc}
 s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & s_{16} \\
 & s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & s_{26} \\
 & & s_{33} & 0 & 0 & s_{36} \\
 & & & s_{44} & s_{45} & 0 \\
 & & & & s_{55} & 0 \\
 & & & & & s_{66}
 \end{array}$$

(6,15a)

Число независимых компонент равно 13. Оно может быть уменьшено на единицу заданием направления одной из координатных осей x_1, x_2 . Симметрия тензоров есть C_{2h} .

В случае ромбической системы наличие трех взаимно перпендикулярных осей второго порядка приводит к тому, что обращаются в нуль все компоненты, имеющие нечетное число одинаковых индексов. Имеем 9 различных компонент. Симметрия тензоров V_h .

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\
 & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & c_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & c_{55} & 0 \\
 & & & & & c_{66}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc}
 s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 & s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & 0 \\
 & & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & s_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & s_{55} & 0 \\
 & & & & & s_{66}
 \end{array}$$

(6,15б)

Тетрагональная система. Группы C_4, C_{4h} и C_{4v} характеризуются матрицами:

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\
 & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & -c_{16} \\
 & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & c_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & c_{44} & 0 \\
 & & & & & c_{66}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc}
 s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & s_{16} \\
 & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & -s_{16} \\
 & & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & s_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & s_{44} & 0 \\
 & & & & & s_{66}
 \end{array}$$

(6,15в)

Симметрия тензоров есть C_{4h} .

Число независимых компонент равно 7.

Для остальных групп (S_4 , $D_{2d} = V_d$, D_4 , D_{4h}) $c_{16} = s_{16} = 0$ и число компонент уменьшается до 6 (симметрия тензоров D_{4h}).

Для групп C_3 , C_{3i} (тригональная система) число компонент также равно 7.

Матрицы имеют вид (6,15 г).

Симметрия тензоров C_{3i} .

$$\begin{array}{ccccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & -c_{25} & 0 & \\
 & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & c_{25} & 0 & \\
 & & c_{33} & 0 & 0 & 0 & \\
 & & & c_{44} & 0 & c_{25} & \\
 & & & & c_{14} & c_{14} & \\
 & & & & & \frac{c_{11}-c_{12}}{2} &
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc}
 s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & -s_{25} & 0 & \\
 & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & s_{25} & 0 & \\
 & & s_{33} & 0 & 0 & 0 & \\
 & & & s_{44} & 0 & 2s_{25} & \\
 & & & & & s_{44} & 2s_{14} \\
 & & & & & & 2(s_{11}-s_{12})
 \end{array} \quad (6,15г)$$

Для групп C_{3v} , D_3 , D_{3d} (симметрия тензора D_{3d}) обращаются в нуль константы c_{25} и s_{25} в матрицах (6,15г).

Для групп C_6 , D_6 , C_{6h} , C_{6v} , D_{6h} гексагональной системы, для групп D_{3h} и C_{3h} , имеем тензоры с симметрией $D_{\infty h}$, содержащие 5 констант:

$$\begin{array}{ccccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 & \\
 & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 & \\
 & & c_{33} & 0 & 0 & 0 & \\
 & & & c_{44} & 0 & 0 & \\
 & & & & c_{44} & 0 & \\
 & & & & & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) &
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc}
 s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 & \\
 & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 & \\
 & & s_{33} & 0 & 0 & 0 & \\
 & & & s_{44} & 0 & 0 & \\
 & & & & s_{44} & 0 & \\
 & & & & & 2(s_{11}-s_{12}) &
 \end{array} \quad (6,15д)$$

Это — случай аксиальной симметрии.

Для кубической системы симметрия тензора O_n — три константы

c_{11}	c_{12}	c_{12}	0	0	0
	c_{11}	c_{12}	0	0	0
		c_{11}	0	0	0
			c_{44}	0	0
				c_{44}	0
					c_{44}

s_{11}	s_{12}	s_{12}	0	0	0
	s_{11}	s_{12}	0	0	0
		s_{11}	0	0	0
			s_{44}	0	0
				s_{44}	0
					s_{44}

(6,15e)

И, наконец, в случае изотропного тела остаются только две константы, характеризующие упругие свойства при продольном растяжении и поперечном сжатии:

c	c_1	c_1	0	0	0
	c	c_1	0	0	0
		c	0	0	0
			$\frac{1}{2}(c-c_1)$	0	0
				$\frac{1}{2}(c-c_1)$	0
					$\frac{1}{2}(c-c_1)$

s	s_1	s_1	0	0	0
	s	s_1	0	0	0
		s	0	0	0
			$\frac{1}{2}(s-s_1)$	0	0
				$\frac{1}{2}(s-s_1)$	0
					$\frac{1}{2}(s-s_1)$

(6,15ж)

Таким образом, существует 10 форм тензоров коэффициентов упругости и модулей упругости.¹ Тензор диэлектрической постоянной твердого тела изменяется под влиянием упругих деформаций. Так, изотропные тела (стекло), будучи подвергнуты одностороннему сжатию, приобретают свойства одноосного кристалла. Соотношения в общем случае анизотропного кристалла определяются так называемыми упруго-оптическими и пьезооптическими постоянными. Как показывает опыт, двойное лучепреломление у деформированного изотропного тела или изменение двойного лучепреломления у дефор-

¹ Подробнее о теории упругости см. в цитированной книге Л. Ландау и Е. Лифшица.

мированного кристалла пропорционально деформациям, если они малы и не превышают предела упругости. При деформации кристалла в нем попережнему сохраняют свою силу законы распространения света в анизотропной среде, изложенные в главе 4, но изменяется положение системы оптических осей и главные значения показателей преломления. Задача заключается в том, чтобы связать эти изменения с составляющими тензора деформаций и тензора напряжений, свойственных данному кристаллу или изотропному телу. Для этой цели воспользуемся уравнением индикатрисы световой волны в кристалле — уравнением эллипсоида нормалей (4,27), которое мы запишем здесь в форме

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} - 1 = 0, \quad (6,16)$$

где n_1, n_2, n_3 — главные показатели преломления кристалла. Переходя от системы главных осей эллипсоида нормалей x_1, x_2, x_3 к произвольной прямоугольной координатной системе x_1, x_2, x_3' , мы преобразуем уравнение (6,16) к форме

$$\frac{x_1'^2}{n_{11}^2} + \frac{x_2'^2}{n_{22}^2} + \frac{x_3'^2}{n_{33}^2} + 2 \left(\frac{x_2' x_3'}{n_{23}^2} + \frac{x_3' x_1'}{n_{31}^2} + \frac{x_1' x_2'}{n_{12}^2} \right) - 1 = 0. \quad (6,17)$$

Величины n_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$) называются оптическими параметрами недеформированного кристалла. Они определяются через n_1, n_2, n_3 и направляющие косинусы системы осей x_1, x_2, x_3 в системе x_1, x_2, x_3'

$$\frac{1}{n_{ik}^2} = \frac{(x_1, x_i')(x_1, x_k')}{n_1^2} + \frac{(x_2, x_i')(x_2, x_k')}{n_2^2} + \frac{(x_3, x_i')(x_3, x_k')}{n_3^2}. \quad (6,18)$$

Обратно, из значений n_{ik} в заданной координатной системе x_1, x_2, x_3' можно определить все 9 направляющих косинусов

И, заменяя $n_{ik}^2 n_{ik}^2$ на n^4 (n — средний показатель преломления), напишем

$$\Delta \varepsilon_{11} = -n^4 (p_{11}u_1 + p_{12}u_2 + p_{13}u_3 + 2p_{14}u_4 + 2p_{15}u_5 + 2p_{16}u_6) \quad (6,20a)$$

и т. д.

Коэффициенты p_{ik} — компоненты тензора четвертого ранга — носят название упругооптических постоянных. Вследствие линейной зависимости между компонентами тензора деформации и тензора напряжений, мы можем выразить $\Delta \varepsilon_{ik}$ через компоненты этого последнего тензора:

$$\Delta \varepsilon_{11} = n^4 (q_{11}t_1 + q_{12}t_2 + q_{13}t_3 + 2q_{14}t_4 + 2q_{15}t_5 + 2q_{16}t_6). \quad (6,21)$$

Постоянные q_{ik} , также компоненты тензора четвертого ранга, — носят название пьезооптических постоянных кристалла. И p_{ik} и q_{ik} зависят от природы кристалла, от температуры и обладают дисперсией.

В силу связи между тензорами t и u и в силу (6,20) и (6,21), получаем

$$p_{im} = \sum_{k=1}^6 q_{ik} c_{mi}; \quad q_{im} = \sum_{k=1}^6 p_{ik} s_{mi}, \quad (6,22)$$

где c — модули и s — коэффициенты упругости.

Имеем для различных групп симметрии следующую форму этих матриц.

Триклинная система — 36 констант, в общем случае отличных от нуля.

Моноклинная система — обе матрицы имеют вид:

20 констант

p_{11}	p_{12}	p_{13}	0	0	p_{16}
p_{21}	p_{22}	p_{23}	0	0	p_{26}
p_{31}	p_{32}	p_{33}	0	0	p_{36}
0	0	0	p_{44}	p_{45}	0
0	0	0	p_{54}	p_{55}	0
0	0	0	0	0	p_{66}

(6,23)

Ромбическая система:

12 констант

p_{11}	p_{12}	p_{13}	0	0	0
p_{21}	p_{22}	p_{23}	0	0	0
p_{31}	p_{32}	p_{33}	0	0	0
0	0	0	p_{44}	0	0
0	0	0	0	p_{55}	0
0	0	0	0	0	p_{66}

(6,23a)

Тетрагональная система — группы C_4 , C_{4h} , C_{4v} :

9 констант

p_{11}	p_{12}	p_{13}	0	0	p_{16}
p_{12}	p_{11}	p_{13}	0	0	$-p_{16}$
p_{31}	p_{31}	p_{33}	0	0	0
0	0	0	p_{44}	0	0
0	0	0	0	p_{44}	0
$p_{61} - p_{61}$	0	0	0	0	p_{66}

(6,23б)

Тетрагональная система — остальные группы — то же, но $p_{16} = p_{61} = 0$.

Кубическая система:

3 константы

p_{11}	p_{12}	p_{12}	0	0	0
p_{12}	p_{11}	p_{12}	0	0	0
p_{12}	p_{12}	p_{11}	0	0	0
0	0	0	p_{44}	0	0
0	0	0	0	p_{44}	0
0	0	0	0	0	p_{44}

(6,23в)

Для остальных систем вид матриц упругооптических и пьезооптических постоянных отличается друг от друга.

Тригональная система, группа C_{3h} :

11 констант

p_{11}	p_{12}	p_{13}	p_{14}	$-p_{25}$	0
p_{12}	p_{11}	p_{13}	$-p_{14}$	p_{25}	0
p_{31}	p_{31}	p_{33}	0	0	0
p_{41}	$-p_{41}$	0	p_{44}	p_{45}	p_{52}
$-p_{52}$	p_{52}	0	$-p_{45}$	p_{44}	p_{41}
0	0	0	p_{25}	p_{14}	$\frac{1}{2}(p_{11} - p_{12})$

и

q_{11}	q_{12}	q_{13}	q_{14}	$-q_{25}$	0
q_{12}	q_{11}	q_{13}	$-q_{14}$	q_{25}	0
q_{31}	q_{31}	q_{33}	0	0	0
q_{41}	$-q_{41}$	0	q_{44}	q_{45}	$2q_{52}$
$-q_{52}$	q_{52}	0	$-q_{45}$	q_{44}	$2q_{41}$
0	0	0	q_{25}	q_{14}	$2(q_{11} - q_{12})$

(6,23г)

Для групп C_{3v} , D_3 , D_{3d} обращаются в нуль коэффициенты p_{25} , p_{52} , p_{45} . Остается 8 констант.

Гексагональная система — все группы:

6 констант

p_{11}	p_{12}	p_{13}	0	0	0
p_{12}	p_{11}	p_{13}	0	0	0
p_{31}	p_{31}	p_{33}	0	0	0
0	0	0	p_{44}	0	0
0	0	0	0	p_{44}	0
0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}(p_{11} - p_{12})$

и

q_{11}	q_{12}	q_{13}	0	0	0
q_{12}	q_{11}	q_{13}	0	0	0
q_{31}	q_{31}	q_{33}	0	0	0
0	0	0	q_{44}	0	0
0	0	0	0	q_{44}	0
0	0	0	0	0	$2(q_{11} - q_{12})$

(6,23д)

Коэффициенты p_{ik} , q_{ik} определяются из изменений двойного лучепреломления — оптических постоянных, вызванных деформацией.

Приводим значения этих коэффициентов для некоторых кристаллов кубической системы (табл. 39).

Таблица 39

Кристалл	Пьезооптические постоянные			Упругооптические постоянные		
	$(q_{11}-q_{12}) \cdot 10^6$	$q_{12} \cdot 10^6$	$q_{44} \cdot 10^6$	$p_{11}-p_{12}$	p_{12}	p_{44}
Каменная соль . .	-1,183	+1,43	-0,833	-0,0408	+0,178	-0,0108
Калиево-алюминиевые квасцы . . .	-4,30		-0,455			
Аммоний-алюминиевые квасцы . .	-4,462		-0,774			
Флюорит	-1,420	+1,134	+0,685	-0,1722	+0,228	+0,0236
Сильвин	+1,67		-4,22	+1,0595		-0,0276

Отсылая читателя за дальнейшими подробностями к специальной литературе,¹ остановимся вкратце на деформационном двойном лучепреломлении изотропных тел.

Изотропное твердое тело является либо поликристаллом — агрегатом беспорядочно расположенных монокристаллов, либо, по существу, переохлажденной жидкостью, имеющей квазикристаллическую структуру (стекло, высокомолекулярные соединения).

В общем виде затруднительно дать молекулярную теорию деформационного двойного лучепреломления изотропных тел, однако феноменологическая теория этих явлений может быть построена без большого труда.

¹ F. Pockels. Lehrbuch der Kristalloptik (1906);
G. Szivessi. Handbuch der Physik 21 (1929).

Изотропное тело характеризуется идентичными матрицами упругооптических и пьезооптических постоянных:

2 кон- станты	$P_{11} P_{12} P_{12}$	0	0	0
	$P_{12} P_{11} P_{12}$	0	0	0
	$P_{12} P_{12} P_{11}$	0	0	0
	0 0 0	$\frac{1}{2} (p_{11} - p_{12})$	0	0
	0 0 0	0	$\frac{1}{2} (p_{11} - p_{12})$	0
	0 0 0	0	0	$\frac{1}{2} (p_{11} - p_{12})$

(6,24)

Обычно принято пользоваться постоянными

$$p = \frac{n}{2} p_{12}, \quad p' = \frac{n}{2} p_{11}; \quad q = \frac{n^2}{2} q_{12}, \quad q' = \frac{n^2}{2} q_{11}, \quad (6,25)$$

где n — показатель преломления недеформированного тела.

Как мы уже указывали, при одностороннем сжатии изотропное тело становится двоякопреломляющим — приобретает свойства одноосного кристалла, оптическая ось которого параллельна направлению сжатия. Обозначив посредством n_o показатель преломления для линейно поляризованного света, распространяющегося перпендикулярно к этому направлению, причем электрический вектор световой волны колеблется также перпендикулярно направлению сжатия, и посредством n_e — показатель преломления для такой же волны, но с электрическим вектором, колеблющимся параллельно направлению сжатия, получаем

$$\left. \begin{aligned} n_o &= n \left[1 + \frac{P}{\epsilon} \left\{ \mu \left(1 - \frac{1}{n} \right) + (1 - \mu) p - \mu p' \right\} \right] \\ n_e &= n \left[1 + \frac{P}{\epsilon} \left\{ \mu \left(1 - \frac{1}{n} \right) + p' - 2\mu p \right\} \right]. \end{aligned} \right\} (6,26)$$

Здесь P — давление, ϵ — модуль упругости и μ — отношение поперечного сжатия к продольному растяжению изотропного тела. В случае растяжения надо пользоваться теми же формулами, но со знаком минус. Двойное лучепреломление равно

$$n_e - n_o = \frac{nP}{\epsilon} (1 + \mu) (p' - p). \quad (6,27)$$

Наиболее удобным способом изучения деформационного двойного лучепреломления служит наблюдение интерференционных явлений в поляризованном свете. Ввиду простоты и относительно высокой точности такого рода определений, они широко применяются для изучения деформаций и натяжений в твердых телах. При этом весьма ценные результаты дает метод моделирования: уменьшенная модель той или иной механической детали или конструкции изготавливается из прозрачной пластмассы и подвергается механическим воздействиям, аналогичным тем, которые имеют место в практике работы данного механизма. Натяжения, возникающие при этом в модели, изучаются указанным способом. Таким образом удается определить как главные направления напряжений, так и их величину. Соответствующие исследования вошли в практику производства в Советском Союзе и отечественное приборостроение выпускает для них первоклассные инструменты.

Интересно отметить, что односторонняя деформация изотропного твердого тела может вызвать не только двойное лучепреломление, но и дихроизм. Так, окрашенная пленка целлофана, будучи подвергнута одностороннему растяжению, приобретает свойства поляроида — способность пропускать свет данной длины волны только с определенным направлением поляризации.

При всесторонней одинаковой деформации, изотропное тело остается изотропным, но изменяет свой показатель преломления:

$$n' = n \left\{ 1 \mp \frac{1}{3} (p' + 2p) K \right\}, \quad (6,28)$$

где

$$\frac{K}{3} = u_{x_1 x_1}' = u_{x_2 x_2}' = u_{x_3 x_3}'.$$

Знак — относится к всестороннему сжатию, знак + — к всестороннему растяжению.

Значительный интерес представляют исследования оптической анизотропии высокомолекулярных веществ, возникающей при их растяжении.¹

С одной стороны, поскольку при больших растяжениях каучуки кристаллизуются, двойное лучепреломление может

¹ В. Н. Цветков. Вестник ЛГУ № 1 (1947), стр. 72.

быть применено для изучения этих процессов кристаллизации. С другой стороны, изучение временного хода Δn позволяет исследовать релаксационные процессы в полимерах. В области малых напряжений предельное значение Δn пропорционально приложенному напряжению

$$\Delta n = \Delta \epsilon \cdot P.$$

Фотоэластическая постоянная $\Delta \epsilon$ характеризует при низких температурах — ниже T_g , точки стеклования полимера, — обычный атомарный эффект, т. е. изменение междуатомных расстояний под действием напряжения. Порядок величины атомарного эффекта в полимерах тот же, что и в обычных твердых телах (для полистирола $6 \cdot 10^{-18}$). При температурах, лежащих выше точки стеклования, $\Delta \epsilon$ резко возрастает, характеризуя эффект высокоэластичности, определяемый свободой ориентации отдельных звеньев закрученной полимерной цепочки (ср. стр. 284). Возможны случаи, в которых $\Delta \epsilon$, соответствующие атомарному и высокоэластическому эффекту, имеют разные знаки, в этом случае знак Δn при переходе через T_g меняется (Цветков, Трапезникова, Тверская).¹ Величины $\Delta \epsilon$ и, соответственно, Δn не зависят от степени полимеризации в широком интервале молекулярных весов.

Теория Куна позволяет связать фотоэластический коэффициент в области высокой эластичности с анизотропией поляризуемости статистических элементов нитевидных молекул полимера. Теория дает

$$\Delta \epsilon = \frac{\Delta n}{P} = \frac{\pi}{36} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (a_1 - a_2) \frac{1}{kT},$$

где $a_1 - a_2$ — анизотропия поляризуемости статистического элемента (тензор поляризуемости которого принят аксиально-симметричным).

Для каучука $\Delta \epsilon = 2 \cdot 10^{-10}$, чему соответствует $a_1 - a_2 = 73 \cdot 10^{-26} \text{ с.м.}^3$. Тот же порядок величины получается для других полимеров. Как мы видели, анизотропия поляризуемости обычных молекул имеет такой же порядок величины (этилен $20 \cdot 10^{-26}$, стирол $40 \cdot 10^{-26} \text{ с.м.}^3$).

¹ В. Н. Цветков, цит. соч.

Более непосредственный оптический метод исследования величины и формы больших молекул в их растворах дает двойное лучепреломление в потоке (эффект Максвелла, см. ниже § 51, 52).

В заключение этого параграфа рассмотрим существенный для дальнейшего вопрос об изотермических и адиабатических значениях упругих и упрягооптических постоянных. Обычно приводимые значения — изотермические. В тех случаях, когда деформации внутри твердого тела меняются с большой частотой — например при распространении ультразвуковой волны, они характеризуются адиабатическими значениями постоянных. Рассмотрим вопрос в общем виде, следуя за Г. П. Мотулевич.¹ Имеем для тензора деформации, возникшей в результате адиабатически приложенного напряжения t_{ij} ,

$$u_{ij}^{\text{адiab.}} = u_{ij}^0 + a_{ij} \Delta T. \quad (6,29)$$

u_{ij}^0 — деформация, возникшая в кристалле, находившемся при температуре T_0 под действием изотермически приложенного того же напряжения t_{ij} ; ΔT — изменение температуры, возникшее в теле; $a_{ij} \Delta T$ — симметричный тензор деформации при свободном тепловом расширении тела. Следовательно,

$$t_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl}^{\text{изотерм.}} u_{kl}^0 = \sum_{k,l} c_{ijkl}^{\text{адiab.}} u_{kl} = \sum_{k,l} c_{ijkl}^{\text{адiab.}} (u_{kl}^0 + a_{kl} \Delta T),$$

откуда

$$\sum_{k,l} (c_{ijkl}^{\text{адiab.}} - c_{ijkl}^{\text{изотерм.}}) u_{kl}^0 = - \sum_{k,l} c_{ijkl}^{\text{адiab.}} a_{kl} \Delta T. \quad (6,30)$$

Величина ΔT находится из термодинамических соображений.

ΔT оказывается равным

$$\Delta T = - \frac{T_0}{c_{p\rho}} \sum_{kl} \sum_{mn} c_{klmn}^{\text{изотерм.}} u_{kl}^0 a_{mn}. \quad (6,31)$$

Окончательно

$$c_{ijqr}^{\text{адiab.}} - c_{ijqr}^{\text{изотерм.}} = \frac{T_0}{c_{p\rho}} \left(\sum_{kl} c_{ijkl} a_{kl} \right) \left(\sum_{mn} c_{qrmn} a_{mn} \right), \quad (6,32)$$

Аналогичное выражение для разности упрягооптических постоянных, полученной путем аналогичных рассуждений, имеет вид

$$p_{ijqr}^{\text{адiab.}} - p_{ijqr}^{\text{изотерм.}} = - \frac{T_0}{c_{p\rho}} \frac{1}{n^4} K_{ij} \sum_{k,l} c_{qrki}^{\text{изотерм.}} a_{kl}, \quad (6,33)$$

где K_{ij} — коэффициент „чистого“ температурного изменения оптической диэлектрической постоянной. Этот коэффициент для изотроп-

¹ Г. П. Мотулевич. Труды ФИАН 5 (1950).

ного тела, например, определяется следующим образом. Температурный коэффициент, выражающий действие теплового расширения

$$\left(\frac{d\epsilon}{dT}\right) = 2n \left(\frac{dn}{dT}\right) = 2n \frac{dn}{d\rho} \frac{d\rho}{dT}. \quad (6,34)$$

Обозначив посредством $\frac{\partial n}{\partial T}$ температурный коэффициент, определяемый изменением плотности при прямом действии температуры на показатель преломления, а посредством $\frac{dn}{dT} = \left(\frac{dn}{dT}\right) + \frac{\partial n}{\partial T}$ — соответствующее выражение для непосредственно наблюдаемого полного температурного коэффициента, напомним

$$\frac{d\epsilon}{dT} = 2n \left\{ \left(\frac{dn}{dT}\right) + \frac{\partial n}{\partial T} \right\}. \quad (6,35)$$

Так как изменение температуры сопровождается всесторонней деформацией, для которой имеет место условие (ср. (6,25)),

$$\rho \frac{\partial n}{\partial \rho} = \frac{n}{3} (p' + 2p), \quad (6,36)$$

имеем

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{dn}{dT} - \frac{\partial n}{\partial \rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{dn}{dT} + n (p' + 2p) \alpha, \quad (6,37)$$

где α — линейный коэффициент теплового расширения, и коэффициент чистого температурного изменения диэлектрической постоянной

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = 2n \frac{\partial n}{\partial T} = 2n \frac{dn}{dT} + 2n^2 (p' + 2p) \alpha. \quad (6,38)$$

Для кварца имеем

$$\frac{dn_1}{dT} = -6,50 \cdot 10^{-6}; \quad \frac{dn_2}{dT} = -7,54 \cdot 10^{-6},$$

$$\left(\frac{dn_1}{dT}\right) = -12,80 \cdot 10^{-6}; \quad \left(\frac{dn_2}{dT}\right) = -14,10 \cdot 10^{-6},$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial T} = +6,30 \cdot 10^{-6}; \quad \frac{\partial n_2}{\partial T} = +6,56 \cdot 10^{-6}.$$

Вычисленные разности оказываются очень малыми и не превышают нескольких процентов от самих значений соответствующих постоянных.

§ 31. Теплоемкость кристалла и его колебания

Вследствие сильного взаимодействия частиц кристалла флюктуации плотности, возникшие в какой-либо части объема кристалла, распространяются по всему кристаллу, как упругие волны. Кристалл есть упругая среда, свойства которой выражаются рассмотренными выше упругими и упругооптическими постоянными. В то же время упругие свойства кристалла — распространяющиеся в нем упругие волны — находят свое непосредственное выражение и в термодинамическом поведении кристалла, в частности в его теплоемкости. Именно при построении теории теплоемкости твердого тела впервые был поставлен и частично разрешен вопрос о собственных колебаниях кристаллической решетки, с которыми, согласно вышесказанному, должны быть тесно связаны оптические свойства кристалла и, в особенности, свойства света, рассеянного кристаллом. Объединение теории теплоемкости кристалла с теорией рассеяния света представляет собой главное содержание ряда классических работ Л. И. Мандельштама и его школы.¹ Эта глубокая идея Л. И. Мандельштама оказалась, как мы покажем, исключительно плодотворной, вызвав к жизни ряд открытий, из которых наиболее важным и выдающимся было открытие комбинационного рассеяния света. Не будет преувеличением сказать, что благодаря идеям Л. И. Мандельштама возникла новая область физики, возник ряд замечательных возможностей изучения строения молекул и кристаллов.

Мы дадим краткие сведения о теории теплоемкости кристаллического твердого тела;² эта теория послужит в некоторой степени обоснованием последующего изложения теории рассеяния света в кристаллах.

Классическая теория теплоемкости твердого тела приводит к закону Дюлонга и Пти

$$C_v = 3R \cong 6 \text{ кал/моль}. \quad (6,39)$$

Этот закон выводится, как известно, следующим образом. Предполагается равномерное распределение энергии по степеням

¹ См. Л. И. Мандельштам, Полное собр. трудов, 5, 416.

² См. М. А. Леонтович, Статистическая физика. Гостехиздат, 1944, § 39—42.

свободы. Каждая частица в кристалле обладает тремя степенями свободы, на каждую из них приходится средняя кинетическая энергия, равная $\frac{kT}{2}$, всего $\frac{3}{2} kT$. Однако, частица в кристалле обладает не только кинетической, но и потенциальной энергией, зависящей от смещения частицы из ее положения равновесия

$$U = U(r - r_0).$$

Разлагая это выражение в ряд по малым смещениям около положения равновесия, имеем

$$U = U_0 + \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \dots, \quad (6,40)$$

причем, так как в положении равновесия потенциальная энергия имеет минимум, линейный член в (6,40) равен нулю. Ограничиваясь малыми смещениями, мы можем считать U квадратичной функцией смещений и, следовательно, силу, действующую на частицу, линейной функцией смещения

$$f = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} (r - r_0).$$

Именно это предположение лежит в основе теории упругости. Находясь под действием упругой возвращающей силы, каждая частица в кристалле выполняет гармоническое колебание — является гармоническим осциллятором. Как известно, средняя потенциальная энергия гармонического осциллятора равна его средней кинетической энергии. Всего, следовательно, на каждую частицу приходится энергия, равная

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT = 3kT$$

и на N_A частиц (один моль) $3RT$. Следовательно, теплоемкость

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3R, \quad (6,41)$$

т. е. закон Дюлонга и Пти. Однако этот закон соблюдается при комнатной температуре далеко не для всех кристаллов, а при низкой температуре не соблюдается вовсе. Согласно (6,41) C_v не зависит от температуры. В действительности, при низких температурах C_v резко понижается, стремясь к значению $C_v = 0$ при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ (третье начало термодинамики). Для объяснения зависимости теплоемкости твердого тела от температуры, Эйнштейн (1906)¹ воспользовался идеей Планка, согласно которой излучение твердого тела квантовано. Эйнштейн предположил, что твердое тело представляет собой, в соответствии с изложенным, систему осцилляторов, но каждый осциллятор имеет квантованную энергию, может приобретать тепловую энергию отдельными квантами, равными $\hbar\omega$. Как мы знаем сейчас, энергия осциллятора

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (6,42)$$

где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$

Согласно основным положениям статистической физики, вероятность состояния осциллятора с энергией \mathcal{E}_n равна

$$e^{-\frac{\mathcal{E}_n}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}.$$

Следовательно, средняя энергия осциллятора (одна степень свободы частицы) равна

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{E}_n e^{-\frac{\mathcal{E}_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\mathcal{E}_n}{kT}}} = \mathcal{E}_0 + \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}. \quad (6,43)$$

\mathcal{E}_0 — нулевая энергия, равная $\frac{\hbar\omega}{2}$. Произведя суммирование, находим

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (6,43a)$$

¹ A. Einstein, Ann. der Physik 22, 180 (1907).

Тело, состоящее из N частиц, имеет $3N$ степеней свободы и энергию, равную

$$\bar{\mathcal{E}} = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (6,44)$$

Теплоемкость C_v равна

$$C_v = \frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial T} = \frac{3N(\hbar\omega)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{k^2 T (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2}. \quad (6,45)$$

При высоких температурах, удовлетворяющих условию $kT \gg \hbar\omega$, получаем попрежнему $C_v = 3Nk$.

Температурный ход C_v (6,45) показан на рис. 58. В действительности, как показывает опыт, кривая $C_v(T)$ медленнее

приближается к нулевому значению вблизи абсолютного нуля температуры и, что самое существенное, твердое тело нельзя охарактеризовать какой-то одной единственной частотой упругих колебаний ω . Мы видели, что упругие свойства твердого тела достаточ-

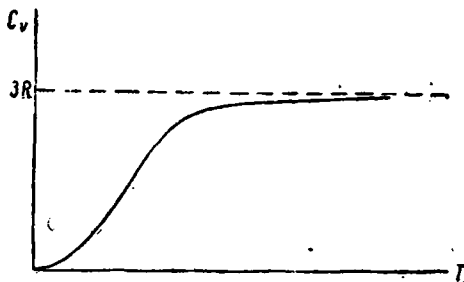


Рис. 58. Кривая теплоемкости твердого тела.

но сложны и существенно зависят от его симметрии. Мы должны рассматривать колебания всех частиц твердого тела, как связанные. Потенциальная энергия всей совокупности частиц кристалла должна зависеть не только от квадратов смещений отдельных частиц из положений равновесия, но и от произведений смещений различных частиц, так как силы, действующие на данную частицу, зависят от смещений соседних частиц.

Мы можем, однако, попрежнему представить энергию системы как сумму энергий гармонических осцилляторов, соответствующих отдельным нормальным колебаниям системы, общее

число которых равно числу степеней свободы системы, т. е. $3N$. В каждом нормальном колебании принимают участие все частицы системы.

Мы имеем право пользоваться для отдельного нормального колебания прежним выражением (6,43а)

$$\mathcal{E}_k = \frac{\hbar\omega_k}{2} + \frac{\hbar\omega_k}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{kT}} - 1} \quad (6,43б)$$

и находим, что средняя энергия кристалла равна

$$\bar{\mathcal{E}} = \sum_{k=1}^{3N} \bar{\mathcal{E}}_k = \mathcal{E}_0 + \sum_{k=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_k}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{kT}} - 1}, \quad (6,46)$$

где

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^{3N} \omega_k. \quad (6,46а)$$

Задача, таким образом, сводится к вычислению частот всех нормальных колебаний системы. Это — очень трудная задача. Дебай¹ нашел ее решение не для случая реального кристалла, всегда дискретного и характеризующегося по меньшей мере тремя упругими постоянными, но для непрерывного изотропного тела, характеризующегося двумя упругими постоянными для поперечного и продольного сжатия.

Для непрерывного тела мы можем заменить сумму (6,46) интегралом и написать

$$\bar{\mathcal{E}} = \int_0^{\omega_{\max}} \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right\} dZ(\omega). \quad (6,47)$$

Функция Z дает распределение нормальных колебаний по частотам — $Z(\omega)$ есть число нормальных колебаний с частотами, не превышающими ω . Верхний предел интегрирования есть ω_{\max} , наибольшая частота колебаний изотропной упругой сплошной среды. Для нахождения интеграла (6,47) нужно найти $Z(\omega)$. Вырежем кубик из нашего тела со стороной L . Выберем оси

¹ P. Debye. Ann. der Physik 39, 789 (1912).

координат вдоль ребер куба. Собственные колебания куба образуют стоячие волны. Смещение точки x, y, z может быть представлено в виде

$$u(x, y, z) = \sin 2\pi k_x x \cdot \sin 2\pi k_y y \cdot \sin 2\pi k_z z. \quad (6,48)$$

Имеем

$$|\vec{k}| = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2} = \frac{1}{\lambda}, \quad (6,49)$$

где λ — длина стоячей волны.

Всего существует 8 волн с одним и тем же значением λ , но разными направлениями распространения:

$$\begin{array}{ll} +k_x + k_y + k_z & -k_x + k_y - k_z \\ +k_x + k_y - k_z & -k_x - k_y + k_z \\ +k_x - k_y + k_z & +k_x - k_y - k_z \\ -k_x + k_y + k_z & -k_x - k_y - k_z \end{array}$$

Возможные значения λ определяются граничными условиями на поверхности куба. Находим

$$k_x = \frac{n_x}{2L}, \quad k_y = \frac{n_y}{2L}, \quad k_z = \frac{n_z}{2L}, \quad (6,50)$$

где n_x, n_y, n_z — целые числа.

Каждому волновому вектору \vec{k} , каждой длине волны λ соответствуют три различных типа колебаний, три волны, определяемые распространением в теле двух поперечных и одной продольной волны. Имеем

$$\left. \begin{array}{l} v_1 \lambda = v_2 \lambda = c_2, \\ v_3 \lambda = c_1, \end{array} \right\} \quad (6,51)$$

где c_t — скорость поперечной, c_l — продольной волны.

Число продольных колебаний с частотами, лежащими в интервале от ν до $\nu + d\nu$, равно числу векторов \vec{k} в интервале

$$\frac{\nu}{c_l} \leq |\vec{k}| \leq \frac{\nu + d\nu}{c_l}.$$

Это число равно числу векторов \vec{k} с положительными целыми n_x, n_y, n_z , концы которых лежат в шаровом слое, определяемом радиусами

$$\frac{2Lv}{c_l} \leq (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} \leq \frac{2L(v + dv)}{c_l},$$

т. е. число, асимптотически равное одной восьмой объема шарового слоя, равного

$$4\pi \cdot 8 \left(\frac{L}{c_l}\right)^3 v^2 dv.$$

Число поперечных колебаний вдвое больше, но вместо c_l в соответствующее выражение надо подставить c_t . Полное число колебаний с частотами, лежащими в интервале от ν до $\nu + d\nu$, равно

$$dZ(\nu) = Z(\nu) d\nu = 4\pi L^3 \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu^2 d\nu, \quad (6,52)$$

где $L^3 = V$ — объем тела.

В дискретном твердом теле, в отличие от континуума, существенны фазы упругой волны в отдельных точках. Этим

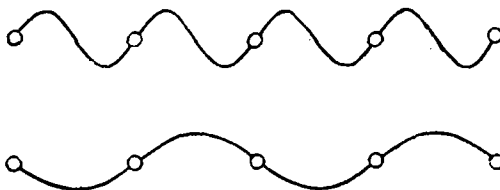


Рис. 59. Колебания простой линейной цепочки.

вводится верхний предел для $|\vec{k}|$ (нижний для λ). Действительно, две волны, изображенные на рис. 59, совершенно эквивалентны в кристаллической решетке. Мы имеем, следовательно, право ограничиться рассмотрением длинных волн, с λ , не меньшей, чем расстояние между соседними частицами в решетке. Полное число волн, создающих смещения u (6,48), различные в различных точках дискретной системы, равно числу его степеней свободы.

Для очень длинных волн, с λ , много большими расстояния между частицами, строение решетки становится мало существенным, и мы можем руководствоваться теорией, развитой для континуума, для которого мы пользовались всего лишь двумя упругими постоянными, определяющими скорости c_t и c_l . Мы учтем структуру решетки условием

$$Z(v_{\max}) = 3N \quad (6,53)$$

или

$$4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \int_0^{v_{\max}} v^2 dv = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) v_{\max}^3 = 3N,$$

откуда

$$dZ(v) = Z(v) dv = 9N \frac{v^2}{v_{\max}^3} dv. \quad (6,54)$$

Подставляя в (6,47), находим

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{9N}{v_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right\} \omega^2 d\omega \quad (6,55)$$

или

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{9}{8} N \hbar \omega_{\max} + 3NkTD \left(\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} \right), \quad (6,55a)$$

где D — функция Дебая:

$$D(z) = \frac{3}{z^3} \int_0^z \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Вид функции Дебая показан на рис. 60. При низких температурах находим приближенное решение

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{9}{8} N \hbar \omega_{\max} + 3NkT \left\{ \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 - \dots \right\}, \quad (6,55b)$$

где Θ — характеристическая температура

$$\Theta = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k}.$$

Из (6,55a) находим теплоемкость при низких T

$$C_v = 3Nk \left\{ \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 + \dots \right\}. \quad (6,56)$$

При высоких T :

$$C_v = 3Nk \left\{ 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 + \frac{1}{560} \left(\frac{\theta}{T} \right)^4 - \dots \right\}. \quad (6,56a)$$

Кривая $C_v(T)$, получаемая в теории Дебая, идет весьма близко к экспериментальной в области низких температур, но существенно отклоняется от нее в области, далекой от абсолютного

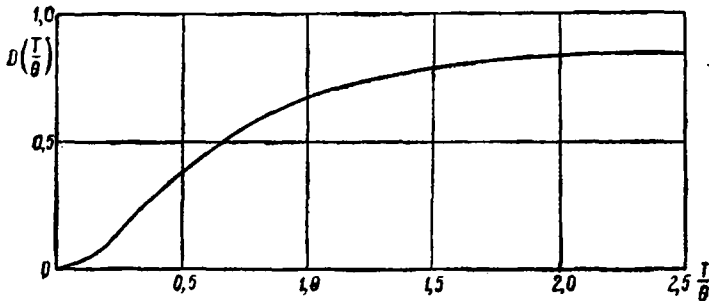


Рис. 60. Функция Дебая.

нуля. Рассмотрим подробнее чем это объясняется. Для этого исследуем колебание одномерной дискретной системы (Борн). Предполагаем, что все частицы системы одинаковы (рис. 61).

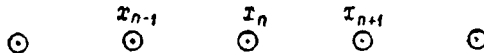


Рис. 61. Линейная цепочка.

Между соседними частицами действуют упругие силы. На n -ую частицу действуют силы: со стороны $(n-1)$ -ой частицы

$$f_{n, n-1} = K(x_n - x_{n-1}),$$

где K — постоянная, x_n и x_{n-1} — смещения n -ой и $(n-1)$ -ой частицы из положения равновесия. Со стороны $(n+1)$ -ой частицы действует сила противоположного направления, равная

$$f_{n+1, n} = K(x_{n+1} - x_n).$$

Уравнение движения n -ой частицы

$$m\ddot{x}_n = f_{n, n-1} - f_{n+1, n}$$

или

$$\ddot{x}_n + \frac{K}{m}(-x_{n-1} + 2x_n - x_{n+1}) = 0. \quad (6,57)$$

Ищем решения уравнений (6,57) для бесконечной цепочки в виде бегущей волны

$$x_n = Ae^{i(\omega t - \frac{2\pi a}{\lambda} n)}, \quad (6,58)$$

где a — расстояние между двумя соседними частицами, постоянная решетки. Очевидно, что $\frac{2\pi a}{\lambda}$ определяет разность фаз в колебаниях различных частиц, причем $\frac{2\pi a}{\lambda}$ изменяется в интервале от 0 до 2π или от $-\pi$ до π . Следовательно, $|\lambda|$ лежит в интервале от $2a$ до ∞ . Подставляя (6,58) в (6,57), находим

$$\omega^2 = 4 \frac{K}{m} \sin^2 \frac{\pi a}{\lambda} \quad (6,59)$$

и

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin \frac{\pi a}{\lambda} \right|. \quad (6,59a)$$

Скорость этой волны

$$c = \frac{\omega}{2\pi} \lambda = \frac{\dot{\omega} a}{\frac{2\pi a}{\lambda}} = a \sqrt{\frac{K}{m}} \left| \frac{\sin \frac{\pi a}{\lambda}}{\frac{\pi a}{\lambda}} \right|. \quad (6,60)$$

Имеет место дисперсия, так как $c = c(\lambda)$. Вид функции (6,59a) показан на рис. 62. Дисперсия (отклонение c от постоянного значения) становится заметной только при малых λ . Для достаточно длинных волн

$$c \cong a \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (6,60a)$$

выражение, аналогичное выражению для скорости упругой волны в непрерывном стержне

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (6,61)$$

где ρ — плотность и E — модуль Юнга — отношение силы к вызванной ею относительной деформации, т. е. в нашем случае

$$E = \frac{f_{n, n-1}}{\frac{x_n - x_{n-1}}{a}} = aK.$$

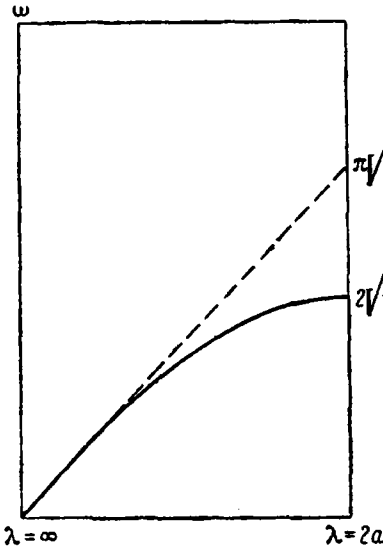


Рис. 62. Акустическая ветвь.

С другой стороны, в линейной цепочке $\rho = \frac{m}{a}$ и мы вновь получаем формулу (6,60а). Очевидно, что для непрерывного стержня дисперсии нет — величина (6,61) постоянна для любых длин волн. Для наиболее короткой волны $\lambda = 2a$ имеем частоту (ср. рис. 62)

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{2\pi c}{\lambda} = 2\pi a \sqrt{\frac{K}{m}} \frac{1}{2a} = \\ &= \pi \sqrt{\frac{K}{m}}. \end{aligned}$$

Следовательно, даже для самых коротких волн мы совершаем ошибку всего в 1,5 раза, заменяя дискретную цепочку непрерывным стержнем.

Для ограниченной цепочки, состоящей из N частиц, имеем граничные условия

$$\begin{aligned} x_0 &= 0; \\ x_{N+1} &= 0. \end{aligned}$$

В такой цепочке образуются стоячие волны

$$x_n = A \cos(\omega t - \varphi n + \gamma) + B \cos(\omega t + \varphi n + \delta), \quad (6,62)$$

где φ — разность фаз в двух соседних частицах, γ и δ — фазовые постоянные.

Из условия $x_0 = 0$ находим $A = -B$ и $\gamma = \delta$, следовательно,

$$x_n = 2A \sin(\omega t + \gamma) \sin \varphi n. \quad (6,62a)$$

Из условия $x_{N+1} = 0$ находим

$$\sin \varphi (N+1) = 0, \quad \varphi = \varphi_l = \frac{\pi l}{N+1}, \quad l = 1, 2, \dots, N.$$

Следовательно,

$$x_n = 2A \sin(\omega t + \gamma) \sin \frac{\pi l n}{N+1}, \quad l = 1, 2, \dots, N. \quad (6,626)$$

Всего мы нашли N нормальных колебаний с частотами, удовлетворяющими уравнению (6,57)

$$\omega_l = 2 \sqrt{\frac{K}{m}} \sin \frac{\varphi_l}{2} = 2 \sqrt{\frac{K}{m}} \sin \frac{\pi l}{2(N+1)}.$$

Очевидно, что в этом случае

$$0 < \omega_l \leq 2 \sqrt{\frac{K}{m}} \sin \frac{\pi N}{2(N+1)} < 2 \sqrt{\frac{K}{m}}.$$

Соответствующие длины волн равны

$$\lambda = \frac{2\pi a}{\varphi_l} = \frac{2a(N+1)}{l}.$$

На длине цепочки (или стержня), равной $a(N+1)$, укладывается целое число l полуволн.

Мы показали, что для длинных волн мы вправе пользоваться теорией Дебая — заменять дискретную систему непрерывным телом. Это достаточно хорошее предположение для низких температур, так как, благодаря фактору $e^{-h\omega/lT}$ (6,43) при малых hT , в энергии и теплоемкости существенны только малые кванты, соответствующие длинным волнам.

В какой мере теория Дебая справедлива для реального кристалла? Блэкман¹ проделал расчеты, аналогичные приведенным, но уже для случая трехмерной кубической решетки. Распределение нормальных колебаний по частотам здесь оказывается существенно иным и не может быть представлено формулой (6,54). Кривая имеет сложный характер, обладает максимумами при $\omega < \omega_{\max}$ (рис. 63). Уже в этом случае теория Дебая не выполняется строго. В еще большей степени отклонения от изложенной теории проявляются в кристаллах

¹ M. Blackman. Proc. Roy. Soc. A 159, 416 (1937). Ср. также E. Kellerman. Phys. Trans. Roy. Soc. 238, 513 (1940); Proc. Roy. Soc. A 178, 17 (1941).

с низкой симметрией и со сложным строением элементарной ячейки. Рассмотрим соответствующую последнему случаю одно-

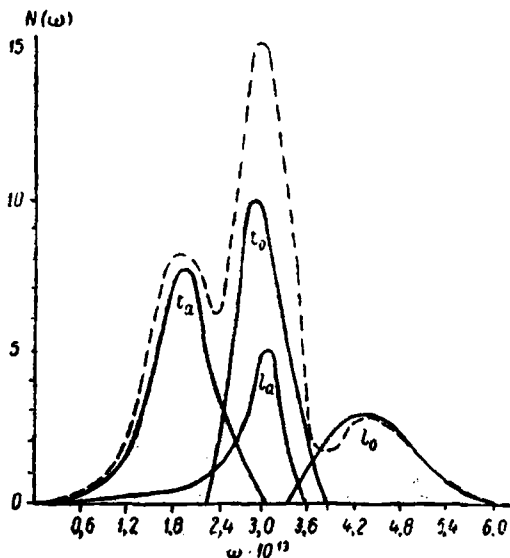


Рис. 63. Распределение по частотам для кристалла NaCl.

мерную модель (Борн). Пусть наша цепочка состоит из чередующихся частиц с массами m и M (рис. 64). Расстояние

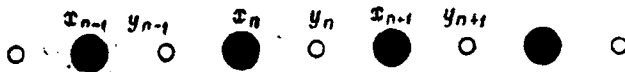


Рис. 64. Линейная модель ионной решетки.

между ближайшими одинаковыми частицами попрежнему равно a . Имеем, аналогично (6,57), уравнения движения частиц

$$M\ddot{x}_n + K(2x_n - y_n - y_{n-1}) = 0$$

$$m\ddot{y}_n + K(2y_n - x_n - x_{n+1}) = 0, \quad (6,63)$$

где x_n — смещения частиц с массами M , а y_n — смещения частиц с массами m . Для бесконечной цепочки ищем решения в виде

$$\left. \begin{aligned} x_n &= Ae^{i(\omega t - \frac{2\pi a}{\lambda} n)} \\ y_n &= Be^{i(\omega t - \frac{2\pi a}{\lambda} n)}. \end{aligned} \right\} \quad (6,64)$$

Подставляя (6,64) в (6,63), находим

$$\left. \begin{aligned} (2K - M\omega^2)A - K(1 + e^{i\frac{2\pi a}{\lambda}})B &= 0 \\ -K(1 + e^{-i\frac{2\pi a}{\lambda}})A + (2K - m\omega^2)B &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6,63a)$$

Условие совместности двух уравнений (6,63a)

$$\begin{vmatrix} 2K - M\omega^2 & -K(1 + e^{i\frac{2\pi a}{\lambda}}) \\ -K(1 + e^{-i\frac{2\pi a}{\lambda}}) & 2K - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

дает уравнение для частот

$$Mm\omega^4 - 2K(M + m)\omega^2 + 2K^2(1 - \cos \frac{2\pi a}{\lambda}) = 0 \quad (6,65)$$

с корнями

$$\omega^2 = \frac{K}{mM} \left\{ M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2mM \cos \frac{2\pi a}{\lambda}} \right\}. \quad (6,66)$$

Каждому значению длины волны λ соответствует уже не одна, а две частоты. Для $\lambda = \infty$

$$\omega^2 = \begin{cases} 0 & \text{знак } - \text{ в (6,66)} \\ \frac{2K(M+m)}{Mm} & \text{знак } + \text{ в (6,66)}. \end{cases}$$

Для наименьшей длины волны $\lambda = 2a$

$$\omega^2 = \begin{cases} 2\frac{K}{M} & \text{знак } - \\ 2\frac{K}{m} & \text{знак } +. \end{cases}$$

Имеем две дисперсионных кривых (рис. 65), две ветви — прежнюю дебаевскую или акустическую ветвь частот, соответствующую знаку — в (6,66), и новую, борновскую ветвь, соответствующую знаку +. Во второй ветви частота ω не обращается в нуль при $\lambda = \infty$. Частицы с разными массами

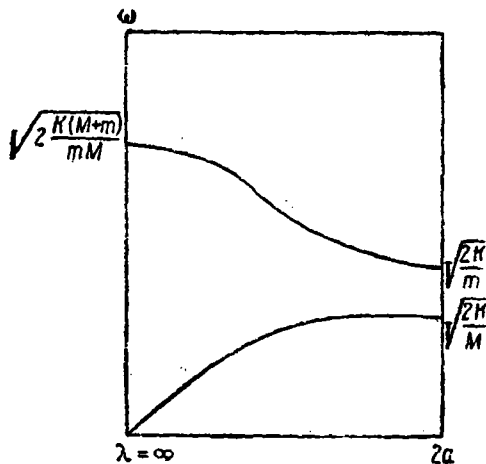


Рис. 65. Оптическая и акустическая ветви.

колеблются при $\lambda = \infty$ в борновской ветви с противоположной фазой. В самом деле, подставляя в (6,63а) $\lambda = \infty$ и $\omega^2 = \frac{2K(M+m)}{mM}$, находим $AM = -Bm$. Напротив, в дебаевской ветви колебания происходят с той же фазой. Подставляя в (6,63а) $\lambda = \infty$ и $\omega^2 = 0$, находим $A = B$.

Мы видим, что частоты борновской ветви всегда выше, чем частоты дебаевской ветви. Если решетка пространственная (реальный кристалл) и в элементарной ячейке находится z частиц, мы имеем всего $3z$ колебаний, соответствующих одному и тому же значению λ . Три из этих колебаний являются поперечными и продольными акустическими колебаниями — дают три дебаевские ветви. $3z$ — 3 колебаний дают $3z$ — 3 борновских ветви. Вследствие симметрии кристалла часть из них может совпадать. Разберем случай ионной кубической решетки

Na^+Cl^- , содержащей два иона в ячейке. Всего имеем 3 борновских и 3 дебаевских ветви. Все три борновских ветви совпадают вследствие изотропности ячейки. Из общего числа $3N$ нормальных колебаний $\frac{3N}{2}$ являются дебаевскими и $\frac{3N}{2}$ — борновскими с предельной частотой $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, соответствующей $\lambda = \infty$. Энергия кристалла может быть представлена выражением

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & \frac{9}{16} N\hbar\omega_{\max} + \frac{3}{2} NkTD \left(\frac{\Theta}{T} \right) + \\ & + \frac{3}{4} N\hbar\omega_0 + \frac{3}{2} NkT \frac{\hbar\omega_0/kT}{e^{\hbar\omega_0/kT} - 1}, \end{aligned} \quad (6,67)$$

ибо для борновской ветви мы должны пользоваться выражениями Эйнштейна (6,43), а не Дебая.

В отличие от дебаевских акустических колебаний, борновские колебания носят название оптических. Действительно, при колебаниях разноименных ионов в противоположной фазе создается периодически изменяющийся дипольный момент, т. е. имеется возможность испускания или поглощения света. Соответствующие частоты попадают в инфракрасную область спектра (ср. § 35). Их порядок величины и есть порядок

величины $\sqrt{\frac{2K(M+m)}{Mm}}$.

На весьма важный вопрос о том, какие именно частоты $\omega(\lambda)$ оптических ветвей должны наблюдаться в спектре, можно дать следующий ответ. Проявляются оптически лишь те колебания решетки, при которых все элементарные ячейки колеблются с одинаковой фазой. Если бы это было не так, то в сумме полей отдельных элементарных ячеек, налагаясь, компенсировали бы друг друга. Но пренебречь разностью фаз можно лишь в случае $\lambda \gg a$. Этому условию удовлетворяют длины волн инфракрасного спектра — они в тысячи раз превышают постоянные кристаллические решеток. Практически можно считать $\lambda = \infty$, т. е. в спектре наблюдаются лишь предельные частоты $\omega(\infty)$ колебаний решетки. Именно поэтому спектр кристалла, как мы увидим, — дискретен.

Рассмотрим, наконец, простейшую одномерную модель молекулярного кристалла, построенного из двухатомных линейных молекул (рис. 66). Считаем в этом случае массы всех

атомов одинаковыми, но чередующимися. Сила, действующая между атомами внутри одной молекулы $\sim K_1$, значительно больше, чем сила $\sim K_2$, действующая между атомами



Рис. 66. Линейная модель молекулярной решетки.

в соседних молекулах. Имеем уравнения движения (нумерация частиц показана на рис. 66)

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{x}_n + K_1x_n + K_2x_n - K_2y_n - K_1y_{n-1} &= 0 \\ m\ddot{y}_n + K_1y_n + K_2y_n - K_2x_n - K_1x_{n+1} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6,68)$$

Ищем решения в виде (6,64). Имеем

$$\left. \begin{aligned} A(K_1 + K_2 - m\omega^2) - B(K_2 + K_1e^{i\varphi}) &= 0 \\ -A(K_2 + K_1e^{-i\varphi}) + B(K_1 + K_2 - m\omega^2) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (6,69)$$

где

$$\varphi = \frac{2\pi(a+b)}{\lambda}.$$

Из (6,69) находим

$$\omega^2 = \frac{2(K_1 + K_2) \pm \sqrt{4(K_1 + K_2)^2 - 16K_1K_2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}}}{2m} \quad (6,70)$$

и при $K_1 \gg K_2$

$$2m\omega^2 \cong 2(K_1 + K_2) \pm 2 \left(K_1 + K_2 - 2K_2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right). \quad (6,70a)$$

Знак — соответствует акустической ветви. Находим

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{K_2}{2m} \left| \sin \frac{\varphi}{2} \right|}. \quad (6,71)$$

Это — колебания, в которых молекула с массой $2m$ колеблется, как одна частица (ср. (6,59a)). Таким образом, междумолекулярные частоты соответствуют акустическим колебаниям. Напротив, борновская ветвь характеризует внутримолекулярные

колебания. При $K_1 \gg K_2$ и знаке $+$ в (6,70a) имеем

$$\omega^2 \cong \frac{4K_1 + 4K_2 \cos^2 \frac{\varphi}{2}}{2m} \cong \frac{K_1}{m/2}. \quad (6,71a)$$

$\frac{m}{2} = \frac{m \cdot m}{m + m}$ — приведенная масса молекулы. Дисперсия борновской частоты в этом случае незначительна. Имеем при $\varphi = 0$ ($\lambda = \infty$)

$$\omega^2 = \frac{K_1 + K_2}{m/2} \cong \frac{K_1}{m/2}$$

и при $\varphi = \pi$ ($\lambda = 2(a + b)$)

$$\omega^2 = \frac{K_1 - K_2}{m/2} \cong \frac{K_1}{m/2}.$$

Мы видим, что внутримолекулярные оптические частоты практически не зависят от длины волны. Если в молекулярной

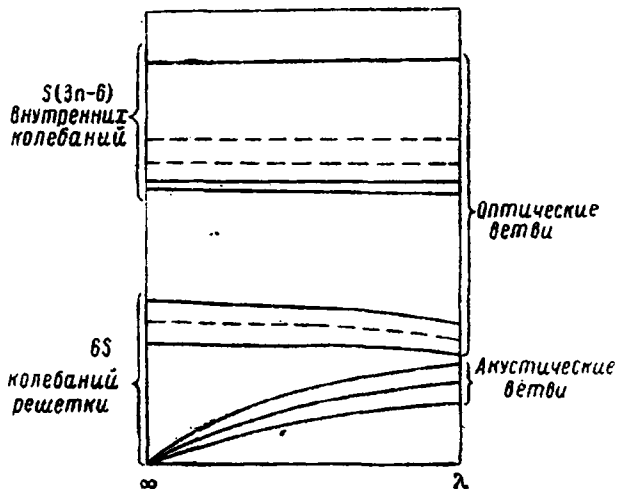


Рис. 67. Ветви колебаний молекулярной решетки.

решетке имеются сложные молекулы, каждая из которых состоит из l атомов, то мы получим всего $3l - 6$ (для линейных молекул $3l - 5$) внутримолекулярных колебаний.

Если в одной элементарной ячейке содержится s молекул, то общее число ветвей равно $3sl$. При этом $6s$ ветвей принадлежат колебаниям решетки; из них $6s - 3$ являются оптическими, а 3 акустическими колебаниями. Остальные $(3l - 6)s$ ветвей являются внутримолекулярными колебаниями. В нулевом приближении, при малости взаимодействий между молекулами имеем $3l - 6$ s -кратно вырожденных внутримолекулярных колебаний.

Изложенное поясняется схемой рис. 67, заимствованного из работы А. С. Давыдова.

Дальнейшие подробности, относящиеся к колебаниям кристаллов, будут рассмотрены в § 37.

Учет оптических ветвей необходим при вычислении теплоемкости молекулярных и ионных кристаллов. Формула Борна (6,67) дает в поддающихся расчету случаях лучшее совпадение с опытом, чем формула Дебая.

§ 32. Рассеяние света на упругих волнах

После того, как мы ознакомились с общими основами теории колебаний кристалла, рассмотрим специфические особенности рассеяния света на флуктуациях плотности в сплошной (кристаллической или аморфной) среде. Теория соответствующих явлений была разработана Л. И. Мандельштамом¹ и, в конечном счете, привела к открытию комбинационного рассеяния света (§ 35).

Рассмотрим, следуя за Л. И. Мандельштамом, какова будет дифракционная картина, полученная при прохождении плоской световой волны через слегка оптически неоднородную среду. Эти неоднородности будем считать вызванными распространяющимися в среде упругими возмущениями. Как мы видели, упругие возмущения в кристалле могут быть представлены звуковыми волнами, образующими дебаевские ветви в спектре кристаллической решетки. Л. И. Мандельштам вводит два предположения:

1) что изменение показателя преломления среды δn обусловливается только изменением плотности среды $\delta \rho$ и про-

¹ Л. И. Мандельштам. ЖРФХО 59, 381 (1926); Собр. трудов 1, стр. 280.

порционально $\delta\rho$. При этом δn — малая величина и мы имеем право пренебречь ее квадратом и высшими степенями;

2) что за время наблюдения всё возмущение заключено в ограниченной замкнутой области, целиком находящейся в поле зрения.

Оба эти предположения соответствуют реальным свойствам среды. Второе предположение исходит из факта относительной медленности распространения звуковых волн

$$\frac{\partial(\delta\rho)}{\rho\partial t} \ll \frac{c}{l} \quad \text{или} \quad v \ll c$$

(c — скорость света, v — скорость звука, l — линейные размеры области возмущения в направлении x распространения волны). Отсюда следует, что интерференционную картину можно рассчитывать, как статическую, т. е. не учитывая изменений $\delta\rho$, происходящих за время прохождения световой волны через область возмущения.

Вычислим амплитуду (комплексную) результирующего электрического вектора рассеянного света в точке, отстоящей на расстоянии R от области возмущения

$$\tilde{E}_0 = A \int \delta n \cdot e^{ik(R-x)} d\tau. \quad (6,72)$$

Интегрирование распространяется на область, целиком включающую область возмущения, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, A — константа. Нас интересует зависимость \tilde{E}_0 от времени. Так как $\delta\rho$ подчиняется волновому уравнению (звуковая волна)

$$\frac{\partial^2 \delta\rho}{\partial t^2} = v^2 \nabla^2 \delta\rho \quad (6,73)$$

и, согласно предположению 1), $\delta n \sim \delta\rho$, имеем

$$\frac{\partial^2 \delta n}{\partial t^2} = v^2 \nabla^2 \delta n. \quad (6,74)$$

Дважды дифференцируя (6,72) по t и подставляя (6,74), находим

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_0}{\partial t^2} = Av^2 \int \nabla^2 \delta n \cdot e^{ik(R-x)} d\tau. \quad (6,75)$$

Преобразуем интеграл (6,75) на основании теоремы Грина. Для любых двух функций φ и ψ

$$\int (\nabla^2 \varphi \cdot \psi - \nabla^2 \psi \cdot \varphi) d\tau = \int \left(\varphi \frac{\partial \psi}{\partial N} - \psi \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right) dS.$$

Интеграл в правой части берется по поверхности, охватывающей область интегрирования, в подинтегральном выражении фигурируют производные по нормали к поверхности. Принимая $\varphi = \delta n$ и $\psi = e^{ik(R-x)}$, получаем

$$\begin{aligned} \int (\nabla^2 \delta n \cdot e^{ik(R-x)} - \nabla^2 e^{ik(R-x)} \cdot \delta n) d\tau = \\ = \int \left(\delta n \frac{\partial e^{ik(R-x)}}{\partial N} - e^{ik(R-x)} \frac{\partial \delta n}{\partial N} \right) dS \end{aligned}$$

и, так как, согласно предположению 2), на границе области возмущения

$$\delta n = \frac{\partial \delta n}{\partial N} = 0,$$

преобразуем (6,75) к виду

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_0}{\partial t^2} = A v^2 \int \nabla^2 e^{ik(R-x)} \cdot \delta n \cdot d\tau.$$

Имеем

$$\nabla^2 e^{ik(R-x)} = -4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} e^{ik(R-x)} + 2 \frac{ik}{R} e^{ik(R-x)}$$

θ — угол между направлениями R и x . На расстояниях $R \gg \lambda$ второй член много меньше первого и им можно пренебречь. Следовательно,

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_0}{\partial t^2} = -4k^2 v^2 A \sin^2 \frac{\theta}{2} \int \delta n \cdot e^{ik(R-x)} d\tau \quad (6,76)$$

или, согласно (6,72),

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_0}{\partial t^2} = -4k^2 v^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \tilde{E}_0, \quad (6,77)$$

откуда

$$\tilde{E}_0 = B_1 e^{i\Omega t} + B_2 e^{-i\Omega t}, \quad (6,78)$$

где

$$\Omega = 2vk \sin \frac{\theta}{2} = 2\omega \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}.$$

Полное выражение для волны

$$E = \tilde{E}_0 e^{i\omega t} = B_1 e^{i(\omega + \Omega)t} + B_2 e^{i(\omega - \Omega)t}.$$

Таким образом в спектре рассеянного света присутствуют частоты, отличные от частоты падающего света.

При монохроматическом падающем свете, свет рассеянный содержит дублет с частотами

$$\omega' = \omega \left(1 \pm 2 \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2} \right). \quad (6,79)$$

Расщепление

$$\frac{\delta\omega}{\omega} = \frac{\delta v}{v} = \pm 2 \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2} \quad (6,80)$$

тем больше, чем больше отличается направление рассеяния от направления падающей волны. При $\theta = 0$, $\delta\omega = 0$.

Полученный результат (6,79) может быть выведен и истолкован при помощи следующих простых рассуждений.

Как уже сказано, тепловое движение в твердых телах, в результате которого возникают флуктуации плотности $\delta\rho$, сводится к наложению дебаевских гиперзвуковых волн с частотами порядка 10^{12} — 10^{18} герц. Мы можем рассматривать эти волны, как стоячие или как бегущие. В первом случае задача исследования свойств света, рассеянного средой, сводится к изучению рассеяния на системе стоячих волн, сгущений и разрежений, образующих пространственную дифракционную решетку. Очевидно, что такая задача вполне аналогична задаче о дифракции рентгеновых или электронных волн кристаллической решеткой. Различие состоит в том, что в последнем случае рентгеновы лучи рассеиваются неподвижной дискретной системой натуральных точек — атомов или ионов, а в нашей задаче решетка синусоидальная и колеблется со звуковой частотой.

В общих случаях отражение — рассеяние света должно происходить только в определенных направлениях, удовлетворяющих условию Вульфа — Брэгга:

$$2d \sin \frac{\theta}{2} = m\lambda. \quad (6,81)$$

Здесь d — постоянная решетки, θ — угол между направлением

падающего и рассеянного света, λ — длина волны света; $m = 1, 2, 3, \dots$ — дает нам порядок дифракционного спектра. Соотношение (6,81) легко вывести с помощью рис. 68. Однако, как это было показано Релеем, для синусоидальной

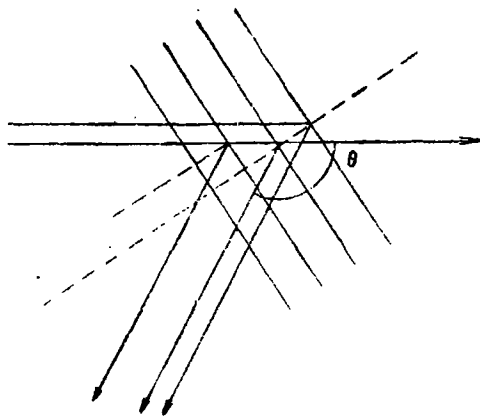


Рис. 68. Дифракция на стоячих волнах.

решетки возможен только спектр первого порядка, т. е. $m = 1$. Следовательно, должно соблюдаться условие

$$2d \sin \frac{\theta}{2} = \lambda.$$

Роль постоянной решетки играет длина звуковой волны Λ . Имеем

$$2\Lambda \sin \frac{\theta}{2} = \lambda, \quad (6,81a)$$

откуда соответствующая рассеянию света частота звуковой волны равна

$$\Omega = \frac{2\pi\nu}{\Lambda} = \frac{4\pi\nu}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = 2\omega \frac{\nu}{c} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (6,79a)$$

Вследствие периодического изменения флюктуации плотности $\delta\rho$ во времени, получаем для напряженности электри-

ческого поля рассеянной световой волны

$$E^s \sim E^0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = E^0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \delta \rho = E_0^0 \cos \omega t \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \delta \rho = \\ = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} E_0^0 \cos \omega t \cdot (\delta \rho)_0 \cos \Omega t = \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} (\delta \rho)_0 E_0^0 \{ \cos(\omega + \Omega) t + \\ + \cos(\omega - \Omega) t \}, \quad (6,82)$$

причем частота Ω удовлетворяет условию (6,79a). Мы вновь получили дублет с частотами $\omega \pm \Omega$. Очевидно, что физическая причина расщепления при рассмотрении явления на стоячих волнах сводится к модуляции световой волны по амплитуде звуковыми колебаниями.

К тому же результату мы придем, рассматривая рассеяние света как отражение от бегущих звуковых волн. В этом случае физической причиной расщепления является эффект Доплера. В самом деле, бегущая световая волна — фронт сгущений плотности — может рассматриваться, как движущееся зеркало (рис. 69). Мы всегда имеем две одинаковых волны — бегущую вправо и влево. При отражении света от движущегося зеркала происходит изменение частоты колебаний. Имеем

$$\frac{\partial \omega}{\omega} = 2 \frac{v}{c} \cos \alpha,$$

где α — угол, образуемый отраженным лучом с нормалью к зеркалу, лежащей в плоскости падения, вдоль которой направлена скорость. Согласно рис. 69, получаем

$$\frac{\partial \omega}{\omega} = 2 \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}$$

и, так как, наряду со звуковой волной, движущейся со скоростью $\rightarrow v$, имеется волна, движущаяся со скоростью $\leftarrow v$, имеем

$$\frac{\partial \omega}{\omega} = \pm 2 \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}.$$

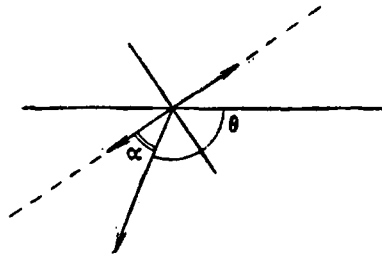


Рис. 69. Отражение от движущегося зеркала.

Мы вновь получили прежний результат. Отсутствие расщепления в направлении падающей волны $\theta = 0$ становится совершенно ясным в этой интерпретации: рассеяние по первоначальному направлению происходит на упругих волнах, движущихся перпендикулярно к направлению распространения. При этом обычный эффект Доплера отсутствует, имеется только поперечный, релятивистский эффект, дающий расщепление очень малой и практически не наблюдаемой величины порядка $\frac{v^2}{c^2}$.

Рассмотрение явления, как модуляции световых волн звуковыми колебаниями, принадлежит Л. И. Мандельштаму. Рассмотрение на основе эффекта Доплера было предложено Бриллюэном.¹ Основная формула

$$\omega' = \omega \left(1 \pm 2 \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2} \right) \quad (6,79)$$

носит название формулы Мандельштама — Бриллюэна. Вследствие того, что гиперзвуковые волны распространяются в кристалле по любым направлениям, всегда имеется волна, удовлетворяющая условию (6,79а), и свет рассеивается под любыми углами.

Экспериментальное подтверждение изложенных теоретических соображений представляет исключительный интерес. В теории Л. И. Мандельштама объединена теория рассеяния света жидкостями Эйнштейна с теорией теплоемкости кристаллов Дебая. Мы уже говорили (стр. 226), что Эйнштейн в своей основной работе проводил расчеты, разлагая флуктуации плотности в ряд Фурье — представляя их наложением неких периодических движений, которые Эйнштейн вводил чисто формальным образом. С другой стороны, Дебай построил теорию теплоемкости кристалла, рассматривая тепловое движение в нем, как гиперзвуковые волны. Л. И. Мандельштам в изложенной теории, применимой не только к кристаллу, но и к жидкости, исходил из того, что эйнштейновские компоненты ряда Фурье, на которых происходит рассеяние, являются реальными дебаевскими упругими волнами. В этом случае расщепление спектральной линии

¹ Brillouin. Ann. de phys. 17 (1922). См. также Г. С. Ландсберг. УФН, 36, 285 (1948).

в рассеянном свете должно наблюдаться и в кристаллах, и в жидкостях. Как мы увидим (§ 34), это замечательное предсказание Л. И. Мандельштама было подтверждено прямыми опытами. Изложенная теория Л. И. Мандельштама получила дальнейшее развитие в его работах и закономерным образом привела к открытию комбинационного рассеяния света (§ 35). Изучение расщепления в спектрах рассеяния представило новый метод глубокого проникновения в свойства кристаллов и жидкостей, позволивший исследовать их тепловые, оптические и акустические свойства.

§ 33. Теория рассеяния света в кристаллах

Мы ознакомились уже с теми свойствами кристалла, которыми определяется процесс рассеяния света. Кристалл характеризуется определенными значениями упругооптических постоянных, число и характер которых существенным образом зависят от его симметрии. Мы видели, что, согласно идее Л. И. Мандельштама, рассеяние света в кристалле происходит на тепловых волнах, чьи свойства очевидно определяются упругими свойствами кристаллической среды.

Прежде всего обращает на себя внимание тот опытный факт, что интенсивность рассеяния у кристалла в 10—100 раз меньше, чем у жидкости. Качественно это легко объяснить большими силами взаимодействия между частицами кристалла, благодаря чему флуктуации плотности в кристалле значительно меньше, чем в жидкости. Кристалл представляет упорядоченную систему и поэтому свет, рассеянный отдельными участками кристалла, частично когерентен, что опять-таки должно привести к уменьшению интенсивности рассеяния.

Истинное молекулярное рассеяние в кристалле было впервые выделено и измерено Г. С. Ландсбергом¹, применившим с этой целью метод, основанный на изучении температурного хода интенсивности рассеяния (см. ниже, стр. 348).

Первая теоретическая работа по рассеянию твердым телом принадлежит Гансу², ограничившемуся, однако, случаем изотропного тела. Ганс показал, что, наряду с флуктуациями

¹ Г. С. Ландсберг, 43, 773; 45, 442 (1927).

² R. Gans. Ann. d. Phys. 77, 317 (1925).

плотности необходимо учитывать флюктуации сдвига, однако его работа привела к неправильным соотношениям, так как он непосредственно суммировал интенсивности света, рассеянного отдельными участками кристалла. Тем самым, Ганс не учитывал только что упомянутой частичной когерентности рассеяния. Дальнейшие работы по теории рассеяния кристаллами и аморфными твердыми телами основываются на идее дифракции света на тепловых волнах, подробно описанной в предыдущем параграфе. Л. И. Мандельштам, Г. С. Ландсберг и М. А. Леонтович¹ рассмотрели с этой точки зрения некоторые проблемы теории рассеяния в кристаллах, исследовав, в частности, вопросы поляризации. М. А. Леонтович и С. Л. Мандельштам² воспользовались для расчета интенсивности рассеяния света кристаллом методом Эйнштейна, примененным последним для жидкости. М. А. Леонтович и С. Л. Мандельштам провели свои расчеты для кубического кристалла с учетом флюктуаций всех деформаций, возможных в этом случае. Деформации возникают вследствие теплового движения. Компоненты тензора деформации можно разложить в ряды Фурье — отдельные члены этих рядов представляют собою упругие волны. При помощи упругооптических постоянных можно вычислить изменения (флюктуации) компонент тензора диэлектрической постоянной, определяющие рассеяние света. Далее вычисляется по формулам, уже применявшимся выше, поле диполя, определяемого $\Delta\epsilon_{ik}$, в точке наблюдения. Производится интегрирование по всему рассеивающему объему и, наконец, усредняется квадрат полученной таким образом амплитуды электрической напряженности поля рассеянного света. Задача в таком виде сводится к решению системы бесконечного числа уравнений с бесконечным числом неизвестных, впрочем для кубического кристалла решение значительно упрощается. М. А. Леонтович и С. Л. Мандельштам, а также Матосси³ предприняли соответствующие расчеты и для кристаллов

¹ Л. И. Мандельштам, Г. С. Ландсберг, М. А. Леонтович. *Zs. Phys.* **60**, 354 (1930).

Л. И. Мандельштам. *Собр. соч.* **1**, 324.

² М. А. Леонтович и С. Л. Мандельштам. *Sov. Phys.* **1**, 317 (1932).

³ F. Matossi. *Zs. Phys.* **92**, 425 (1934).

где $D'_i = \sum_j \epsilon_{ij}^0 E'_j$, а $\{\Delta\epsilon_{ij}\}$ — тензор второго ранга.

Уравнения Максвелла сводятся к следующим:

$$\left. \begin{aligned} c \operatorname{rot} \vec{H}' &= \frac{\partial \vec{D}'}{\partial t} + 4\pi \vec{j}; & \operatorname{div} \vec{D}' &= 4\pi \rho; & \vec{D}' &= \{\epsilon_{ik}^0\} \vec{E}^0 \\ -c \operatorname{rot} \vec{E}' &= \frac{\partial \vec{H}'}{\partial t}; & \operatorname{div} \vec{H}' &= 0. \end{aligned} \right\} (6,88)$$

Здесь

$$\vec{j} = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} (\{\Delta\epsilon_{ij}\} \vec{E}^0); \quad \rho = -\frac{1}{4\pi} \operatorname{div} (\{\Delta\epsilon_{ij}\} \vec{E}^0). \quad (6,89)$$

Таким образом, задача о распространении света в кристалле, возмущенном ультразвуковой волной, заменена задачей о кристалле — анизотропной среде, в которой распределены токи и заряды, согласно соотношениям (6,89). Задача такого типа была решена В. Л. Гинзбургом.¹ Мы воспользуемся результатами его работы без вывода.

Пусть на кристалл падает плоская световая волна

$$\vec{E}^0 = B \vec{\beta} e^{i(\omega t - \vec{k}_0 \vec{r})}, \quad (6,90)$$

$\vec{\beta}$ — единичный вектор. Подставляя (6,90) в выражение для \vec{j} и учитывая (6,86), имеем:

$$\begin{aligned} j_i &= \frac{n^4}{2} \frac{A}{\Lambda} B \sum_m \varphi_{im} \beta_m \{ (\omega + \Omega) e^{i[(\omega + \Omega)t - (\vec{k}_0 + \vec{K}) \vec{r}]} - \\ &\quad - (\omega - \Omega) e^{i[(\omega - \Omega)t - (\vec{k}_0 - \vec{K}) \vec{r}]} \}. \end{aligned} \quad (6,91)$$

Мы видим, что составляющие поля индуцированного диполя колеблются с частотами $\omega \pm \Omega$.

Пользуясь результатами теории Гинзбурга, легко показать, что в анизотропной среде свет будет диффрагировать в направлении \vec{k}_λ , удовлетворяющем условию

$$\vec{k}_\lambda - \vec{k}_0 = \pm \vec{K} \quad (6,92)$$

¹ В. Л. Гинзбург. ЖЭТФ 10, 601 (1940).

или, обозначив угол между \vec{k}_λ и \vec{k}_0 посредством θ ,

$$\frac{2}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = \pm \frac{1}{\Lambda}, \quad (6,92a)$$

откуда

$$\Omega = \frac{2\pi\nu}{\Lambda} = \pm \frac{2\pi c}{\lambda} \frac{2\nu}{c} \sin \frac{\theta}{2} = \pm \omega \frac{2\nu}{c} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (6,93)$$

т. е. ранее полученное условие (6,79).

Если это условие соблюдено, скажем $\vec{k}_\lambda = \vec{k}_0 + \vec{K}$, нормальная составляющая вектора Умова—Пойнтинга рассеянной или, что то же самое, диффрагированной волны оказывается равной

$$S_n = \frac{V}{R^2} \frac{(\omega + \Omega)^4}{64\pi^8} n^8 \frac{n_{\lambda t}}{\cos^2 \vartheta_{\lambda t}} \left(\frac{K^2}{\rho \Omega^2} \right) \times \\ \times \left(\frac{\rho^2 A^2}{2} \right) B^2 \left(\sum_{lm} \varphi_{lm} \alpha_l^i \beta_m^i \right)^2. \quad (6,94)$$

Здесь V —рассеивающий объем, R —расстояние до точки наблюдения, n —средний показатель преломления кристалла, $n_{\lambda t}$ —показатель преломления для волны длиной λ и с направлением колебаний электрического вектора $\vec{\beta}^i$, $\vartheta_{\lambda t}$ —угол между \vec{E} и \vec{D} этой волны, обращающийся в нуль в случае изотропной среды, ρ —плотность кристалла, α^i —единичный вектор поляризации диффрагированной волны. Очевидно, что $\frac{K^2}{\rho \Omega^2}$ зависит только от упругих постоянных кристалла. Величина $\frac{\rho^2 A^2}{2}$ есть кинетическая энергия упругой волны, которую для тепловых волн можно приравнять $\frac{kT}{2}$. Так как для падающей волны

$$S_n^0 = \frac{c}{4\pi} n_{0j} \cos^2 \vartheta_{0j} B^2, \quad (6,95)$$

причем n_{0j} , ϑ_{0j} имеют указанный выше смысл, но относятся к падающей волне, из (6,94) и (6,95) получаем

$$S_n = \frac{V}{R^2} \frac{(\omega + \Omega)^4}{c^4} \frac{n^8}{32\pi^2} \frac{n_{\lambda t}}{n_{0j}} \frac{1}{\cos^2 \vartheta_{\lambda t} \cos^2 \vartheta_{0j}} \times \\ \times \frac{K^2}{\rho \Omega^2} kT \left(\sum_{lm} \varphi_{lm} \alpha_l^i \beta_m^i \right)^2 S_n^0. \quad (6,96)$$

Аналогичное соотношение имеет место и для второй компоненты дублета с частотой $\omega - \Omega$, с той разницей, что здесь интенсивность будет пропорциональна $(\omega - \Omega)^4$. Суммарная интенсивность рассеяния

$$S_n = S_{n+} + S_{n-} \cong \frac{V}{R^2} \frac{\omega^4}{c^4} \frac{n^8}{16\pi^2} \frac{n_{\lambda i}}{n_{0j}} \frac{1}{\cos^2 \theta_{\lambda i} \cos^2 \theta_{0j}} \times \\ \times \frac{K^2}{\rho \Omega^2} kT \left(\sum_{lm} \varphi_{lm} \alpha_i^l \beta_m^j \right)^2 S_n^0. \quad (6,96a)$$

Таким образом, интенсивность и поляризация рассеянного света выражены через упругооптические постоянные и температуру, интенсивность и поляризацию падающей волны. Фактор

$$\frac{n_{\lambda i}}{n_{0j}} \frac{1}{\cos^2 \theta_{\lambda i} \cos^2 \theta_{0j}}$$

как раз и характеризует то, не учитывавшееся в более ранних работах, обстоятельство, что излучающий диполь находится в анизотропной среде.

Для изотропной среды или кристалла кубической системы этот фактор обращается в единицу.

Для конкретных расчетов надо знать свойства упругих волн — их частоты и направления распространения и поляризации. Направление распространения упругой волны определяется непосредственно из (6,92), если известны направления падающей и диффрагированной волны \vec{k}_0 и \vec{k}_λ .

Обозначим соответствующий единичный вектор посредством \vec{h} :

$$\vec{K} = K\vec{h}. \quad (6,97)$$

Частота Ω и направление поляризации $\vec{\gamma}$ упругой волны определяются из системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} \left(Q_{xx} - \frac{\rho \Omega^2}{K^2} \right) \gamma_x + Q_{xy} \gamma_y + Q_{xz} \gamma_z &= 0 \\ Q_{yx} \gamma_x + \left(Q_{yy} - \frac{\rho \Omega^2}{K^2} \right) \gamma_y + Q_{yz} \gamma_z &= 0 \\ Q_{zx} \gamma_x + Q_{zy} \gamma_y + \left(Q_{zz} - \frac{\rho \Omega^2}{K^2} \right) \gamma_z &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (6,98)$$

где $Q_{ij} = Q_{ji}$, коэффициенты, связанные с составляющими вектора \vec{h} и упругими постоянными. Они определяются из таблицы

	h_1^2	h_2^2	h_3^2	$h_2 h_3$	$h_3 h_1$	$h_1 h_2$
Q_{11}	c_{11}	c_{66}	c_{55}	$2c_{56}$	$2c_{15}$	$2c_{16}$
Q_{22}	c_{66}	c_{22}	c_{44}	$2c_{24}$	$2c_{46}$	$2c_{26}$
Q_{33}	c_{55}	c_{44}	c_{33}	$2c_{34}$	$2c_{35}$	$2c_{45}$
Q_{23}	c_{16}	c_{24}	c_{34}	$c_{23} + c_{44}$	$c_{26} + c_{45}$	$c_{46} + c_{25}$
Q_{31}	c_{15}	c_{46}	c_{35}	$c_{45} + c_{36}$	$c_{15} + c_{55}$	$c_{14} + c_{56}$
Q_{12}	c_{16}	c_{26}	c_{45}	$c_{25} + c_{46}$	$c_{56} + c_{14}$	$c_{12} + c_{66}$

Так что, например,

$$Q_{22} = c_{66} h_1^2 + c_{22} h_2^2 + c_{44} h_3^2 + 2c_{24} h_2 h_3 + 2c_{46} h_3 h_1 + 2c_{26} h_1 h_2.$$

Трем решениям системы (6,98) соответствуют две поперечных и одна продольная волна.

Рассмотрим, вслед за Г. П. Мозулевич, случай кубического кристалла. Он характеризуется совокупностью постоянных

c_{11}	c_{12}	c_{12}	0	0	0
	c_{11}	c_{12}	0	0	0
		c_{11}	0	0	0
			c_{44}	0	0
				c_{44}	0
					c_{44}

p_{11}	p_{12}	p_{12}	0	0	0
	p_{11}	p_{12}	0	0	0
		p_{11}	0	0	0
			p_{44}	0	0
				p_{44}	0
					p_{44}

Имеем

$$\begin{aligned} Q_{11} &= c_{11} h_1^2 + c_{44} h_2^2 + c_{44} h_3^2; & Q_{23} &= (c_{12} + c_{44}) h_2 h_3 \\ Q_{22} &= c_{44} h_1^2 + c_{11} h_2^2 + c_{44} h_3^2; & Q_{31} &= (c_{12} + c_{44}) h_3 h_1 \\ Q_{33} &= c_{44} h_1^2 + c_{44} h_2^2 + c_{11} h_3^2; & Q_{12} &= (c_{12} + c_{44}) h_1 h_2 \end{aligned} \quad (6,99)$$

Составляющие тензора φ_{lm} имеют, согласно (6,86а), вид

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{11} &= p_{11}\gamma_1 h_1 + p_{12}\gamma_2 h_2 + p_{12}\gamma_3 h_3; & \varphi_{23} &= p_{44}(\gamma_2 h_3 + \gamma_3 h_2) \\ \varphi_{22} &= p_{12}\gamma_1 h_1 + p_{11}\gamma_2 h_2 + p_{12}\gamma_3 h_3; & \varphi_{31} &= p_{44}(\gamma_3 h_1 + \gamma_1 h_3) \\ \varphi_{33} &= p_{12}\gamma_1 h_1 + p_{12}\gamma_2 h_2 + p_{11}\gamma_3 h_3; & \varphi_{12} &= p_{44}(\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1) \end{aligned} \right\} \quad (6,100)$$

Свойства рассеянного света, согласно изложенному, существенным образом зависят от направления всех фигурирующих в теории векторов относительно осей симметрии кристалла. Допустим, что $\theta = \frac{\pi}{2}$, т. е. $\vec{k}_\lambda \perp \vec{k}_0$ и свет падает вдоль ребра куба, расположенного по оси x . Направление рассеяния есть y . Имеем

$$\begin{aligned} \vec{k}_0 &= (k_0, 0, 0) \\ \vec{k}_\lambda &= (0, k_\lambda, 0) \\ \vec{k} &= (-k_0, k_0, 0) \end{aligned}$$

Следовательно,

$$k^2 = 2k_0^2, \quad h_1 = -\frac{\sqrt{2}}{2}, \quad h_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad h_3 = 0.$$

Упругая волна распространяется вдоль диагонали грани. Согласно (6,99),

$$\begin{aligned} Q_{11} = Q_{22} &= \frac{1}{2}(c_{11} + c_{44}), \quad Q_{33} = c_{44}, \\ Q_{23} = Q_{31} &= 0; \quad Q_{12} = -\frac{1}{2}(c_{12} + c_{44}). \end{aligned}$$

Решая систему уравнений (6,98), находим три решения:

$$\left. \begin{aligned} 1) \quad \rho \frac{\Omega_1^2}{k^2} &= Q_{33} = c_{44}, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = 0, \quad \gamma_3 = 1 \\ 2) \quad \rho \frac{\Omega_2^2}{k^2} &= Q_{11} + Q_{12} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}), \\ &\gamma_1 = \gamma_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad \gamma_3 = 0 \\ 3) \quad \rho \frac{\Omega_3^2}{k^2} &= Q_{11} - Q_{12} = \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44}), \\ &\gamma_1 = -\gamma_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad \gamma_3 = 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{поперечные волны} \\ \\ \text{продольная} \\ \text{волна} \end{array}$$

Откуда, согласно (6,100),

$$1) \quad \varphi_{11} = \varphi_{22} = \varphi_{33} = 0; \quad \varphi_{23} = \frac{\sqrt{2}}{2} p_{44},$$

$$\varphi_{31} = -\frac{\sqrt{2}}{2} p_{44}, \quad \varphi_{12} = 0$$

$$2) \quad \varphi_{11} = -\frac{1}{2} p_{11} + \frac{1}{2} p_{12}, \quad \varphi_{23} = 0$$

$$\varphi_{22} = -\frac{1}{2} p_{12} + \frac{1}{2} p_{11}, \quad \varphi_{31} = 0$$

$$\varphi_{33} = 0, \quad \varphi_{12} = 0$$

$$3) \quad \varphi_{11} = -\frac{1}{2} p_{11} - \frac{1}{2} p_{12}, \quad \varphi_{23} = 0$$

$$\varphi_{22} = -\frac{1}{2} p_{12} - \frac{1}{2} p_{11}, \quad \varphi_{31} = 0$$

$$\varphi_{33} = -\frac{1}{2} p_{12} - \frac{1}{2} p_{12}, \quad \varphi_{12} = p_{44}$$

Значения $\sum_{lm} \varphi_{lm} \alpha_l \beta_m$ зависят от направления поляризации падающего и рассеянного света. Для направлений колебаний

$$\alpha_l = \beta_l = \delta_{l3}$$

имеем

$$\sum_{lm} \varphi_{lm} \alpha_l \beta_m = \varphi_{33} \alpha_3 \beta_3.$$

Следовательно, интенсивность света этой поляризации, рассеянного на упругой волне, отлична от нуля только для третьей, продольной волны. Имеем

$$\varphi_{33} \alpha_3 \beta_3 = -p_{12}$$

и, согласно (6,96а),

$$S_n = \frac{V}{R^2} \frac{\omega^4}{c^4} \frac{n^3}{16\pi^2} kT \frac{p_{12}^2}{\frac{1}{2}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})} S_n^0. \quad (6,101)$$

Для естественного падающего света

$$S_n : S_n^0 = J_n^s : \frac{1}{2} J^0.$$

Аналогичным образом проводятся расчеты в других случаях. Суммируем результаты расчета в табл. 40. Указаны относительные интенсивности (S_n , деленное на $S_n^0 \frac{V}{R^2} \frac{\omega^4}{c^4} \frac{n^8}{16\pi^2} kT$).

Нижние величины относятся к тому случаю, когда свет падает вдоль диагонали куба, а наблюдается вдоль другой его диагонали.

Общая интенсивность рассеянного света при естественном свете, падающем в направлении ребра куба, равна

$$J^* = J^0 \frac{V}{R^2} \frac{\omega^4}{c^4} \frac{n^8}{32\pi^2} kT \left\{ \frac{2(p_{12}^2 + p_{44}^2)}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} + \frac{p_{44}^2}{c_{44}} \right\} \quad (6,102)$$

и при свете, падающем в направлении диагонали куба

$$J^* = J^0 \frac{V}{R^2} \frac{\omega^4}{c^4} \frac{n^8}{32\pi^2} kT \left\{ \frac{p_{12}^2 + \frac{1}{4}(p_{12} - p_{11})^2}{c_{11}} + \frac{p_{44}^2}{c_{44}} \right\}. \quad (6,102a)$$

В первом случае степень деполаризации равна

$$\Delta_1 = \frac{J_x^s}{J_z^s} = \frac{\frac{p_{44}^2}{2c_{44}} + \frac{2p_{44}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}}{\frac{p_{44}^2}{2c_{44}} + \frac{2p_{12}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}} \quad (6,103)$$

и во втором случае

$$\Delta_2 = \frac{J_{z\parallel}^s}{J_{z\perp}^s} = \frac{\frac{p_{44}^2}{2c_{44}} + \frac{(p_{12} - p_{11})^2}{4c_{11}}}{\frac{p_{44}^2}{2c_{44}} + \frac{p_{12}^2}{c_{12}}} \quad (6,103a)$$

Мы видим, что интенсивность и поляризация света, рассеянного кристаллом, определяется упругими и упругооптическими постоянными кристалла. При этом, поскольку речь идет о распространении гиперзвуковых упругих волн с частотами порядка 10^{10} сек⁻¹, нужно брать адиабатические, а не изотермические значения этих постоянных. По измерениям Г. П. Мотулевич, для каменной соли

$$c_{11} = 46,9 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2, \quad c_{12} = 12,85 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2,$$

$$c_{44} = 12,65 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$$

и упругооптические постоянные (Покельс)

$$p_{11} = 0,137, \quad p_{12} = 0,178, \quad p_{44} = -0,0108.$$

	А Падающий свет с направлением колебаний, перпендикулярным плоскости рассеяния		Б Падающий свет с направлением колебаний, параллельным плоскости рассеяния	
	I Рассеянный свет с направлением колебаний, перпендикулярным плоскости рассеяния	II Рассеянный свет с направлением колебаний в плоскости рассеяния	I Рассеянный свет с направлением колебаний, перпендикулярным плоскости рассеяния	II Рассеянный свет с направлением колебаний в плоскости рассеяния
1. Поперечная волна с направлением колебаний, перпендикулярным плоскости рассеяния $\Omega_1 = K \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$	0	$\frac{1}{2} \frac{p_{44}^2}{c_{44}}$	$\frac{1}{2} \frac{p_{44}^2}{c_{44}}$	0
$\Omega_1 = K \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$	0	$\frac{1}{2} \frac{p_{44}^2}{c_{44}}$	$\frac{1}{2} \frac{p_{44}^2}{c_{44}}$	0

<p>2. Поперечная волна с направлением колебаний, параллельным плоскости рассеяния</p> $\Omega_2 = K \sqrt{\frac{1}{2} \frac{(c_{11} - c_{12})}{\rho}}$	0	0	0	0
$\Omega_2 = K \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$	0	0	0	0
<p>3. Продольная волна</p> $\Omega_3 = K \sqrt{\frac{1}{2} \frac{(c_{11} + c_{12}) + c_{44}}{\rho}}$	$\frac{2\rho_{12}^3}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}$	0	0	$\frac{2\rho_{44}^3}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}$
$\Omega_3 = K \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}$	$\frac{\rho_{12}^3}{c_{11}}$	0	0	$\frac{\rho_{12}^3}{c_{11}}$

Следовательно $\Delta_1 = 0,01$, $\Delta_2 = 0,02$ и относительные интенсивности даются табл. 40а.

ТАБЛИЦА 40а

		А		Б	
		І	ІІ	І	ІІ
1	$\Omega_1 = 3,42 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 10^5$	0	4,6	4,6	0
	$\Omega_1 = 3,42 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 10^6$	0	4,6	4,6	0
2	$\Omega_2 = 3,97 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 10^6$	0	0	0	0
	$\Omega_2 = 3,42 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 10^6$	0	0	0	0
3	$\Omega_3 = 6,27 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 10^6$	745,1	0	0	2,7
	$\Omega_3 = 6,54 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 10^6$	675,6	0	0	9

Отношение суммарных интенсивностей составляет 1,06 : 1.

Г. П. Мотулевич провела аналогичные расчеты для кварца (кристалл тригональной системы симметрии, матрицы упругих и упругооптических постоянных имеют вид (6,19в)) и рядом экспериментов подтвердила изложенную теорию. При этом пришлось преодолеть большие трудности, одной из которых является необходимость отделения слабого молекулярного рассеяния в кристаллах от паразитного света. Это можно сделать путем исследования температурного хода интенсивности, специфичного для молекулярного рассеяния.

Температурная зависимость рассеяния в кристаллах подробно изучалась Г. С. Ландсбергом и его сотрудниками.¹ Было установлено, что интенсивность рассеяния линейно растет с температурой (см. рис. 70). Это можно объяснить тем, что постоянные, входящие в выражение для интенсивности рассеянного света (6,96а), мало

¹ Г. С. Ландсберг. *Zs. Phys.* 43, 773 (1927); 45, 442 (1927).

Г. С. Ландсберг и К. С. Вульфсон. *Zs. Phys.* 58, 95 (1929).

Г. С. Ландсберг и С. Л. Мандельштам. *Zs. Phys.* 73, 502 (1931).

К. С. Вульфсон и М. И. Ломберт. *ДАН* 21, 26 (1938); *Изв. АН СССР, сер. физич.* 4, 169 (1940).

зависят от температуры, так как в это выражение входит множитель T . Г. П. Мотулевич исследовала этот вопрос. Показатель преломления n мало зависит от температуры и зависимость носит линейный характер. По порядку величины $\frac{dn}{dT} = -1 \cdot 10^{-5}$. Температурные коэффициенты упругих постоянных более высоки. Так, для кварца

$$\frac{1}{c_{11}} \frac{dc_{11}}{dT} = -0,48 \cdot 10^{-4};$$

$$\frac{1}{c_{12}} \frac{dc_{12}}{dT} = -21,15 \cdot 10^{-4} \text{ и т. д.}$$

Тот же порядок величины имеют температурные коэффициенты упругооптических постоянных. В первом приближении зависимость от T всех величин, входящих в (6,96а), — линейная. Таким образом, наклон прямой $J^s(T)$ зависит от всех перечисленных факторов, а не только от kT . Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, представляет интенсивность паразитного света, независимую от температуры.

На рис. 71 показана схема установки для исследования рассеяния в кристаллах, применявшейся К. С. Вульфсоном и М. И. Ломбертом (впервые обнаружившими ориентационный эффект) и Г. П. Мотулевич.

В связи с изложенным необходимо отметить работу Мюллера.¹ Мюллер дал теорию рассеяния света в изотропных телах — стеклах, основанную на тех же предпосылках, что и изложенная нами теория рассеяния света в кристаллах. Стекла замечательны тем, что в них имеет место ярко выраженный эффект Кришнана (ср. стр. 271). Мюллер показал, что эффект Кришнана и эффект Ми, всегда тесно связанные друг с другом, оба сводятся к упругооптическим свойствам среды в случае твердого тела и динамооптическим свойствам в случае жидкости (см. гл. 9). Мюллер исходит из рассмотрения „флектуаций натяжений“ в стеклах. В обычных условиях стекла характеризуются некоторым средним распределением натяжений;

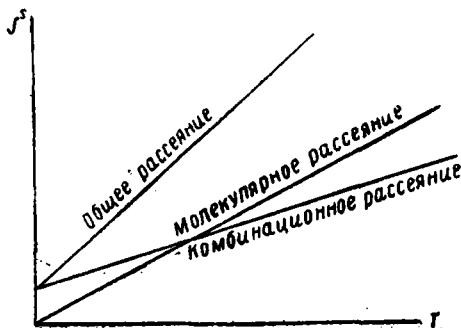


Рис. 70. Интенсивность рассеяния, как функция температуры (кварц).

¹ H. Müller. Proc. Roy. Soc. A. 166, 425 (1938).

при температурах значительно более низких, чем температура затвердевания, возникают натяжения, вызванные термическим сжатием. Эти натяжения простираются на значительное расстояние и служат причиной эффекта Кришнана. С этой точки зрения, жидкости с молекулярными „роями“ могут рассматриваться, как однородные жидкости с распределением внутренних натяжений.

В заключение этого параграфа укажем на интересные работы советских физиков, посвященные рассеянию света в неравномерно нагретом кристалле.

Л. И. Мандельштам¹ указал, что в этих условиях интенсивность рассеянного света должна определяться не только температурой

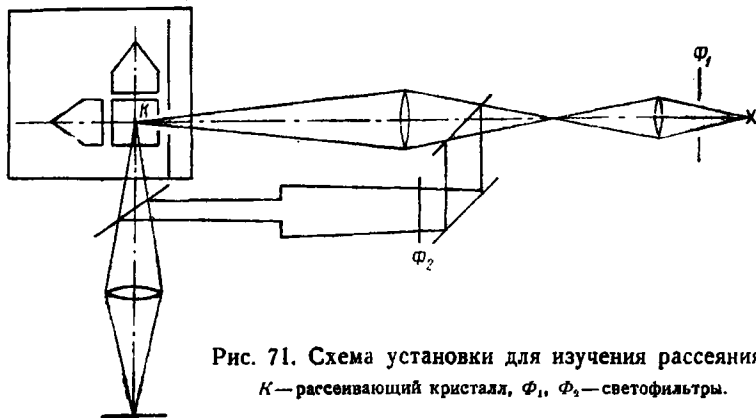


Рис. 71. Схема установки для изучения рассеяния.
 K — рассеивающий кристалл, Φ_1 , Φ_2 — светофильтры.

той точки кристалла, в которой происходит рассеяние, но и распределением температуры во всем кристалле. Влияние неравномерного распределения должно быть тем больше, чем меньше коэффициент поглощения дебаевских волн. Эти положения легко понять в свете вышедшей теории Л. И. Мандельштама, М. А. Леонтович дал количественную теорию ожидаемого эффекта.² Г. С. Ландсберг и А. А. Шубин³ провели соответствующее экспериментальное исследование, но при имевшейся степени точности не обнаружили различия в интенсивностях рассеяния кристаллом, нагретым равномерно и находящимся в тепловом потоке. Тем не менее, небольшой эффект такого рода должен иметь место. Его изучение при помощи усовершенствованной экспериментальной техники представит значительный интерес.

¹ Л. И. Мандельштам. ДАН 2, 219 (1934); Собр. трудов 2, 138.

² М. А. Леонтович. ЖЭТФ 9, 1314 (1939).

³ Г. С. Ландсберг и А. А. Шубин. ЖЭТФ 9, 1309 (1939).

§ 34. Тонкая структура релеевской линии

Рассмотрим теперь, что дает экспериментальное исследование тонкой структуры релеевской линии. Мы видели в § 32, что, согласно теории Л. И. Мандельштама, релеевская линия в спектре рассеяния кристалла должна представлять собой дублет. Оценим порядок величины ожидаемого дублетного расщепления. Допустим, что кристалл кварца освещается светом ртутной дуги с $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ($\nu = 7 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$). Угол рассеяния $\theta = 90^\circ$. Скорость звука в кварце $\sim 6000 \text{ м/сек} = 6 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$. Имеем

$$2\Delta\nu = 4\nu \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2} = 4,7 \cdot 10^{14} \frac{6 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{10}} \frac{\sqrt{2}}{2} = 4 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$$

и

$$2\Delta\lambda = 2\Delta \left(\frac{c}{\nu} \right) = -2c \frac{\Delta\nu}{\nu^2} = -3 \cdot 10^{10} \frac{4 \cdot 10^{10}}{49 \cdot 10^{28}} = 0,25 \text{ \AA}.$$

Таким образом, ожидаемое расщепление весьма мало и может быть экспериментально обнаружено только средствами интерференционной спектроскопии. Соответствующие опыты были, по предложению Л. И. Мандельштама, осуществлены Е. Ф. Гроссом¹ и подтвердили теоретические ожидания. Преодолев трудности, связанные с необходимостью работать с очень чистым образцом кристалла и с поддержанием постоянной температуры всей спектрографической установки с точностью до тысячных долей градуса, Е. Ф. Гросс смог наблюдать предсказанное Л. И. Мандельштамом расщепление релеевской линии. Интересно отметить, что опыты Гросса были воспроизведены за границей (в лаборатории Дебая) только после трехлетних неудачных попыток французских и индийских исследователей.

При дальнейшем, более детальном исследовании, Е. Ф. Гросс обнаружил, что в действительности релеевская линия расщеплена не на две, а на шесть компонент.² Эти результаты объясняются тем, что наряду с продольной, в кристалле распространяются две поперечные звуковые волны. Известно, что для кварца их предельные скорости равны: для продольной

¹ Е. Ф. Гросс. Zs. Phys. 63, 685 (1930); Nature 126, 201, 400, 603 (1930); 129, 722 (1932).

² Е. Ф. Гросс. ДАН 18, 93 (1938)

6400 м/сек, для поперечных — 3500 и 2400 м/сек. Это объяснение может быть проверено непосредственно. Согласно формуле (6,79а), скорость звуковой волны определяется из величины расщепления следующим образом:

$$v = \frac{\Delta v \cdot \lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2}}. \quad (6,104)$$

Вычисленные из секстетного расщепления значения звуковых скоростей в кварце оказались равны, соответственно, 6800, 3800 и 3300 м/сек. Совпадение следует считать очень хорошим. Мы видим, что изучение оптического явления — тонкой структуры релеевской линии — позволяет исследовать акустические свойства кристалла.

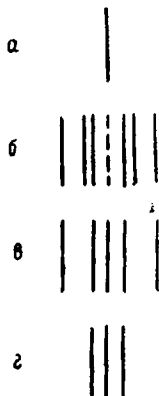


Рис. 72. Схема тонкой структуры релеевской линии:

а — падающий свет,
б — кристалл, в —
аморфное твердое
тело, г — жидкость.

В аморфном твердом теле скорости двух поперечных волн должны совпадать и вместо секстетного должно наблюдаться квартетное расщепление и наряду со смещенными компонентами в этом случае должна наблюдаться и несмещенная. Наконец, в жидкостях Гросс установил ¹ дублетное расщепление и также несмещенную компоненту с интенсивностью того же порядка, что и компоненты расщепления. Схематически получаемые во всех перечисленных случаях картины могут быть представлены следующим образом (рис. 72). В. В. Владимирский ² указал, что секстетное расщепление должно иметь место лишь в случае оптически изотропного кристалла. В оптически анизотропном кристалле различно поляризованные компоненты и падающей и рассеянной волны будут распространяться с различными скоростями. Возможны четыре комбинации двух компонент падающей волны

с двумя компонентами рассеянной. Каждой из этих комбинаций будет соответствовать свое значение вектора

$$\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

¹ Е. Ф. Гросс. Nature, 126, 201, 400, 603 (1930); 129, 722 (1932).

² В. В. Владимирский. ДАН 31, 866 (1941).

(ср. (6,92), стр. 339). В свою очередь, каждому значению \vec{K} отвечают три акустических частоты, так как все три скорости звука при разных состояниях поляризации акустической волны в общем случае различны. Каждая акустическая частота дает, как мы видели, два спутника. Следовательно, в оптически анизотропном кристалле должно быть всего 24 спутника с измененной частотой и одна несмещенная линия. При распространении падающей волны вдоль оптической оси кристалла число компонент уменьшается — вместо $24+1$ должно быть $12+1$. Если оптическая анизотропия кристалла невелика, смещенные линии должны группироваться по четыре. Этим, очевидно, объясняется то обстоятельство, что до сих пор удалось наблюдать лишь секстетное расщепление (кварц, гипс).

Очевидно, что существование несмещенной компоненты в случаях аморфных тел и жидкостей требует специального объяснения. Естественно предположить, что за эту компоненту ответственны медленно рассасывающиеся флуктуации ориентации — анизотропии, в кристалле невозможные. Однако, как мы увидим ниже, действительное объяснение — иное. Оно было дано Ландау и Плачком,¹ опубликовавшими без вывода следующую формулу, определяющую отношение интенсивностей несмещенной компоненты и компонент дублета:

$$\frac{J_{\omega} + \Delta\omega}{J_{\omega} - \Delta\omega} = \frac{C_p - C_v}{C_v}, \quad (6,105)$$

где C_p и C_v — теплоемкости при постоянном давлении и объеме.

И за компоненту с частотой ω и за компоненты с частотами $\omega \pm \Delta\omega$ ответственны флуктуации плотности. Однако распространение упругих, звуковых волн есть не единственный процесс возникновения $\Delta\rho$.

Флуктуации плотности, или, что в сущности то же самое, флуктуации удельного объема

$$\Delta v = \Delta \frac{1}{\rho} = - \frac{1}{\rho^2} \Delta\rho$$

могут быть представлены в виде

$$\Delta v = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial v}{\partial S} \right)_p \Delta S. \quad (6,106)$$

¹ Л. Ландау и Г. Плачек. *Sov. Phys.* 5, 172 (1934).

Первый член правой части характеризует адиабатический процесс флюктуации давления. Эти флюктуации распространяются со скоростью звука и именно с ними мы имеем дело в предшествующем изложении. Напротив, второй член описывает изобарические флюктуации энтропии. Эти флюктуации рассасываются со скоростью, определяемой теплопроводностью вещества. Эта скорость значительно меньше звуковой. Поэтому, в то время как флюктуации давления приводят к появлению дублета (секстета), флюктуации энтропии определяют существование несмещенной линии.

Интенсивность рассеянного света пропорциональна $\overline{\Delta v^2}$.

Так как $\Delta p \cdot \Delta S = 0$, имеем

$$\overline{\Delta v^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S^2 (\overline{\Delta p})^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p^2 (\overline{\Delta S})^2, \quad (6,107)$$

$$\frac{J_{\text{несмещ.}}}{J_{\text{дублет}}} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p^2 (\overline{\Delta S})^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S^2 (\overline{\Delta p})^2}. \quad (6,108)$$

Задача сводится к нахождению средних квадратичных флюктуаций энтропии и давления. Они легко находятся методами статистической физики.¹ Имеем

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p, \quad \overline{(\Delta p)^2} = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S}.$$

С другой стороны, термодинамика дает

$$\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S = \frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

И, наконец

$$C_p - C_v = -\frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T},$$

откуда

$$\frac{J_{\text{несмещ.}}}{J_{\text{дублет}}} = \frac{C_p - C_v}{C_v}.$$

¹ См. например, Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, § 40.

Этот расчет был впервые опубликован Е. Ф. Гроссом.¹

Учитывая молекулярное взаимодействие, В. В. Владимирский вывел более общую формулу, характеризующую отношение интенсивностей компонент тонкой структуры и приращенную, в частности, к критической опалесценции:

$$\frac{J_{\text{помощ.}}}{J_{\text{дублет}}} = \frac{(C_p - C_v) \frac{(\partial p)}{\partial \rho} T}{C_v \frac{(\partial p)}{\partial \rho} T + fh^2}, \quad (6,105a)$$

где

$$h = \frac{2\pi n}{\lambda} 2 \sin \frac{\theta}{2},$$

а величина f характеризует молекулярное взаимодействие.² (Ср. также стр. 258)

Легко понять, почему центральная компонента наблюдается в жидкостях, но не в кристаллах. Для последних разность $C_p - C_v$ очень мала, а для жидкостей она достигает величины, соизмеримой с C_v . Бирус, измеривший интенсивность трех компонент в случае жидкого толуола, нашел соотношение интенсивностей

$$5 : 4,0 \pm 0,5 : 5$$

вместо следующего из формулы Ландау—Плачека соотношения

$$5 : 5,64 : 5.$$

Как показал В. Л. Гинзбург,³ это расхождение между теорией и опытом объясняется тем, что Бирус измерял не интегральные интенсивности линий, к которым, в сущности, и относится формула Ландау—Плачека, но лишь отношение их максимумов. В действительности компоненты релеевской линии имеют определенный контур, конечную ширину, связанную с затуханием флуктуаций плотности—давления и энтропии. При этом ширина центральной компоненты опре-

¹ Е. Ф. Гросс. Acta Physicochimica USSR 20, 459 (1945).

² В. В. Владимирский. ЖЭТФ 9, 1226 (1939).

³ В. Л. Гинзбург. Изв. АН, сер. физич. 9, 174 (1945).

делается теплопроводностью, а ширина компонент дублета — затуханием звука, определяемым вязкостью. Обозначим коэффициент теплопроводности (температуропроводности) посредством b и коэффициент затухания звука посредством a . Для последнего имеем выражение

$$a = \left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 \frac{1}{2v} \left[\frac{4\eta}{3\rho} + \frac{\eta'}{\rho} + b \left(\frac{C_p - C_v}{C_v} \right) \right]. \quad (6,109)$$

Здесь η — обычная, η' — вторая вязкость;¹ η' — характеризует вязкое сопротивление объемному сжатию, η — сдвигу. Вследствие этих формул отношение интенсивностей центральной и смещенных компонент в их максимуме равно не $\frac{C_p - C_v}{C_v}$, а

$$\left(\frac{J_{\text{посмещ.}}}{J_{\text{дублет}}} \right)_{\text{макс.}} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \frac{\frac{4}{3} \frac{\eta}{\rho} + \frac{\eta'}{\rho} + b \cdot \frac{C_p - C_v}{C_v}}{2b}. \quad (6,110)$$

Именно это отношение измерялось Бирусом.

Таким образом, чем выше вязкость, тем больше затухание и тем шире компоненты мандельштам-бриллюеновского дублета.

В ряде случаев у сильно вязких жидкостей не удается наблюдать расщепления вследствие слишком большой ширины центральной и смещенных компонент. Однако при повышении температуры (уменьшение вязкости) дублет появляется (фенол). В то же время дублет наблюдается даже у таких вязких жидкостей, как глицерин. С другой стороны, возможны и такие случаи, когда при повышении температуры дублет не появляется, а, наоборот, сливается в одну линию. Так, при 30°С четыреххлористый углерод дает резкий дублет, сливающийся при 70°С. Очевидно, что это означает ускорение процессов передачи энергии внутренним степеням свободы с ростом температуры — увеличение второй вязкости.

¹ Ср. Л. Ландау и Е. Лифшиц. Механика сплошных сред (1944), § 59.

И. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн жидкостях. Гостехиздат (1949).

² См. также В. Владимирский. ЖЭТФ 9, 1226 (1939).

Рассмотрим эти вопросы подробнее. Мы установили, что ширина линий дублета в жидкости должна определяться поглощением гиперзвуковых волн. В приведенной для коэффициента поглощения формуле фигурирует вторая, объемная вязкость η' , которой нельзя пренебрегать при изменении плотности среды — в акустических явлениях. Этим объясняется расхождение результатов прямых измерений поглощения ультразвука с вычисленными по классической формуле Стокса, в которой η' не фигурирует. Но, как показали Л. Мандельштам и М. Леонтович,¹ при высоких акустических частотах (а именно с такими частотами мы встречаемся в рассматриваемых явлениях) вторая вязкость обладает дисперсией вследствие наличия релаксационных явлений. Релаксационный механизм второй вязкости может заключаться либо в переходе поступательной и вращательной энергии многоатомной молекулы на внутренние (колебательные) степени свободы, либо в установлении равновесной ориентации молекул, либо в изменении химического равновесия и т. п. Все эти процессы требуют конечного времени для своего осуществления — времени релаксации τ . Если частота звука попадает в область, соизмеримую с $\frac{1}{\tau}$, должны наблюдаться релаксационные явления в поглощении ультразвука, во второй вязкости.

Согласно Л. Мандельштаму и М. Леонтовичу, дисперсионная формула для η' в наших обозначениях имеет вид

$$\eta' = \frac{\tau \rho}{1 - i\Omega\tau} (v_\infty^2 - v_0^2). \quad (6,111)$$

Здесь v_∞ — скорость звука при бесконечно большой частоте, v_0 — при низких частотах (экстраполированные значения). Действительно, теория показывает, что при $\Omega\tau \ll 1$ мы получаем распространение звука со скоростью v_0 , при $\Omega\tau \gg 1$ со скоростью v_∞ .²

¹ Л. Мандельштам и М. Леонтович. ДАН 3, 111 (1936); ЖЭТФ 7, 498 (1937); Л. Мандельштам. Собр. соч. 2, 170, 176; М. Леонтович. ЖЭТФ 6, 561 (1936).

² Л. Ландау и Е. Лифшиц. цит. соч., § 66; И. Михайлов, цит. соч., § 7.

Соответственно, коэффициент поглощения звука (пренебрегаем величинами η и b по сравнению с η') равен вещественному выражению

$$a = \frac{\Omega^2}{2v_0^3 \rho} \eta' = \frac{1}{2v_0} \frac{\Omega^2 \tau \left(\frac{v_\infty^3}{v_0^3} - 1 \right)}{1 + \Omega^2 \tau^2}. \quad (6,112)$$

Мы имеем при $\Omega \tau \ll 1$

$$\eta'_0 = \tau \rho (v_\infty^3 - v_0^3).$$

Значит

$$\eta' = \frac{\eta'_0}{1 - i\Omega \tau}$$

и

$$a = \frac{\Omega^2}{2v_0^3 \rho} \frac{\eta'_0}{1 + \Omega^2 \tau^2}. \quad (6,112a)$$

При $\Omega \tau \gg 1$

$$a = \frac{\eta'_0}{2v_0^3 \rho \tau^3}. \quad (6,112b)$$

Коэффициент поглощения звука и, следовательно, ширина дублетных компонент не зависят от частоты, но зависят от времени релаксации.

Изложенным, очевидно, следует объяснить факт существования тонкой структуры релеевской линии в тех случаях, когда обычные данные по поглощению звука противоречат этому. Если не учитывать релаксации второй вязкости, а пользоваться обычной формулой для a , получим для бензола при частотах 10^{10} сек⁻¹ $a \sim 9 \cdot 10^5$.¹ Следовательно, $a\Delta = 12$. Условие разрешимости дублета является $a\Delta \ll 1$. Здесь оно не соблюдается, тем не менее дублет ясно наблюдаем, что, очевидно, следует объяснить релаксацией второй вязкости и особенностью зависимости a от τ .

Рассмотрим теперь роль флюктуаций анизотропии. Прежде всего нужно отметить, что в кристалле изменения плотности вызываются только продольными упругими волнами — попе-

¹ П. А. Бажулин. *Sov. Phys* 8, 354 (1935).

речные упругие волны, благодаря которым возникают добавочные компоненты, не создают изменения плотности, но вызывают появление анизотропии в кристалле. Поэтому компоненты секстета, связанные с продольными волнами, должны быть поляризованы, а с поперечными — деполяризованы. В жидкостях наблюдается почти полная поляризация компонент дублета и деполяризация центральной компоненты. Это, очевидно, объясняется тем, что относительная интенсивность света, рассеянного на флюктуациях анизотропии, имеет заметное значение в области центральной компоненты, определяемой флюктуациями энтропии, и малое значение в области компонент дублета. В то же время, по мысли Е. Ф. Гросса,¹ флюктуации анизотропии создают некоторый общий деполяризованный фон, мало заметный в области дублета, так как интенсивность фона здесь относительно невелика. Этот фон хорошо заметен на расстояниях порядка нескольких $сМ^{-1}$ до нескольких десятков $сМ^{-1}$ от центральной линии и сливается с так называемыми крыльями релеевской линии (см. § 37).

М. А. Леонтович² развил феноменологическую теорию релаксационных явлений в жидкостях, позволяющую объяснить природу фона релеевской линии и связать ее с другими явлениями, в которых находит свое выражение анизотропная ориентация молекул, в частности, с двойным лучепреломлением в потоке (см. ниже гл. 9). Согласно Леонтовичу, состояние жидкости в данной точке определяется тензором деформаций, температурой и тензором анизотропии ζ_{ik} , характеризующим отклонение состояния жидкости от изотропного. Тензор ζ_{ik} дает для жидкостей, состоящих из анизотропных молекул, меру отклонения их осей от изотропного распределения. След этого тензора должен, очевидно, равняться нулю. Леонтович ищет уравнения движения жидкости для малых отклонений от положения равновесия. Они могут быть записаны в форме

$$\rho \dot{x}_i = \sum_j \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j}. \quad (6,113)$$

Здесь ρ — равновесное значение плотности жидкости, \dot{x}_i составляющие скорости, t_{ij} — составляющие тензора натяжений. Наряду с (6,113) можно записать уравнение, определяющее временной ход

¹ Е. Ф. Гросс. ДАН 28, 788 (1940).

² М. А. Леонтович. Изв. АН, сер. физич. 5, 148 (1941) Journ. of Phys. 4, 499 (1941).

изменения тензора анизотропии. М. А. Леонтович записывает соответствующее соотношение в форме

$$\dot{\zeta}_{ik} - \dot{u}_{ik} + \frac{1}{3} \dot{u} \delta_{ik} = -\frac{1}{\tau} \zeta_{ik}. \quad (6,114)$$

Здесь u_{ik} — составляющие безразмерного тензора деформации, u — его след, величина τ имеет смысл времени релаксации. Уравнение (6,114) может быть получено, если положить

$$\zeta_{ik} = \overline{s_i s_k} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u, \quad (6,115)$$

где s_i, s_k — составляющие единичного вектора, направленного вдоль оси молекулы (без ограничения общности можно предположить, что эллипсоид поляризуемости молекулы имеет аксиальную симметрию). Усреднение проводится по всем молекулам, содержащимся в данном элементе объема. Легко видеть, что при изотропном распределении молекул $\zeta_{ik} = 0$. Сопоставление с классической релаксационной теорией вязкости (Максвелл) и с теорией релаксации диэлектрической постоянной (Дебай) показывает, что

$$\tau = \frac{4\pi a^3 \eta}{3kT}, \quad (6,116)$$

где a — молекулярный радиус, η — вязкость. Это время релаксации должно совпадать с временем релаксации явления Керра (см. § 44). Отклонения диэлектрической постоянной среды от ее равновесного значения

$$\Delta_0 \epsilon_{ik} = A \zeta_{ik}, \quad (6,117)$$

т. е. двойное лучепреломление, должно линейно зависеть от тензора ζ_{ik} и, следовательно, его время релаксации должно совпадать со временем релаксации τ (6,114). Постоянную A оказывается возможным связать с постоянной, определяющей двойное лучепреломление в потоке. В самом деле, для медленных движений можно пренебречь $\dot{\zeta}_{ik}$ в выражении (6,114) и написать

$$\zeta_{ik} = \tau \left(\dot{u}_{ik} - \frac{1}{3} \dot{u} \delta_{ik} \right). \quad (6,118)$$

Следовательно, в этом случае

$$\Delta_0 \epsilon_{ik} = B \left(\dot{u}_{ik} - \frac{1}{3} \dot{u} \delta_{ik} \right) \quad (6,119)$$

и B , постоянная двойного лучепреломления в потоке (см. гл. 9), равна

$$B = A\tau. \quad (6,120)$$

Вычислим теперь флуктуации диэлектрической постоянной, ответственные за рассеяние света. Имеем

$$\Delta\epsilon_{jk} = A\zeta_{jk} + Du\delta_{jk}, \quad (6,121)$$

где

$$D = -\rho \frac{\partial\epsilon}{\partial u}; \quad (6,122)$$

первый член характеризует флуктуации анизотропии, второй — флуктуации плотности. Рассматривая флуктуации в объеме V и вычисляя их при помощи обычных методов статистической термодинамики, М. А. Леонтович находит

$$\left. \begin{aligned} \overline{u^2} &= \frac{kT}{V} \frac{1}{\kappa'}, \\ \overline{\zeta_{xx}^2} &= \overline{\zeta_{yy}^2} = \overline{\zeta_{zz}^2} = \frac{kT}{V} \frac{\tau}{3\eta} \\ \overline{\zeta_{xy}^2} &= \overline{\zeta_{yz}^2} = \overline{\zeta_{zx}^2} = \frac{kT}{V} \frac{\tau}{4\eta} \\ \overline{\zeta_{xx}\zeta_{yy}} &= \overline{\zeta_{yy}\zeta_{zz}} = \overline{\zeta_{zz}\zeta_{xx}} = -\frac{kT}{V} \frac{\tau}{6\eta} \end{aligned} \right\} \quad (6,123)$$

Здесь κ' — изотермический коэффициент сжатия

$$\kappa' = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T. \quad (6,124)$$

Из (6,121) находим для рассеяния в направлении y при распространении естественного падающего света вдоль x

$$\left. \begin{aligned} J_z^s &\sim \overline{(\Delta\epsilon_{zz})^2} + \overline{(\Delta\epsilon_{yz})^2} = \frac{kT}{v} \left(\frac{D^2}{\kappa'} + \frac{7}{12} A' \frac{\tau}{\eta} \right) \\ J_x^s &\sim \overline{(\Delta\epsilon_{xx})^2} + \overline{(\Delta\epsilon_{yx})^2} = \frac{kT}{v} A^2 \frac{\tau}{2\eta}. \end{aligned} \right\} \quad (6,125)$$

Степень деполаризации

$$\Delta = \frac{\frac{A^2}{2\eta} \tau}{\frac{D^2}{\kappa'} + \frac{7}{12} \frac{A^2}{\eta} \tau} = \frac{\frac{B^2}{2\eta\tau}}{\frac{D^2}{\kappa'} + \frac{7}{12} \frac{B^2}{\eta\tau}} = \frac{6B^2}{12D^2 \frac{\eta\tau}{\kappa'} + 7B^2}. \quad (6,126)$$

Время релаксации τ может быть определено из постоянной двойного лучепреломления B и степени деполаризации Δ . Если имеют место только флуктуации анизотропии, т. е. $D = 0$, то соответствующее рассеяние деполаризовано — согласно (6,126), $\Delta = \frac{6}{7}$.

Для того, чтобы понять происхождение и природу фона, необходимо определить время reassaysания флюктуаций анизотропии, т. е. время релаксации. Мы уже видели, что ширина спектральной линии, ее контур, определяются кинетическими процессами — в частности, контур дублета определяется теплопроводностью и вязкостью. Для определения фона в спектре рассеяния нужно знать зависимость от времени тех флюктуаций анизотропии, которые распределены в пространстве в форме синусоидальных волн, удовлетворяющих условию Вульфа — Брэгга. Поэтому прежде всего нужно выяснить, какие типы волн анизотропии возможны в релаксирующей жидкости. Решая уравнения движения такой жидкости, М. А. Леонтович находит три типа волн — продольная и две поперечные волны, сопровождающиеся изменениями анизотропии, и „поперечная“ волна анизотропии, не сопровождающаяся смещениями жидкости. Исследував рассеяние на этих волнах, М. А. Леонтович приходит к окончательным выражениям, характеризующим структуру релеевской линии

$$\left. \begin{aligned} J_x^2(\omega + \Delta\omega) &= \frac{D^2}{\pi^2} \frac{\Delta}{1 - \frac{7}{6}\Delta} \left\{ \frac{3}{2} S_\Phi(\Delta\omega) + S_T(\Delta\omega) + \frac{3}{2} S_A(\Delta\omega) \right\} \\ J_z^2(\omega + \Delta\omega) &= \frac{D^2}{\pi^2} \left\{ S_E(\Delta\omega) \left[1 \pm \frac{\omega^2 - \Omega_L^2}{2\Omega_L\Omega_T} \sqrt{\frac{\Delta}{2(1 - \frac{7}{6}\Delta)}} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Delta}{4(1 - \frac{7}{6}\Delta)} [S_T(\Delta\omega) + 3S_A(\Delta\omega)] \right\} \end{aligned} \right\} (6,127)$$

Здесь Δ — степень деполаризации неразрешенной релеевской линии, Ω_T и Ω_L — частоты поперечной и продольной упругой волны. Величины S имеют значение

$$S_E(\Delta\omega) = \frac{\frac{8}{3} \Omega_L^2 \Omega_T^2 \tau}{\left\{ (\Delta\omega)^2 - \Omega_L^2 \right\}^2 + (\Delta\omega)^2 \tau^2 \left\{ (\Delta\omega)^2 - \Omega_S^2 \right\}^2}$$

$$S_\Phi(\Delta\omega) = \frac{3 \left\{ (\Delta\omega)^2 - \Omega_L^2 \right\}^2}{4\Omega_T^2 \Omega_L^2} S_E(\Delta\omega)$$

$$S_T(\Delta\omega) = \frac{2(\Delta\omega)^2 \tau}{(\Delta\omega)^2 + \tau^2 \left\{ (\Delta\omega)^2 - \Omega_T^2 \right\}^2}; \quad S_A(\Delta\omega) = \frac{2\tau}{1 + (\Delta\omega)^2 \tau^2}$$

$$\Omega_L = \frac{4\pi\nu_L}{\Lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad \Omega_T = \sqrt{\frac{\eta}{\rho\tau}} \frac{4\pi}{\Lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad \Omega_S^2 = \Omega_L^2 + \frac{4}{3} \Omega_T^2.$$

На заметном расстоянии от несмещенной линии — в области фона $\Delta\omega \gg \Omega_L$ и $\Delta\omega \gg \Omega_T$. Находим

$$S_E = \frac{4\Omega_L^2 \Omega_T^2}{3(\Delta\omega)^4} \frac{\frac{2}{\tau}}{1 + \frac{1}{\tau^2}}$$

$$S_\Phi = S_T = S_A = \frac{\frac{2}{\tau}}{(\Delta\omega)^2 + \frac{1}{\tau^2}}$$

и

$$J_\omega^2(\omega + \Delta\omega) = \frac{A^2}{2\eta} \frac{2\tau^2}{1 + (\Delta\omega)^2\tau^2}; \quad J_x^2(\omega + \Delta\omega) = \frac{7A^2}{12\eta} \frac{2\tau^2}{1 + (\Delta\omega)^2\tau^2}. \quad (6,128)$$

Степень деполаризации фона равна $3/7$. Мы видим, что его контур определяется временем релаксации анизотропии.

И. Л. Фабелинский¹ экспериментально исследовал контур фона релеевской линии у ряда жидкостей и, исходя из изложенной теории Леонтовича, определил отсюда времена релаксации. Приводим таблицу его данных (табл. 41).

ТАБЛИЦА 41

Вещество	$\tau \cdot 10^{12}$				η	дипольный момент $p \cdot 10^{18}$	$\Delta \cdot 100$
	Явление Керра	Дисперсия электромагнитных волн	Двойное лучепреломление в потоке	Контур релеевской линии			
Хлороформ	3800	—	—	0,12	0,0057	1,05	10
Хлорбензол	—	2,1	0,33	0,30	0,0080	1,55	57,5
Вода	—	0,12	—	0,12	0,010	1,84	8,5
Ацетон	—	0,23—1,4	—	0,11	0,0033	2,80	23,6
Метанол	—	0,7	—	0,14	0,0050	1,68	7
о-дихлорбензол	700	3,4	—	—	—	2,25	—
Нитробензол	2700	1,6	0,17	—	0,020	3,90	79
Бензол	—	—	0,24	0,24	0,0065	0	45
Ксилол	—	—	0,47	0,11	0,0064	0,52	63

¹ И. Л. Фабелинский. Изв. АН СССР, сер. физич. 9, 186 (1945).

В результатах И. Л. Фабелинского удивляет сильное отличие τ , определенного из рассеяния, от полученного из дисперсии электромагнитных волн. По оценке Е. Ф. Гросса,¹ такого отличия нет. О причинах аномально высоких значений τ , определенных из явления Керра, будет сказано ниже, в главе 7.

Интересные исследования контура линии Релея принадлежат М. Ф. Вуксу², предложившему для этой цели метод резонансного фильтра. Вещество освещается монохроматическим светом линии D_{Na} . Перед спектрографом, в котором изучается рассеянный свет, ставится резонансный фильтр, трубка с парами натрия. При этом центральная часть релеевской линии поглощается (см. рис. 73). Определяя отношение центральной интенсивности, прошедшей через резонансный фильтр, к полной интенсивности рассеяния при разных температурах резонансного фильтра, М. Ф. Вукс получает кривую зависимости интенсивности прошедшего света от

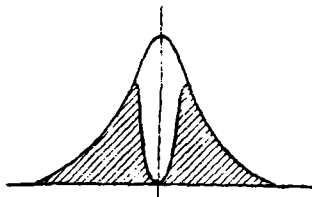


Рис. 73. Контур релеевской линии, получаемый по методу резонансного фильтра.

ширины области поглощения, так как последняя зависит только от температуры паров натрия. Такая кривая непосредственно показывает отличие контура рассеянной линии от контура линии в спектре падающего света.

Необходимо подчеркнуть, что метод Вукса применим лишь к внешней части контура релеевской линии, в то время как теория Леонтовича относится к его внутренней части (малые $\Delta\omega$).

Специфическими особенностями должна отличаться структура релеевской линии, рассеянной жидким гелием в области фазового перехода к He-II. Этот вопрос был подробно рассмотрен В. Л. Гинзбургом.³

¹ Е. Ф. Гросс и А. А. Сыромятников. Изв. АН СССР, сер. физич. 5, 144 (1941); см. цит. на стр. 359.

² М. Ф. Вукс. Изв. АН СССР, сер. физич. 5, 150 (1941).

³ В. Л. Гинзбург. ЖЭТФ 13, 243 (1943). См. также работы по теории рассеяния света идеальным газом Бозе—Эйнштейна: А. Галанин. ЖЭТФ 10, 1267 (1940); ЖЭТФ 19, 175 (1949); В. Фурсов, С. Беленький, А. Галанин. Ученые записки МГУ, вып. 74, стр. 79 (1944).

§ 35. Комбинационное рассеяние света

Мы рассмотрели, каким образом сказываются акустические колебания кристалла и жидкости на их спектрах рассеяния. Однако акустическими колебаниями не исчерпываются те процессы, которые могут привести к отклонениям диэлектрической постоянной вещества от ее среднего значения. Мы видели (§ 31), что, наряду с акустическими, кристалл имеет и оптические колебания, принадлежащие к борновским ветвям. Отдельные молекулы — в газовой, жидкой или кристаллической фазе имеют только борновские колебания, ибо конечная система материальных точек, состоящая из небольшого их числа — молекула, — уже никак не может рассматриваться, как континуум. Очевидно, что молекула, состоящая из n атомов, имеет всего $3n$ степеней свободы; из них 6 (5 в случае линейного расположения атомов) приходятся на внешние степени свободы — поступательное и вращательное движение молекулы, как целого, и, следовательно, молекула имеет $3n - 6$ ($3n - 5$, если молекула линейна) внутренних степеней свободы. Тем самым, молекула имеет $3n - 6$ ($3n - 5$) нормальных колебаний, происходящих без смещения центра тяжести системы; эти колебания обладают частотами, попадающими в инфракрасную область спектра, частотами оптическими. Эти колебания, при которых меняется относительное расположение атомов в молекуле, совершенно аналогичны борновским колебаниям кристалла; различие заключается лишь в том, что в случае молекулы не приходится говорить о дисперсии — каждому нормальному колебанию соответствует одна определенная частота, независимая от длины волны. Задача определения частот и форм нормальных колебаний молекул решается средствами классической механики; молекула рассматривается, как система материальных точек, связанных друг с другом упругими силами (в нулевом приближении). Таким образом приходится решать задачу о связанных колебаниях. С частными случаями таких задач мы уже встречались, рассматривая колебания бесконечной линейной системы точек одномерной модели кристалла. В последние годы М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов разработали простые и совершенные методы решения этой задачи для сложных молекул.¹

¹ См. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 1. Гостехиздат, 1949.

Л. И. Мандельштам, логически развивая свои идеи о модуляции световых волн, рассеиваемых веществом, пришел к заключению, что свет, рассеиваемый кристаллом, должен модулироваться не только акустическими, но и оптическими колебаниями кристалла. В этом случае вместо небольшого расщепления, вызываемого наличием дебаевских тепловых волн, в спектре рассеянного света должны наблюдаться линии с частотами, значительно отличающимися от первоначальной, так как частоты модуляции должны быть высокими частотами оптических ветвей. Наряду с релеевской линией, с частотой ω , расщепленной так, как это было описано в § 31 и § 34, в спектре рассеяния должны присутствовать линии с частотами $\omega \pm \omega_1$, $\omega \pm \omega_2$ и т. д., где $\omega_1, \omega_2, \dots$ — частоты борновских колебаний кристалла. Именно таким образом были истолкованы результаты, полученные Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом при изучении спектра света, рассеянного кристаллическим кварцем. Как известно, при этом было открыто явление комбинационного рассеяния света.¹ Это явление приобрело такое большое значение в физике и химии, что его, без преувеличения, можно считать крупнейшим открытием XX века в области оптики. Одновременно и независимо аналогичное открытие было сделано Раманом,² изучавшим спектр рассеяния жидкого бензола и, следовательно, имевшим дело не с борновскими колебаниями кристалла, а с аналогичными им внутренними колебаниями молекул.

Из всего изложенного в предыдущих параграфах должно быть ясно, что открытие Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама логически вытекало из всего хода идей Л. И. Мандельштама. Напротив, открытие Рамана носило в значительной мере случайный характер.

Рассмотрим основные свойства комбинационного рассеяния света. Ограничимся более простым случаем изотропной среды, состоящей из отдельных молекул — газа или жидкости. Мы должны теперь, при выводе соотношений, характеризующих

¹ Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам. *Naturwissenschaften* Juli 1928, *Zs. Phys.* 50, 769 (1928).

См. также Л. И. Мандельштам. *Собр. трудов*, т. 1, стр. 293; 303.

² Raman and Krishnan. *Nature* March 31 (1928); April 21 (1928), May 5 (1928).

интенсивность и поляризацию рассеянного света, учесть собственные колебания атомов в молекуле и определить, каким образом они должны проявляться в спектре молекулы.

Определим флуктуации диэлектрической постоянной в объеме V . Имеем, согласно (5,42),

$$\Delta \varepsilon_{ik} = \Delta \varepsilon^0 \delta_{ik} + \Delta \varepsilon'_{ik} + \Delta \varepsilon''_{ik}. \quad (6,129)$$

Здесь $\Delta \varepsilon^0$ связано с флуктуациями плотности, $\Delta \varepsilon'_{ik}$ — с флуктуациями анизотропии. Нас интересует величина $\Delta \varepsilon''_{ik}$, связанная с колебаниями (или вращениями) молекул. Она должна рассматриваться аналогично $\Delta \varepsilon'_{ik}$. Имеем для газа (ср. (5,43) и (5,44))

$$\Delta \varepsilon''_{ik} = \frac{4\pi}{V} \sum_{m=1}^{\bar{N}} (a_{ik}^{(m)'} - a_{ik0}^{(m)}) = \frac{4\pi}{V} \sum_{m=1}^{\bar{N}} \Delta a_{ik}^{(m)'}. \quad (6,130)$$

Здесь $a_{ik0}^{(m)}$ значение составляющей тензора поляризуемости, соответствующее равновесной конфигурации m -ой молекулы, $a_{ik}^{(m)'}$ — соответствующее колеблющемуся состоянию этой молекулы. $\Delta a_{ik}^{(m)'}$ — изменение $a_{ik}^{(m)}$, вызванное колебаниями ядер. Нормальные колебания описываются нормальными координатами Q_j ($j = 1, 2, \dots, 3n - 6$), представляющими собой линейные комбинации смещений ядер из положения равновесия. Считая, что при колебаниях ядер электронная оболочка молекулы деформируется и поляризуемость меняется, мы можем написать

$$a_{ik}^{(m)} = a_{ik0}^{(m)} + \sum_{j=1}^{3n-6} \left(\frac{\partial a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)}} \right)_0 Q_j^{(m)} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{j,l} \left(\frac{\partial^2 a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)} \partial Q_l^{(m)}} \right)_0 Q_j^{(m)} Q_l^{(m)} + \dots \quad (6,131)$$

и, следовательно,

$$\Delta a_{ik}^{(m)'} = \sum_j \left(\frac{\partial a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)}} \right)_0 Q_j^{(m)} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{j,l} \left(\frac{\partial^2 a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)} \partial Q_l^{(m)}} \right)_0 Q_j^{(m)} Q_l^{(m)} + \dots \quad (6,132)$$

j -тое нормальное колебание m -ой молекулы происходит с частотой ω_j и фазой φ_{mj} :

$$Q_j^{(m)} = Q_{j0} \cos(\omega_j t + \varphi_{mj}). \quad (6,133)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{ik}'' = \frac{4\pi}{V} \sum_{m=1}^{\bar{N}} \left\{ \sum_j \left(\frac{\partial a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)}} \right)_0 Q_{j0} \cos(\omega_j t + \varphi_{mj}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{j,l} \left(\frac{\partial^2 a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)} \partial Q_l^{(m)}} \right)_0 Q_{j0} Q_{l0} \cos(\omega_j t + \varphi_{mj}) \times \right. \\ \left. \times \cos(\omega_l t + \varphi_{ml}) + \dots \right\}. \quad (6,134) \end{aligned}$$

Соответствующая флюктуация дипольного момента объема V равна (ср. (5,45) и (5,46),

$$\Delta p_i'' = \sum_{k=x,y,z} \sum_{m=1}^{\bar{N}} \Delta a_{ik}'^{(m)} E_k^0, \quad (6,135)$$

где напряженность электрического поля падающего света

$$E_k^0 = E_{k0}^0 \cos \omega t. \quad (6,136)$$

Подставляя (6,136) в (6,131), получаем

$$\begin{aligned} \Delta p_i'' = \sum_{k=x,y,z} E_{k0}^0 \sum_{m=1}^{\bar{N}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_j \left(\frac{\partial a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)}} \right)_0 Q_{j0} [\cos\{(\omega + \omega_j)t + \varphi_{mj}\} + \right. \\ \left. + \cos\{(\omega - \omega_j)t - \varphi_{mj}\}] + \frac{1}{8} \sum_{j,l} \left(\frac{\partial^2 a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)} \partial Q_l^{(m)}} \right) Q_{j0} Q_{l0} \times \right. \\ \left. \times [\cos\{(\omega + \omega_j + \omega_l)t + \varphi_{mj} + \varphi_{ml}\} + \cos\{(\omega - \omega_j - \omega_l)t - \right. \\ \left. - \varphi_{mj} - \varphi_{ml}\} + \cos\{(\omega + \omega_j - \omega_l)t + \varphi_{mj} - \varphi_{ml}\} + \right. \\ \left. + \cos\{(\omega - \omega_j + \omega_l)t - \varphi_{mj} + \varphi_{ml}\}] \right\} + \dots \quad (6,137) \end{aligned}$$

Колебания $\Delta p_i''$ происходят с частотами $\omega' = \omega \pm \omega_j$, $\omega \pm 2\omega$, $\omega \pm (\omega + \omega_l)$, $\omega \pm (\omega_j - \omega_l)$ и т. д.

„Флюктуация“ $\Delta p_i''$ совершенно независима от флюктуаций, вызванных изменениями плотности и анизотропии, поэтому соответствующие интенсивности должны вычисляться отдельно.

Интенсивность линии с частотой ω' в спектре рассеяния дается выражением (ср. (5,47a))

$$\overline{(E_{\theta i}'')^2} = \frac{\omega'^4}{R^2 c^4} \sin^2 \vartheta_i \overline{(\Delta p_i'')^2}, \quad (6,138)$$

где $\Delta p_i''$ — часть выражения (6,135), соответствующая частоте ω' . Допустим, что $\omega' = \omega \pm \omega_j$. Имеем

$$\overline{(E_{\theta i}'')^2} = \frac{(\omega \pm \omega_j)^4}{R^2 c^4} \times$$

$$\times \sin^2 \vartheta_i \left\{ \sum_{k=y,z} \sum_{m=1}^{\bar{N}} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)}} \right)_0 Q_{j0} \cos \{(\omega \pm \omega_j) t \pm \varphi_{mj}\} E_{k0}^0 \right\}^2, \quad (6,139)$$

Усреднение производится по времени и по всем ориентациям молекул.

Колебания в различных молекулах происходят с совершенно независимыми фазами φ_{mj} . Поэтому комбинационное рассеяние, в отличие от релеевского, некогерентно.

Рассмотрим вопрос о наложении колебаний с произвольными фазами более подробно.¹

Ввиду того, что величины $\left(\frac{\partial a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)}} \right)_0 Q_{j0}$ являются молекулярными постоянными и должны считаться одинаковыми для всех молекул данного сорта, средний квадрат суммы в выражении (6,139) может быть переписан так:

$$\left\{ \frac{1}{2} \sum_{k=y,z} \left(\frac{\partial a_{ik}^{(m)}}{\partial Q_j^{(m)}} \right)_0 Q_{j0} E_{k0}^0 \sum_{m=1}^{\bar{N}} \cos \{(\omega \pm \omega_j) t \pm \varphi_{mj}\} \right\}^2.$$

¹ Ср. Релей, Волновая теория света. Гостехиздат (1940) § 2.4; Теория звука, Гостехиздат (1940) § 28,42a; Rayleigh. Scientific papers 1, 491.

Имеем

$$\sum_{m=1}^{\bar{N}} \cos \{(\omega \pm \omega_j) t \pm \varphi_{mj}\} = \cos (\omega \pm \omega_j) t \sum_{m=1}^{\bar{N}} \cos \varphi_{mj} \mp \\ \mp \sin (\omega \pm \omega_j) t \sum_{m=1}^{\bar{N}} \sin \varphi_{mj} = f \cos \{(\omega \pm \omega_j) t \pm \varphi\},$$

где

$$f^2 = \left(\sum_{m=1}^{\bar{N}} \cos \varphi_{mj} \right)^2 + \left(\sum_{m=1}^{\bar{N}} \sin \varphi_{mj} \right)^2,$$

а

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\sum_{m=1}^{\bar{N}} \sin \varphi_{mj}}{\sum_{m=1}^{\bar{N}} \cos \varphi_{mj}}.$$

Но f^2 может быть переписано в виде

$$f^2 = \bar{N} + 2 \sum'_{m, m'} \cos (\varphi_{mj} - \varphi_{m'j}).$$

Когда фазы случайны, сумма в последнем выражении имеет одинаковую вероятность быть положительной или отрицательной, и, следовательно,

$$\bar{f}^2 = \bar{N} = VN_1. \quad (6,140)$$

Средний квадрат суммы в выражении (6,139) имеет поэтому значение

$$\overline{(E_{\theta i}^{s'})^2} = \frac{(\omega \pm \omega_j)^4}{R^2 c^4} \times \\ \times \sin^2 \theta_i \frac{1}{4} \bar{N} \left\{ \sum_{k=y, z} \left(\frac{\partial a_{ik}}{\partial Q_j} \right)_0 Q_{j0} E_{k0}^2 \cos [(\omega \pm \omega_j) t \pm \varphi] \right\}^2. \quad (6,141)$$

В среднем за достаточный промежуток времени

$$\overline{E_y^2} = \overline{E_z^2} = \frac{1}{2} J^0, \quad \overline{E_y E_z} = 0.$$

Поэтому

$$\overline{(E_{\theta i}^{s'})^2} = \frac{(\omega \pm \omega_j)^4}{R^2 c^4} \sin^2 \theta_i VN_1 \frac{J^0}{8} \sum_{k=y, z} \overline{\left(\frac{\partial a_{ik}}{\partial Q_j} \right)_0^2} Q_{j0}^2. \quad (6,141a)$$

Доказав (6,140), мы доказали, что средняя интенсивность результирующей совокупности некогерентных волн равна сумме их средних интенсивностей. Такой результат должен получиться именно в среднем. Мы доказали не то, что когда \bar{N} велико, то существует стремление отдельной комбинации дать интенсивность, пропорциональную \bar{N} , а только то, что при большом числе испытаний, в каждом из которых распределение фаз произвольно, средняя интенсивность будет стремиться к значению, пропорциональному \bar{N} . Но это как раз и соответствует обычным условиям эксперимента. Полное исследование вопроса о наложении некогерентных колебаний приводит к следующему выражению вероятности того, что результирующая амплитуда лежит между f и $f + df$.¹

$$\frac{2}{N} e^{-r^2/\bar{N}} f df.$$

Средний квадрат амплитуды равен попрежнему

$$\frac{2}{N} \int_0^{\infty} e^{-r^2/\bar{N}} f^2 df = \bar{N}. \quad (6,140a)$$

Остается усреднить сумму в (6,141a) по всем ориентациям молекул.

Обозначим $\frac{\partial a_{ik}}{\partial Q} = a'_{ik}$. Имеем (ср. (5,49))

$$a'_{ik} = \sum_{\sigma=\xi, \eta, \zeta} a'_{\sigma}(\sigma i)(\sigma k)$$

и

$$(a'_{ik})^2 = \sum_{\sigma} \sum_{\tau} a'_{\sigma} a'_{\tau}(\sigma i)(\sigma k)(\tau i)(\tau k).$$

Согласно (1,43), для изотропной среды получаем

$$\overline{(a'_{ik})^2} = \frac{1}{15} (A' - B') \delta_{ik} + \frac{1}{15} (3A' + 2B') (1 - \delta_{ik}), \quad (6,142)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A' &= a_{\xi}^{\prime 2} + a_{\eta}^{\prime 2} + a_{\zeta}^{\prime 2} \equiv \left(\frac{\partial a_{\xi}}{\partial Q} \right)_0^2 + \left(\frac{\partial a_{\eta}}{\partial Q} \right)_0^2 + \left(\frac{\partial a_{\zeta}}{\partial Q} \right)_0^2 \\ B' &= a'_{\xi} a'_{\eta} + a'_{\eta} a'_{\zeta} + a'_{\zeta} a'_{\xi} \equiv \left(\frac{\partial a_{\xi}}{\partial Q} \right)_0 \left(\frac{\partial a_{\eta}}{\partial Q} \right)_0 + + \end{aligned} \right\} \quad (6,143)$$

¹ Релей, цит. соч.

Следовательно, для естественного падающего света, распространяющегося вдоль оси x , имеем (ср. (5,56)):

$$\left. \begin{aligned} J_{\theta_x}^{s''} &= K'_x \frac{2}{15} (A'_j - B'_j) Q_{j0}^2 \frac{J_0}{8} \\ J_{\theta_y}^{s''} &= K'_y \frac{1}{15} (4A'_j + B'_j) Q_{j0}^2 \frac{J_0}{8} \\ J_{\theta_z}^{s''} &= K'_z \frac{1}{15} (4A'_j + B'_j) Q_{j0}^2 \frac{J_0}{8}, \end{aligned} \right\} \quad (6,144)$$

где

$$K'_x = \frac{(\omega \pm \omega_j)^4}{R^2 c^4} V_1 N_1 \sin^2 \theta_x \text{ и т. д.}$$

Степень деполяризации для соответствующей линии в спектре комбинационного рассеяния, получаемая при наблюдении вдоль оси y ($\theta_y = 0$, $\theta_x = \theta_z = \frac{\pi}{2}$), равна

$$\Delta'_j = \frac{J_x^{s''}}{J_z^{s''}} = \frac{2(A'_j - B'_j)}{4A'_j + B'_j}. \quad (6,145)$$

Мы получили выражение, совершенно аналогичное выражению (5,60) для степени деполяризации релеевского рассеяния. Оно может быть преобразовано к форме (5,64)

$$\Delta'_j = \frac{6g_j'^2}{5b_j'^2 + 7g_j'^2}, \quad (6,146)$$

где $b'_j = a'_{\xi j} + a'_{\eta j} + a'_{\zeta j}$ — след тензора $\left(\frac{\partial a_{\sigma\tau}}{\partial Q_j}\right)_0$, а $g_j'^2 = \frac{1}{2} \{ (a'_{\xi j} - a'_{\eta j})^2 + (a'_{\eta j} - a'_{\zeta j})^2 + (a'_{\zeta j} - a'_{\xi j})^2 \}$ — квадрат его анизотропии. Мы считаем оси ξ , η , ζ главными осями тензора $\left(\frac{\partial a_{\sigma\tau}}{\partial Q_j}\right)_0$.

Полная интенсивность линии комбинационного рассеяния под углом 90° равна для естественного света, падающего в направлении x ,

$$\begin{aligned} J_{\frac{\pi}{2}}^{s''} &= J_x^{s''} + J_z^{s''} = (5b_j'^2 + 13g_j'^2) Q_{j0}^2 \frac{(\omega \pm \omega_j)^4}{R^2 c^4} V_1 N_1 \frac{J_0}{8} = \\ &= 5b_j'^2 \frac{6(1 + \Delta'_j)}{6 - 7\Delta'_j} Q_{j0}^2 \frac{(\omega \pm \omega_j)^4}{R^2 c^4} V_1 N_1 \frac{J_0}{8}. \end{aligned} \quad (6,147)$$

Таким образом, интенсивности и поляризации линий комбинационного рассеяния с частотами $\omega \pm \omega_j$ определяются симметричным тензором второго ранга $\left(\frac{\partial a_{ik}}{\partial Q_j}\right)_0 Q_{j0}$ так же, как интенсивность и поляризация релеевского рассеяния в газе тензором a_{ik} . Ввиду указанной некогерентности комбинационного рассеяния и независимости его от флуктуаций плотности и анизотропии, все выведенные соотношения в равной степени справедливы для газа и жидкости. Напротив, как мы видели, для релеевского рассеяния, ввиду иного характера флуктуаций плотности в жидкости, а также ввиду корреляции ориентаций, формулы для рассеяния жидкостью отличаются от формул для рассеяния в газе.

Из (6,147) следует отношение интенсивностей стоксовой линии (с уменьшенной частотой $\omega - \omega_j$) и антистоксовой (с увеличенной частотой $\omega + \omega_j$), равное

$$\left(\frac{\omega - \omega_j}{\omega + \omega_j}\right)^4.$$

Как мы увидим дальше, это не подтверждается опытом. Вернемся к степени деполаризации линии комбинационного рассеяния. Если падающий свет линейно-поляризован, найдем, аналогично (5,68),

$$\Delta'_{\sigma j} = \frac{3g_j'^2}{5b_j'^2 + 4g_j'^2}. \quad (6,146a)$$

В отличие от релеевского рассеяния, для которого величина b_j существенно положительна и никогда не может быть равна нулю, так как представляет собой след тензора поляризуемости, в комбинационном рассеянии b_j' может равняться нулю, так как производные $\left(\frac{\partial a_{ik}}{\partial Q_j}\right)_0$ могут иметь разные знаки. Поэтому пределами возможных значений Δ' будут значения, соответствующие $g' = 0$ (тензор a'_{ik} изотропен) и $b' = 0$, т. е. например

$$\left(\frac{\partial a_{\xi}}{\partial Q_j}\right)_0 = -\left(\frac{\partial a_{\eta}}{\partial Q_j}\right)_0 - \left(\frac{\partial a_{\zeta}}{\partial Q_j}\right)_0.$$

Следовательно,

$$0 \leq \Delta' \leq \frac{6}{5} \quad (6,148)$$

и, соответственно,

$$0 \leq \Delta'_\nu \leq \frac{3}{4}. \quad (6,148a)$$

Численные значения Δ' в ряде случаев однозначно определяются свойствами симметрии колебаний. Об этом мы бу-

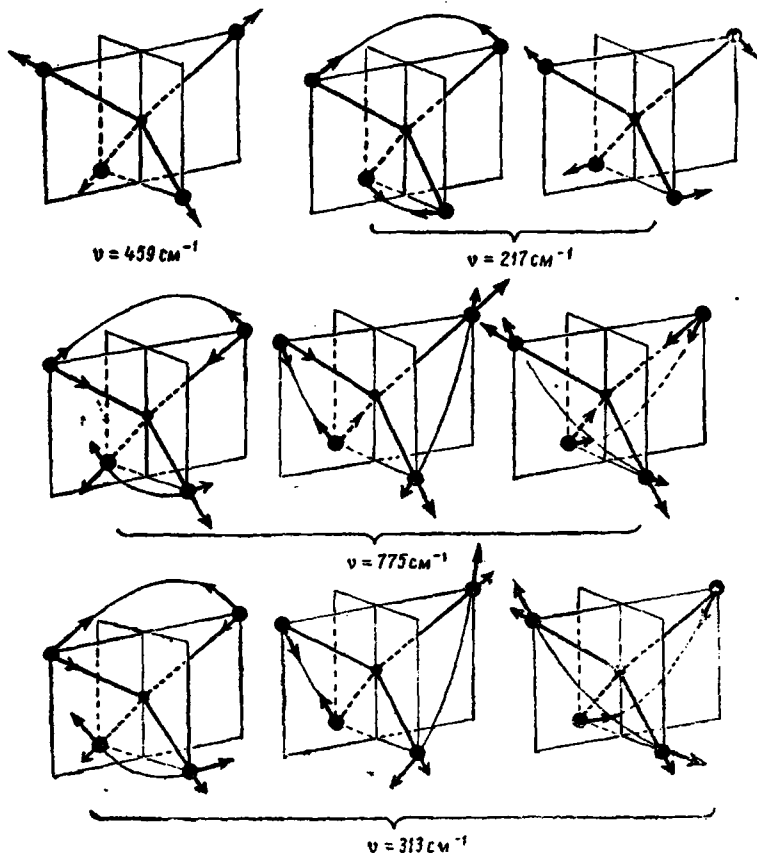


Рис. 74. Нормальные колебания молекулы CCl_4 .

дем еще говорить в главе 8. Непосредственно очевидно, что для полносимметричных колебаний молекул с кубической

системой симметрии, у которых тензоры a_{ik} и $\left(\frac{\partial a_{ik}}{\partial Q_j}\right)_0$ изотропны, $g' = 0$ и, следовательно, $\Delta' = 0$. Соответствующая спектральная линия полностью поляризована.

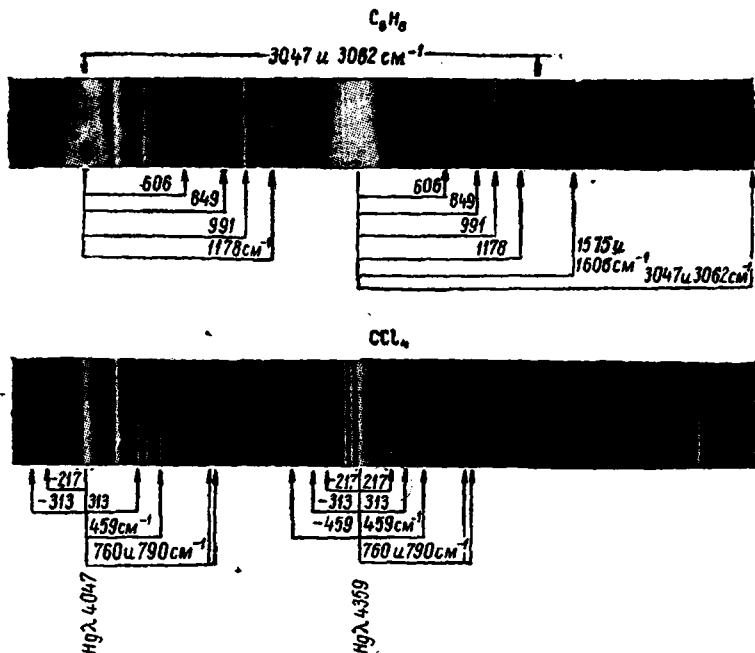


Рис. 75. Спектры комбинационного рассеяния бензола и четыреххлористого углерода.

Напротив, как показывает детальное рассмотрение (Плачек),¹ для неполносимметричных колебаний любых молекул $b' = 0$ и $\Delta' = \frac{6}{7}$.

На рис. 74 изображены колебания молекулы CCl_4 , а на рис. 75 даны фотографии спектров комбинационного рассеяния этого вещества и бензола.

¹ Ср. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельшенич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2.

Мы видим, что явление комбинационного рассеяния света состоит в модуляции световой волны собственными колебаниями молекул. Аналогичная картина имеет место для кристалла, в спектре рассеяния которого появляются частоты $\omega' = \omega \pm \omega_j$ и т. д., где ω_j — частоты оптических ветвей. Частоты ω_j лежат в инфракрасной области спектра и могут быть определены независимым образом при изучении спектров поглощения молекул и кристаллов или при помощи метода остаточных лучей (кристалл). Таким образом, спектр комбинационного рассеяния воспроизводит инфракрасный спектр поглощения вещества. Однако, здесь есть и существенное различие. Дело в том, что не все частоты, наблюдаемые в спектре поглощения, могут наблюдаться в спектре комбинационного рассеяния и наоборот. Основные частоты могут проявиться в комбинационном рассеянии при условии отличия от нуля хотя бы одной из составляющих тензора a'_{jk} . Иными словами, для этого необходимо, чтобы поляризуемость, как функция соответствующей нормальной координаты, не имела бы экстремального значения при равновесном положении ядер. Напротив, для того, чтобы частота ω_j проявилась в спектре поглощения, необходимо, чтобы соответствующее колебание Q_j сопровождалось изменением собственного дипольного момента молекулы, т. е. чтобы от нуля отличалась хотя бы одна из составляющих вектора $\left(\frac{\partial p_i}{\partial Q_j}\right)_0$. Свойства симметрии тензора второго ранга a'_{jk} полярного вектора $\vec{p}^{0'}$ существенно различны. Этим объясняется возможное несовпадение частот в инфракрасных и комбинационных спектрах. Так, при наличии у молекулы центра симметрии имеет место альтернативный запрет: колебания, разрешенные в инфракрасном спектре (антисимметричные относительно центра симметрии), запрещены в спектре комбинационного рассеяния; напротив, колебания, разрешенные в спектре комбинационного рассеяния (симметричные относительно центра симметрии), запрещены в инфракрасном спектре. То же самое относится и к кристаллам. Сказанное легко пояснить на примере колебаний линейной молекулы CO_2 , обладающей симметрией $D_{\infty h}$ и, следовательно, имеющей центр симметрии. Молекула CO_2 вследствие этого лишена

дипольного момента и не может приобрести его при симметричном колебании. В то же время, поляризуемость молекулы при таком колебании существенно меняется — ее электронная оболочка пульсирует (рис. 76, а). Напротив, при антисимметричном колебании (рис. 76, б) происходит изменение дипольного момента, но поляризуемость должна иметь экстремальное значение в равновесном положении, ибо она имеет

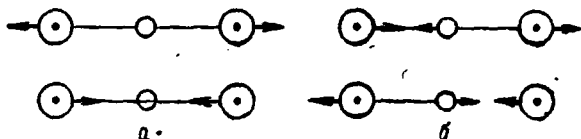


Рис. 76. Валентные нормальные колебания молекулы CO_2 .

одинаковые значения в крайних фазах колебания. В табл. 42 приведены частоты в спектрах комбинационного рассеяния и в инфракрасных спектрах нескольких веществ. Вместо частот ω_j даны соответствующие волновые числа, равные $\frac{\omega_j}{2\pi c}$ см^{-1} , на — неактивная, запрещенная линия, с — полносимметричное, ас — антисимметричное колебание.

В спектрах комбинационного рассеяния кристаллов существенно иными являются поляризационные отношения. В самом деле, в этом случае расположение частиц упорядочено и нельзя проводить усреднение по изотропному распределению. Поляризационные отношения существенно зависят от направления падающего света и направления наблюдения по отношению к элементам симметрии кристалла. Степень деполяризации Δ' может принимать значения от 0 до ∞ (последнему соответствует $J'_* = 0$).¹

Подобно тому, как интенсивности и поляризации линий в спектре комбинационного рассеяния, отвечающих основным частотам, определяются тензорами $\left(\frac{\partial a_{jk}}{\partial Q_j}\right)_0$, линии, соответствующие составным частотам $\omega_j \pm \omega_i$ и обертонам $2\omega_j, \dots$,

¹ Теория комбинационного рассеяния в кристаллах была разработана М. А. Леонтовичем (Zs. Phys. 61, 548 (1930)).

определяются, согласно (6,137), тензорами $\left(\frac{\partial^2 a_{jk}}{\partial Q_j \partial Q_l}\right)_0$ и $\left(\frac{\partial^2 a_{jk}}{\partial Q_j^2}\right)_0$.

Выражения J^0 и Δ' для этих линий аналогичны (6,147) и (6,146), с той разницей, что вместо составляющих тензора первой производной по нормальной координате здесь фигурируют составляющие тензора второй производной. Правила отбора здесь, очевидно, иные: неактивность основного тона

Таблица 42

Вещество	Симметрия молекул	Симметрия колебания	Спектр комбинационного рассеяния		Инфракрасный спектр ω_j
			ω_j	Δ'_j	
SO ₂	C _{2v}	c	524,5	0,50	519
		c	1145	0,18	1151
		ac	1336	6/7	1361
N ₂ O	C _{∞v}	ac	—	—	589
		c	1285	—	1285
		c	2223	—	2223
CCl ₄	T _d	c	459	0	на
		ac	217	6/7	на
		ac	313	6/7	305
		ac	775	6/7	775
C ₆ H ₆	D _{6h}	ac	404	6/7	на
		ac	606	6/7	на
		ac	на	—	671
		ac	849	6/7	на
		c	991	0,06	на
		ac	1030	—	1037
		ac	1178	6/7	на
		ac	1478	—	1485
		ac	1575	6/7	на
		ac	1606		
		ac	3047	6/7	на
		c	3062	0,32	на
		ac	на	—	3099

в спектре комбинационного рассеяния отнюдь не означает неактивности его обертонов. В самом деле, при $\left(\frac{\partial a_{ik}}{\partial Q_j}\right)_0 = 0$ $\left(\frac{\partial^2 a_{ik}}{\partial Q_j^2}\right)_0$ может отличаться от нуля. Это, в частности, имеет место для колебаний антисимметричных относительно центра симметрии. Сказанное в равной степени относится к кристаллу. Так, в спектре кристаллического NaCl, на каждом ионе которого лежит центр симметрии (рис. 77), основной тон запрещен в спектре комбинационного рассеяния. Напротив, первый обертон оказывается в этом случае разрешенным.

Покажем, в заключение, что не только колебательные, но и вращательные движения молекул находят свое выражение в спектре комбинационного рассеяния.

Допустим, что молекула с главными поляризуемостями a_ξ , a_η , a_ζ вращается вокруг оси ζ с угловой частотой вращения ω_r . Фиксируем для каждой молекулы неподвижную систему координатных осей ξ' , η' , ζ' (рис. 78), в которой тензор $a_{\xi'\zeta'}$ имеет составляющие

$$\begin{aligned} a_{\xi'\xi'} &= a_\xi (\xi\xi')^2 + a_\eta (\eta\xi')^2 + a_\zeta (\zeta\xi')^2 = \\ &= a_\xi \sin^2 \omega_r t + a_\eta \cos^2 \omega_r t = \frac{1}{2} (a_\xi + a_\eta) + \\ &\quad + \frac{1}{2} (a_\eta - a_\xi) \cos 2\omega_r t \\ a_{\eta'\eta'} &= a_\xi \cos^2 \omega_r t + a_\eta \sin^2 \omega_r t = \\ &= \frac{1}{2} (a_\xi + a_\eta) - \frac{1}{2} (a_\eta - a_\xi) \cos 2\omega_r t \\ a_{\xi'\eta'} &= \frac{1}{2} (a_\eta - a_\xi) \sin 2\omega_r t \\ a_{\xi'\zeta} &= a_{\eta'\zeta} = 0 \\ a_{\zeta'\zeta'} &= a_\zeta \end{aligned}$$

(6,149)

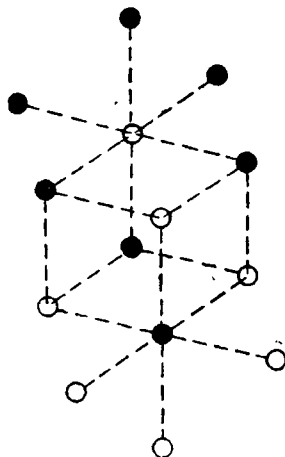


Рис. 77. Кристаллическая решетка NaCl.

Тензор $a_{\sigma'\tau'}$ имеет вид $a_{\sigma'\tau'} + a_{\sigma'\tau'}(t)$:

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} a_{\xi} + a_{\eta} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\xi} + a_{\eta} & 0 \\ 0 & 0 & 2a_{\tau} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} (a_{\eta} - a_{\xi}) \begin{pmatrix} \cos 2\omega_r t & \sin 2\omega_r t & 0 \\ \sin 2\omega_r t & -\cos 2\omega_r t & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (6,150)$$

причем след части, зависящей от времени, равен нулю. Переходим

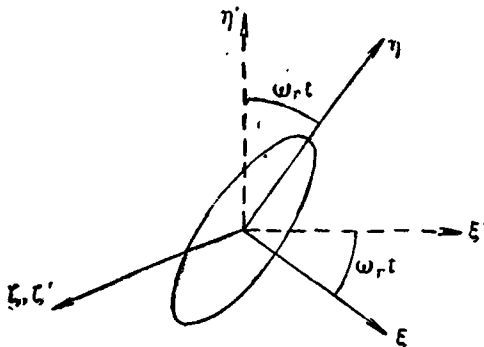


Рис. 78. К рассмотрению вращательного комбинационного рассеяния.

к пространственно-неподвижной системе координат. Имеем

$$a_{ik} = \sum_{\sigma'\tau'} a_{\sigma'\tau'} (\sigma'i) (\tau'k) = \frac{1}{2} (a_{\xi} + a_{\eta}) \{(\xi'i) (\xi'k) + (\eta'i) (\eta'k) + a_{\tau} (\zeta'i) (\zeta'k)\} + \frac{1}{2} (a_{\eta} - a_{\xi}) \{[(\xi'i) (\xi'k) - (\eta'i) (\eta'k)] \cos 2\omega_r t + [(\xi'i) (\eta'k) + (\xi'k) (\eta'i)] \sin 2\omega_r t\}. \quad (6,151)$$

Дважды усредняя по любым ориентациям осей ξ' , η' , ζ' в системе x , y , z и по времени, находим попрежнему:

$$\bar{a}_{ik} = \frac{1}{3} (a_{\xi} + a_{\eta} + a_{\tau}) \delta_{ik} = a \delta_{ik}.$$

Вычислим зависимую от времени часть интенсивности рассеяния, определяемую вращением молекул. Имеем, согласно (6,135),

$$\Delta p'_i = \sum_k \sum_{m=1}^{\bar{N}} \Delta a'_{ik}{}^{(m)} E_k^0, \quad (6,152)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Delta a'_{ik}{}^{(m)} &= a'_{ik}{}^{(m)} - a\delta_{ik} = C_{ik}{}^{(m)} - a\delta_{ik} + D_{ik}{}^{(m)}(t), \\ C_{ik}{}^{(m)} &= \frac{1}{2} (a_{\xi}^{(m)} + a_{\eta}^{(m)}) \{(\xi'i)(\xi'k) + (\eta'i)(\eta'k)\} + \\ &\quad + a_{\xi}^{(m)}(\xi i)(\xi k) \\ D_{ik}{}^{(m)}(t) &= \frac{1}{2} (a_{\eta}^{(m)} - a_{\xi}^{(m)}) \{[(\xi'i)(\xi'k) - (\eta'i)(\eta'k)] \times \\ &\quad \times \cos(2\omega_r t + \varphi_m) + [(\xi'i)(\eta'k) + \\ &\quad + (\xi'k)(\eta'i)] \sin(2\omega_r t - \varphi_m)\}. \end{aligned} \right\} (6,153)$$

Мы ввели фазу вращения для данной молекулы φ_m .

Нас интересует только часть, зависящая от времени, так как часть $C_{ik} - a\delta_{ik}$ дает несмещенную линию в спектре рассеяния. Имеем

$$\begin{aligned} \Delta p'_i(t) &= \frac{1}{2} \sum_k \sum_{m=1}^{\bar{N}} (a_{\eta}^{(m)} - a_{\xi}^{(m)}) \{G_{ik}^{(m)} \cos 2\omega_r t + H_{ik}^{(m)} \sin 2\omega_r t\} \times \\ &\quad \times E_{k0}^0 \cos \omega t = \frac{1}{4} \sum_k \sum_{m=1}^{\bar{N}} E_k^0 (a_{\eta}^{(m)} - a_{\xi}^{(m)}) \{G_{ik}^{(m)} \times \\ &\quad \times \cos [(\omega + 2\omega_r)t + \varphi_m] + \cos [(\omega - 2\omega_r)t - \varphi_m]\} + \\ &\quad + H_{ik}^{(m)} [\sin \{(\omega + 2\omega_r)t + \varphi_m\} - \sin \{(\omega - 2\omega_r)t - \varphi_m\}], \end{aligned} \quad (6,154)$$

где

$$\begin{aligned} G_{ik}^{(m)} &= (\xi'{}^{(m)}i)(\xi'{}^{(m)}k) - (\eta'{}^{(m)}i)(\eta'{}^{(m)}k); \\ H_{ik}^{(m)} &= (\xi'{}^{(m)}i)(\eta'{}^{(m)}k) + (\eta'{}^{(m)}i)(\xi'{}^{(m)}k). \end{aligned}$$

Таким образом в спектре рассеяния должны наблюдаться линии с частотами $\omega \pm 2\omega_r$. То обстоятельство, что вращательные линии в спектре комбинационного рассеяния имеют удвоенную частоту вращения молекулы, объясняется физической равноценностью обоих направлений главной оси тензора поляризуемости. За время одного полного оборота молекулы тензор поляризуемости оборачивается два раза.

Интенсивность рассеяния с частотами $\omega \pm 2\omega_r$ равна

$$\begin{aligned} (\overline{E_{\theta t}^{s''}})^2 &= \frac{(\omega \pm 2\omega_r)^4}{R^2 c^4} \sin^2 \vartheta_t \times \\ & \times \left\{ \sum_{k=y, z} \sum_{m=1}^N \frac{1}{4} (a_\eta^{(m)} - a_\xi^{(m)}) [G_{ik}^{(m)} \cos \{(\omega \pm 2\omega_r)t \pm \varphi_m\} \pm \right. \\ & \left. \pm H_{ik}^{(m)} \sin \{(\omega \pm 2\omega_r)t \pm \varphi_m\}] E_{k0}^0 \right\}^2. \quad (6,155) \end{aligned}$$

Рассеяние опять-таки некогерентно вследствие независимости фаз φ_m у разных молекул. Считая $a_\eta - a_\xi$ одинаковой величиной для всех молекул, получаем

$$(\overline{E_{\theta t}^{s''}})^2 = \frac{(\omega \pm 2\omega_r)^4}{R^2 c^4} \sin^2 \vartheta_t \cdot V N_1 \frac{J^0}{32} (a_\eta - a_\xi)^2 \sum_{k=y, z} (\overline{G_{ik}^2} + \overline{H_{ik}^2}). \quad (6,156)$$

Задача сводится к вычислению $\overline{G_{ik}^2}$ и $\overline{H_{ik}^2}$. Как легко видеть,

$$\overline{G_{ik}^2} = \overline{H_{ik}^2} = \frac{3}{15} (1 - \delta_{ik}) + \frac{4}{15} \delta_{ik}.$$

Для естественного света, распространяющегося вдоль оси x , получаем

$$\left. \begin{aligned} J_{\vartheta_x}^{s''} &= K_x'' \frac{6}{15} (a_\eta - a_\xi)^2 \frac{J^0}{32} \\ J_{\vartheta_y}^{s''} &= K_y'' \frac{7}{15} (a_\eta - a_\xi)^2 \frac{J^0}{32} \\ J_{\vartheta_z}^{s''} &= K_z'' \frac{7}{15} (a_\eta - a_\xi)^2 \frac{J^0}{32} \end{aligned} \right\}, \quad (6,157)$$

где

$$K_x'' = \frac{(\omega \pm 2\omega_r)^4}{R^2 c^4} V N_1 \sin^2 \vartheta_x \quad \text{и т. д.}$$

При наблюдении под прямым углом к направлению распространения падающего света ($\vartheta_y = 0$, $\vartheta_x = \vartheta_z = \frac{\pi}{2}$) получаем степень деполаризации линии с частотой $\omega \pm 2\omega_r$

$$\Delta' = \frac{6}{7},$$

т. е. вращательные линии в спектре комбинационного рассеяния полностью деполаризованы. Этот результат непосредственно вытекает из формулы (6,146)

$$\Delta' = \frac{6g'^2}{5b'^2 + 7g'^2}$$

и того обстоятельства, что, как мы видели, след b' тензора $a_{\sigma' \tau'}$ (t) и, тем самым, a_{ik} (t), равен нулю.

Вращательные спутники сопровождают не только релеевскую линию в спектре рассеяния, но и колебательные линии $\omega \pm \omega_j$. В этом легко убедиться, представив в формуле (6,156) величины a_η и a_ξ в виде

$$a_\eta = a_{\eta 0} + \left(\frac{\partial a_\eta}{\partial Q_j} \right)_0 Q_{j0} \cos \omega_j t.$$

Таким образом, наличие вращения молекул должно выразиться в спектре рассеяния газа (в жидкости свободного вращения нет, см. ниже) появлением линий $\omega \pm 2\omega_r$, а также $\omega \pm (\omega_j \pm 2\omega_r)$ и т. д. Колебательно-вращательные спутники, очевидно, так же должны быть деполаризованы. Характерно, что интенсивность вращательных линий зависит только от анизотропии тензора поляризуемости $a_\eta - a_\xi$, а интенсивность колебательно-вращательных линий только от анизотропии тензора производной поляризуемости по нормальной

колебательной координате $\left(\frac{\partial a_\eta}{\partial Q_j} \right)_0 - \left(\frac{\partial a_\xi}{\partial Q_j} \right)_0$. Действительно, сферическая, изотропная часть соответствующих тензоров остается при вращении неизменной.

Различие между вращательными (колебательно-вращательными) спектрами комбинационного рассеяния и инфракрасными спектрами весьма существенно. В последних должны фигурировать частоты ω_r , а не $2\omega_r$, так как, в отличие от поляризуемости, дипольный момент молекулы, ответственный за ее спектр поглощения, выполняет один, а не два оборота за время полного оборота молекулы. В то же время очевидно, что в инфракрасном спектре могут проявляться только такие вращения, при которых меняется пространственное положение диполя молекулы. Следовательно, молекулы бездипольные (имеющие центр симметрии или принадлежащие к группам T_d , D_{nh}) не имеют вращательного инфракрасного спектра и их колебательные линии, соответствующие полносимметричным колебаниям, не имеют вращательной структуры. В спектре комбинационного рассеяния запрещены только линии, соответствующие вращениям молекул с симметрией T_d , O_h (изотропный тензор поляризуемости), их полносимметричным колебаниям, а также линии, соответствующие вращениям или комбинациям полносимметричных колебаний с вращениями молекул, имеющих оси симметрии C_n (если $n \geq 3$) вокруг этих осей.

С точки зрения классической теории частоты ω_r могут быть любыми и, соответственно, должны наблюдаться не вращатель-



Рис. 79. Вращательные полосы согласно классической теории.

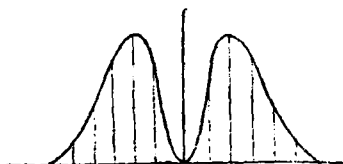


Рис. 80. Дискретная структура вращательных полос.

ные или колебательно-вращательные линии, а размытые полосы, в которых интенсивности распределены согласно закону Больцмана,

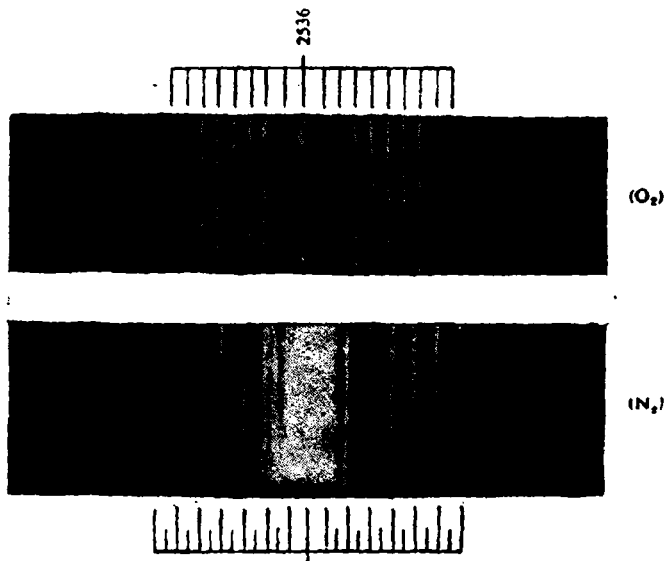


Рис. 81. Вращательный спектр комбинационного рассеяния O_2 и N_2 .

Число молекул, обладающих частотами вращения в интервале ω_r , $\omega_r + d\omega_r$, равно

$$Ae^{-\frac{\epsilon_r}{kT}} d\epsilon_r,$$

где

$$\mathcal{E}_r = \frac{I\omega_r^2}{2}, \quad d\mathcal{E}_r = I\omega_r d\omega_r,$$

энергия вращения молекулы (I — момент инерции), A — величина, определяемая условием нормировки

$$A \int_0^{\infty} e^{-\frac{\mathcal{E}_r}{kT}} d\mathcal{E}_r = N_1.$$

Находим

$$A = \frac{N_1}{kT}.$$

Мы получаем

$$dN(\omega_r) = \frac{N_1 I}{kT} e^{-\frac{I\omega_r^2}{2kT}} \omega_r d\omega_r.$$

Следовательно, вращательно-колебательная полоса в спектре комбинационного рассеяния должна выглядеть так, как это показано на рис. 79. В действительности вращение квантовано и полоса распадается на отдельные линии с частотами $\omega_j \pm 2\omega_r$, $\omega_j \pm 4\omega_r$, $\omega_j \pm 8\omega_r$ и т. д. На рис. 80 показан вид полосы с распределением интенсивностей, а на рис. 81 чисто вращательные спектры комбинационного рассеяния. Дальнейшие подробности о комбинационном рассеянии см. в главе 8.

§ 36. Квантовомеханическая теория рассеяния света

В § 13 был дан вывод квантовомеханического выражения для поляризуемости. Квантовомеханическая теория рассеяния света исходит из тех же предпосылок.

В самом деле, мы получили выражение (3,87) для дипольного момента, индуцированного электрическим полем световой волны

$$\begin{aligned} \vec{p}' &= \text{Re} \int \Psi_0^* \vec{p} \Psi_0 d\tau - \vec{p}_0 = \\ &= 2\text{Re} \left\{ \frac{1}{\hbar} \sum_n \frac{\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \vec{p}_{0n} (\vec{p}_{n0} \vec{E}) \right\}, \end{aligned} \quad (6,158)$$

где

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin \omega t,$$

а произведение $|\vec{p}_{0n}| |\vec{p}_{n0}|$ от времени не зависит. Мы видим, что индуцированный диполь колеблется с частотой падающей световой волны. Тем самым, система таких диполей должна

излучать свет с той же длиной волны, что и падающий, причем это излучение совпадает по фазе с падающим светом — является когерентным. Мы видим, что квантовомеханическая теория поляризуемости (дисперсии) является одновременно и теорией релеевского рассеяния света, происходящего без изменения длины волны. Можно интерпретировать процесс когерентного рассеяния следующим образом. Под действием возмущающего электрического поля световой волны система

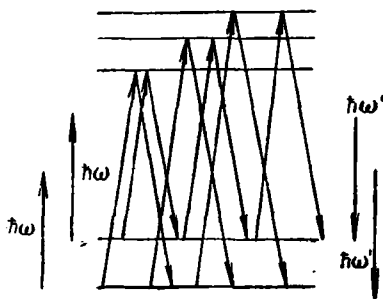


Рис. 82. Релеевское рассеяние.

переходит во всевозможные возмущенные промежуточные состояния. Этот процесс вовсе не означает истинного поглощения кванта света $\hbar\omega$, так как $\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0$ не равно и даже больше $\hbar\omega$. Поэтому здесь следует говорить лишь о переходах в промежуточные состояния. Излучение кванта $\hbar\omega'$ происходит при обратных переходах из этих промежуточных состояний

в основное, $\mathcal{E}_n \rightarrow \mathcal{E}_0$. Изложенное можно изобразить следующей наглядной схемой (рис. 82). В процессе когерентного рассеяния участвуют два кванта одинаковой частоты ω — падающий и излучаемый одновременно. Можно рассматривать когерентное рассеяние, как „упругое соударение“ кванта $\hbar\omega$ с молекулой в энергетическом состоянии \mathcal{E}_0

$$\hbar\omega + \mathcal{E}_0 = \hbar\omega' + \mathcal{E}_0, \quad (6,159)$$

$\hbar\omega'$ — рассеянный квант, равный падающему.

При совпадении энергии падающего кванта $\hbar\omega$ с энергией разрешенного дипольного перехода $\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0$ имеет место не релеевское рассеяние, а резонансная флюоресценция. При этом, если речь идет о монохроматическом возбуждении, соответствующий процесс является уже не двухквантовым, а одноквантовым, однофотонным, подобно обычной дисперсии.

В процессе взаимодействия с падающим квантом света молекула может изменить свое состояние, свою энергию. При этом, в силу закона сохранения энергии, рассеянный квант

будет иметь измененную частоту:

$$\hbar\omega + \mathcal{E}_a = \hbar\omega' + \mathcal{E}_b. \quad (6,160)$$

Если исходное энергетическое состояние молекулы отличается от конечного, рассеянный квант отличается от падающего на величину

$$\hbar \Delta\omega = \hbar\omega' - \hbar\omega = \mathcal{E}_b - \mathcal{E}_a. \quad (6,161)$$

Такое неупругое рассеяние фотона и представляет собой комбинационное рассеяние. Значения \mathcal{E}_b , \mathcal{E}_a соответствуют энергетическим уровням, свойственным молекуле. Если речь идет о нулевом и первом колебательном уровне основного, электронно не возбужденного состояния, имеем

$$\hbar \Delta\omega = \pm (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0), \quad (6,161a)$$

откуда

$$\Delta\omega = \pm \frac{\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0}{\hbar} = \pm \frac{\frac{3}{2} \hbar\omega_{\text{кол}} - \frac{1}{2} \hbar\omega_{\text{кол}}}{\hbar} = \pm \omega_{\text{кол}}.$$

Если первоначальным уровнем является \mathcal{E}_0 , а конечным \mathcal{E}_1 мы имеем рассеяние частоты $\omega - \omega_{\text{кол}}$, стоксово рассеяние

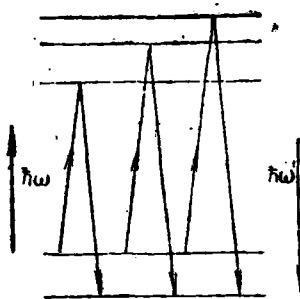


Рис. 83. Комбинационное рассеяние (стоксов случай).

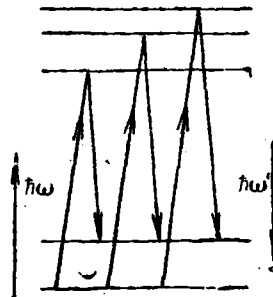


Рис. 84. Комбинационное рассеяние (антистоксов случай).

(рис. 83). Если, наоборот, начальное состояние молекулы было колебательно-возбужденным \mathcal{E}_1 , то рассеяние происходит с частотой $\omega + \omega_{\text{кол}}$, антистоксово рассеяние (рис. 84).

Согласно (3,87) и (6,158) интенсивность и поляризация релеевской линии определяются вещественной частью тензора

$$(a_{\sigma\tau})_{00} = \frac{2}{\hbar} \sum_n \frac{\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} (p_\rho)_{0n} (p_\sigma)_{n0}. \quad (6,162)$$

Ранее мы вычисляли только среднее значение этого тензора.

Для аналогичного расчета интенсивности и поляризации комбинационной линии необходимо определить матричный элемент перехода дипольного момента \vec{p} . Проведем подробный расчет соответствующего тензора рассеяния. Рассматриваем переход $a \rightarrow b$. Имеем

$$\begin{aligned} \Psi_a &= \Psi_a^0 + \sum_n' c_n \Psi_n^0, \\ \Psi_b &= \Psi_b^0 + \sum_m' c_m \Psi_m^0. \end{aligned} \quad (6,163)$$

Для составляющей p_σ находим

$$\begin{aligned} (p_\sigma)_{ab} &= \int \Psi_a^* p_\sigma \Psi_b d\tau + \int \Psi_b^* p_\sigma \Psi_a d\tau = 2\text{Re} \int \Psi_a^* p_\sigma \Psi_b d\tau = \\ &= 2\text{Re} \left\{ \int \psi_a^* p_\sigma \psi_b d\tau \cdot e^{i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{\hbar} t} + \sum_n' c_n^* \int \psi_n^* p_\sigma \psi_b d\tau \cdot e^{i \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_b}{\hbar} t} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_m' c_m \int \psi_a^* p_\sigma \psi_m d\tau \cdot e^{i \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_m}{\hbar} t} \right\}, \quad (6,164) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} c_n^* &= \sum_{\rho = \xi, \eta, \zeta} \frac{-i(\varepsilon_n - \varepsilon_a)}{2c\hbar} \int \psi_n^* p_\rho \psi_a d\tau \times \\ &\quad \times A_\rho^0 \left\{ \frac{e^{-i \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_a + \varepsilon}{\hbar} t}}{\varepsilon_n - \varepsilon_a + \varepsilon} + \frac{e^{-i \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_a - \varepsilon}{\hbar} t}}{\varepsilon_n - \varepsilon_a - \varepsilon} \right\} \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} c_m &= \sum_{\rho} \frac{i(\varepsilon_m - \varepsilon_b)}{2c\hbar} \int \psi_m^* p_\rho \psi_b d\tau \times \\ &\quad \times A_\rho^0 \left\{ \frac{e^{i \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_b + \varepsilon}{\hbar} t}}{\varepsilon_m - \varepsilon_b + \varepsilon} + \frac{e^{i \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_b - \varepsilon}{\hbar} t}}{\varepsilon_m - \varepsilon_b - \varepsilon} \right\}. \end{aligned}$$

Подставляя, находим

$$\begin{aligned}
 (p_{\sigma})_{ab} = & 2\text{Re} \left\{ \int \psi_a^* p_{\sigma} \psi_b d\tau \cdot e^{i\omega_{ab}t} - \right. \\
 & - \sum_{\rho} \sum_n' \frac{i\omega_{na}}{2c\hbar} (p_{\sigma})_{nb} (p_{\rho})_{na} A_{\rho}^0 \left[\frac{e^{i(\omega_{ab}-\omega)t}}{\omega_{na} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{ab}+\omega)t}}{\omega_{na} - \omega} \right] + \\
 & \left. + \sum_{\rho} \sum_m \frac{i\omega_{mb}}{2c\hbar} (p_{\sigma})_{am} (p_{\rho})_{mb} A_{\rho}^0 \left[\frac{e^{i(\omega_{ab}+\omega)t}}{\omega_{mb} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{ab}-\omega)t}}{\omega_{mb} - \omega} \right] \right\} \quad (6.165)
 \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}
 (p_{\sigma})_{ab} = & 2 (p_{\sigma})_{ab}^0 \cos \omega_{ab} t - \sum_{\rho} \left\{ \sum_n' \frac{\omega_{na}}{2c\hbar} (p_{\sigma})_{nb} (p_{\rho})_{na} A_{\rho}^0 \times \right. \\
 & \times \left[\frac{\sin(\omega - \omega_{ab})t}{\omega_{na} + \omega} - \frac{\sin(\omega + \omega_{ab})t}{\omega_{na} - \omega} \right] + \\
 & \left. + \sum_m \frac{\omega_{mb}}{2c\hbar} (p_{\sigma})_{am} (p_{\rho})_{mb} A_{\rho}^0 \left[\frac{\sin(\omega + \omega_{ab})t}{\omega_{mb} + \omega} - \frac{\sin(\omega - \omega_{ab})t}{\omega_{mb} - \omega} \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

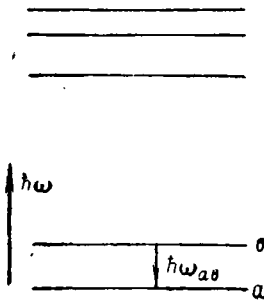
Суммирование по n и m эквивалентны. Можем написать

$$\begin{aligned}
 (p_{\sigma})_{ab} = & 2 (p_{\sigma})_{ab}^0 \cos \omega_{ab} t + \\
 & + \sum_{\rho} \sum_n \left(\frac{\omega_{an}}{\omega_{an} + \omega} - \frac{\omega_{nb}}{\omega_{nb} + \omega} \right) (p_{\sigma})_{an} (p_{\rho})_{nb} \frac{A_{\rho}^0}{c\hbar} \sin(\omega + \omega_{ab}) t + \\
 & + \sum_{\rho} \sum_n \left(\frac{\omega_{bn}}{\omega_{bn} + \omega} - \frac{\omega_{na}}{\omega_{na} + \omega} \right) \times \\
 & \times (p_{\sigma})_{an} (p_{\rho})_{nb} \frac{A_{\rho}^0}{c\hbar} \sin(\omega - \omega_{ab}) t. \quad (6.166)
 \end{aligned}$$

Мы видим, что дипольный момент перехода содержит три члена, зависящих от времени. Первый из них колеблется с частотой ω_{ab} — соответствует индуцированному поглощению или испусканию

инфракрасной колебательной или вращательной линии (ср. рис. 85). Второй член как раз и означает комбинационное рассеяние частот $\omega \pm |\omega_{ab}|$ — стоксово, если $\mathcal{E}_b > \mathcal{E}_a$, знак —, и антистоксово, если $\mathcal{E}_b < \mathcal{E}_a$, знак +. Третий член с частотой $\omega - \omega_{ab}$ характеризует специфический процесс индуцированного излучения двух квантов, с которым практически не приходится встречаться в молекулярной оптике.

Ввиду того, что для падающей волны



$$\vec{A} = \vec{A}^0 \cos \omega t,$$

$$\vec{E} = -\frac{\omega}{c} \vec{A}^0 \sin \omega t = \vec{E}_0 \sin \omega t.$$

Мы заменяем $\frac{1}{c} A_p^0$ на $-\frac{E_{0p}}{\omega}$ и убеж-

Рис. 85. Инфракрасное излучение.

даемся, что интенсивности и поляризации в спектре комбинационного рассеяния определяются тензором

сечения определяются тензором

$$\begin{aligned} (a_{sp})_{ab} &= \frac{1}{\hbar} \sum_n \frac{1}{\omega} \left(\frac{\omega_{nb}}{\omega_{nb} + \omega} - \frac{\omega_{an}}{\omega_{an} + \omega} \right) (p_s)_{an} (p_p)_{nb} = \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_n \frac{2\omega_{nn} - \omega_{ln} - \omega_{a0}}{(\omega_{nb} + \omega)(\omega_{an} + \omega)} (p_s)_{an} (p_p)_{nb}. \end{aligned} \quad (6,167)$$

Можно показать, что составляющие этого тензора действительно представляют матричные элементы составляющих тензора поляризуемости, соответствующие переходу $a \rightarrow b$. Таким образом, в то время, как за интенсивности в спектрах поглощения ответственны матричные элементы дипольного момента, за интенсивности в спектре комбинационного рассеяния ответственны матричные элементы поляризуемости.

Плачек¹ показал, что на основе принципа соответствия возможен переход к классической формуле. Для перехода $a = 0 \rightarrow b = 1$ (колебательные уровни)

$$(a_{sp})_{01} = \left(\frac{\partial a_{sp}}{\partial Q} \right)_0 Q_{01}, \quad (6,168)$$

¹ Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект.

где Q_{01} — матричный элемент нормальной координаты

$$Q_{01} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_{10}}}, \quad (6,169)$$

m — коэффициент, имеющий размерность массы. Для двухатомной молекулы, состоящей из атомов с массами m_1 и m_2 ,

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

М. В. Волькенштейн и М. А. Ельяшевич¹ дали строгий вывод соотношения (6,168) и исследовали его физическое содержание.

Комбинационное рассеяние происходит с изменением частоты и поэтому принципиально некогерентно. Приобретая или отдавая колебательную или вращательную энергию в результате двухквантового процесса комбинационного рассеяния, молекула переходит в состояние колебания или вращения, характеризуемое фазой, независимой от фаз у других молекул. Излучение, рассеянное каждой отдельной молекулой, имеет фазу, отличную от фазы падающей световой волны.

Квантовая механика объясняет причину несоответствия опыту классического отношения интенсивностей стоксовой и антистоксовой линии

$$\frac{J_{\text{ast}}}{J_{\text{st}}} = \left(\frac{\omega + \omega_j}{\omega - \omega_j} \right)^4. \quad (6,170)$$

При выводе этого соотношения предполагалось, что и в том и в другом рассеянии участвует одно и то же число молекул N_1 . В действительности это не так. Молекулы дают антистоксову линию только если они уже в момент освещения находились в колебательно- (или вращательно-) возбужденном состоянии (ср. рис. 84). Но при данной температуре T число молекул, имеющих энергию \mathcal{E} (колебательную или вращательную), определяется величиной

$$N_{\mathcal{E}} \cong N_1 e^{-\frac{\mathcal{E}}{kT}}.$$

¹ М. В. Волькенштейн и М. А. Ельяшевич, Изв. АН, сер. физич. 12, 548 (1948).

М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2.

Следовательно, действительное соотношение интенсивностей имеет вид (для колебательного перехода $0 \rightleftharpoons 1$)

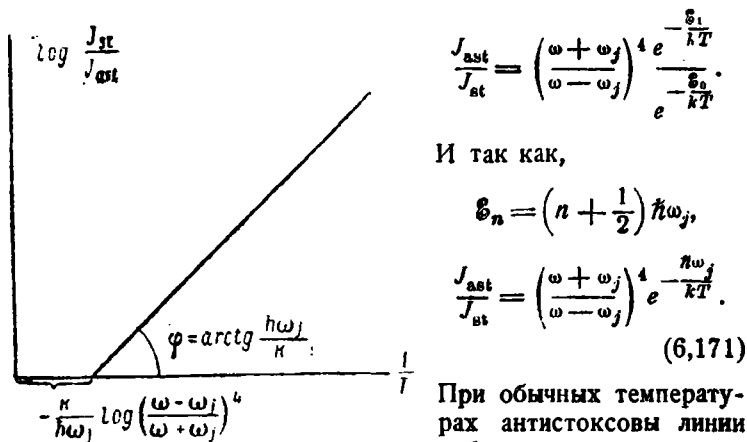


Рис. 86. Зависимость $\log J_{st}/J_{ast}$ от $\frac{1}{T}$.

При обычных температурах антистоксовы линии наблюдаемы лишь для малых значений частот ω_j (не выше $600-700 \text{ см}^{-1}$).

Они значительно слабее стоксовых. Очевидно, что

$$\log \frac{J_{ast}}{J_{st}} = \log \left(\frac{\omega - \omega_j}{\omega + \omega_j} \right)^4 + \frac{\hbar \omega_j}{kT}, \quad (6,171a)$$

т. е. зависимость $\log \frac{J_{ast}}{J_{st}}$ от $\frac{1}{T}$ должна быть линейной. Это было подтверждено прямыми опытами. Определение квантовой постоянной \hbar из угла наклона прямой $\log \frac{J_{st}}{J_{ast}} \left(\frac{1}{T} \right)$ явилось блестящим доказательством квантовой теории рассеяния света (см. рис. 86).

§ 37. „Крылья“ релеевской линии и низкочастотные спектры комбинационного рассеяния

Колебательные линии комбинационного рассеяния смещены по отношению к релеевской линии на частоты колебаний порядка сотен см^{-1} . У большинства жидкостей в спектре рассеяния помимо этих линий наблюдается интенсивный и

широкий фон, окружающий несмещенную релеевскую линию. Этот фон, простирающийся на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ в обе стороны от релеевской линии, принято называть ее „крыльями“.

В ряде работ индийские физики, ученики и сотрудники Рамана, связывали этот фон с заторможенным вращением молекулы в жидкостях, рассматривая его как размытый чисто вращательный спектр комбинационного рассеяния. В этой точке зрения наглядно проявились устарелые классические представления о жидкости, как о сгущенном газе.

Рядом опытов Е. Ф. Гросса и его сотрудников это объяснение природы „крыльев“ было отвергнуто. Представлению о вращении молекул в жидкости, как причине появления „крыльев“, прежде всего противоречат сведения, которыми мы располагаем о вращательном комбинационном рассеянии, наблюдаемом в газах. Мы уже говорили об этом. Расстояния между отдельными линиями во вращательном спектре комбинационного рассеяния тем меньше, чем больше момент инерции молекулы, и для такого, например, вещества, как бензол, имеют порядок величины $0,5-1 \text{ см}^{-1}$. Как мы видели, вся совокупность вращательных линий характеризуется определенным распределением интенсивностей, показанным на рис. 79. Действительный контур крыльев не имеет такого вида.

Наконец, надо думать, что если крылья вызываются вращением молекул, они должны пропадать у очень вязких жидкостей и, вообще говоря, сужаться с увеличением вязкости (подобно фону релеевской линии, связанному с флуктуациями анизотропии). В действительности же крылья наблюдаются и у весьма вязких жидкостей.

В то время как индийские физики искали объяснения природы крыльев, исходя из аналогии между жидкостью и газом, Е. Ф. Гросс подошел к вопросу с другой стороны. Мы видели, что явления в области тонкой структуры релеевской линии и в жидкостях и в кристаллах имеют одинаковое происхождение. Естественным было предположение о том, что и в случае крыльев мы встречаемся с какими-то явлениями, общими для жидкости и кристалла. Современная физика пошла именно по пути рассмотрения жидкости, как квазикристалла, и действительно свойства жидкостей во многом

близки к свойствам твердого тела.¹ Поэтому основным и, по существу, решающим экспериментом — своего рода *experimentum crucis* — явился опыт Гросса и Вукса,² сопоставивших крылья в жидкости с ближайшим окружением релеевской линии в монокристалле того же вещества. Ока-



Рис. 87. Спектр рассеяния нафталина (Гросс):

а — «крылья» в жидкости, б — низкочастотный спектр в кристалле.

залось, что на месте крыльев наблюдается совокупность дискретных линий, число и расположение которых характерны для исследуемого вещества. При расплавлении кристалла отдельные линии сливаются в сплошную область — в крылья, в контуре которых имеются зачастую слабые максимумы на тех местах, на которых должны наблюдаться дискретные линии кристалла. Приводим снимки (рис. 87).

Вторым решающим экспериментом явился опыт Гросса и Комарова.³ Если справедливо предположение индийских физиков, то в газе на месте крыльев должны наблюдаться дискретные вращательные линии. Гросс и Комаров исследовали газообразный сероуглерод, дающий в жидком состоянии особенно широкие и сильные крылья. Монокристалл сероуглерода дает две четкие линии на месте крыльев, отстоящие от центральной на 70 и 81 см^{-1} . В газе наблюдался фон, соответствующий неразрешенной картине вращательного комбинационного рассеяния, но на месте крыльев не наблюдалось ни линий, ни фона.

Таким образом, точка зрения индийских физиков была опровергнута с исчерпывающей убедительностью. Остается

¹ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН (1945).

² Е. Ф. Гросс и М. Ф. Вукс. *Journ. de Physique* 6, 457 (1935); 7, 113 (1936).

³ Е. Ф. Гросс и Е. Комаров. *Acta Physicochimica USSR*, 6, 637 (1937).

объяснить происхождение дискретных линий в кристалле, и, тем самым, крыльев в жидкости. Дальнейшие опыты М. Ф. Вукса¹ весьма облегчили это объяснение. Вукс установил, что различные кристаллические модификации одного и того же вещества характеризуются различными наборами линий.

Так, для п-дихлорбензола имеем

α -модификация 27,5 46,5 54,0 93 $см^{-1}$

β -модификация 43,3 54,5 82 $см^{-1}$

В то же время обычный спектр комбинационного рассеяния, расположенный значительно дальше от релеевской линии, совпадает для обеих модификаций.

С другой стороны, изоморфные кристаллы различных веществ, обычные спектры комбинационного рассеяния которых могут быть совершенно несходны, обладают весьма похожими, совпадающими по числу частот и относительному расположению, наборами линий в области крыльев. Приведем пример

β п-дибромбензол 20,1 (*s*) 37,8 (*s*) 93 (*d*)

β п-дихлорбензол 43,3 (*s*) 54,5 (*s*) 82 (*d*)

s — резкая, *d* — диффузная линия.

Обычные спектры комбинационного рассеяния содержат следующие наиболее интенсивные линии:

п- $C_6H_4Br_2$ 214 (12), 271 (7), 625 (4), 709 (10), 1064 (12),
1170 (5), 1368 (16), 1565 (8), 3063 (4);

п- $C_6H_4Cl_2$ 332 (8); 627 (5), 748 (10*d*), 1070 (3), 1108 (10),
1574 (8) 3074 (10).

Таким образом, представляется несомненным, что в то время, как обычный спектр комбинационного рассеяния характеризует внутримолекулярные колебания, линии в области крыльев характеризуют межмолекулярные колебания в кристаллической молекулярной решетке. Этот так называемый

¹ М. Ф. Вукс. ЖЭТФ 7, 270 (1937).

низкочастотный спектр комбинационного рассеяния является выражением борновских оптических ветвей колебаний кристаллической решетки.

В настоящее время, благодаря работам Гросса, Вукса, Раскина, а также ряда зарубежных ученых, известны низкочастотные спектры для многих кристаллов. Приводим табл. 43, содержащую некоторые данные.

При переходе от кристалла к жидкости, упорядоченность решетки нарушается, вместо определенных частот колебаний, возникающих вследствие строго определенного относительного расположения молекул в кристалле, появляется сплошной спектр, так как в жидкости это расположение сохраняет только статистический ближний порядок. Поскольку в жидкости попрежнему имеются силы межмолекулярного взаимодействия — те же силы, которые определяют самое существование молекулярного кристалла, — крылья занимают приблизительно ту же область, что и низкочастотный спектр комбинационного рассеяния.

В связи с изложенным необходимо рассмотреть подробнее теорию спектров молекулярных кристаллов. Она развивалась также, главным образом, советскими авторами. В результате этих исследований удалось разобраться в основных особенностях спектров молекулярных кристаллов как колебательных, так и электронных.

Здесь, естественно, мы ограничимся рассмотрением колебательных спектров, об электронных спектрах кристаллов речь будет идти в главе 12.

Исходные положения для построения теории спектров молекулярных решеток, легшие в частности в основу работ А. С. Давыдова,¹ можно сформулировать следующим образом. В отличие от других типов кристаллических решеток, молекулярные решетки содержат в своих узлах частицы-молекулы, в значительной степени сохраняющие свойства, присущие им в газовой или жидкой фазе. В самом деле, энергия молекулярной решетки (теплота сублимации) значительно меньше, чем энергия отдельной молекулы. Поэтому естественно исходить из предположения, что оптические свойства решетки в основном определяются оптическим поведением отдельных

¹ А. С. Давыдов, ЖЭТФ 19, 168 (1949).

Вещество	Низкочастотный спектр							Автор	
C_6H_6			35	55		62	104	Гросс и Вукс	
$(C_6H_5)_2O$	28		38			65	100	Кастлер	
$C_6(CH_3)_6$				54			95	Гросс и Вукс	
Нафталин			44			73	107	Раскин, Гросс	
	38			47	72	78	107	124 Гросс, Вукс	
Дурол $C_6H_2(CH_3)_4$. .					71		101	121 Недунгади	
α -нафтол $C_{10}H_7OH$. .	28		41	47	59	86	102	Раскин, Вальков	
Дифенил $(C_6H_5)_2$. . .			42		56	92		Раскин	
Фенол C_6H_5OH	16	27	38		58	77	98	Раскин	
$CHBr_3$			Полоса 32—52						Сидорова
CH_3COOH			49				119	Сидорова	
Ацетамид CH_3COONH_2			48	62		94	120	Раскин	

молекул, а влияние их взаимодействия рассматривать как возмущение. Поэтому в первом приближении можно, как уже указывалось, разделить все колебания решетки на внутренние и внешние.

Внутренние колебания соответствуют колебаниям атомов в молекуле относительно друг друга; это те колебания, которые наблюдаются в инфракрасных спектрах поглощения или в обычных спектрах комбинационного рассеяния. Частоты колебаний молекул в общем мало зависят от междумолекулярного взаимодействия,¹ поэтому особенности строения решетки практически не проявляются в спектрах ее внутренних колебаний.

Приводим некоторые данные, характеризующие изменения частот колебаний при переходе от газа к жидкости и кристаллу (спектры комбинационного рассеяния) (табл. 44).

ТАБЛИЦА 44

Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$		
	Газ	Жидкость	Кристалл
HCl C ₆ H ₆	2886	2785	2768 (100° K)
	992	992	—
	3069	3062	
	3099	3090	3089 (193° K)
	3045	3035	3034
CH ₄	2914,2	2909	2906 (83° K)
H ₂ S	2610,8	2573,6	2545,8
			2553,7
			2520,8

¹ М. В. Волькенштейн, УФН 18, 153 (1937); А. С. Давыдов, ЖЭТФ 19, 181 (1949).

М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, гл. 25 (1949).

В случае H_2S имеет место расщепление частоты в кристалле. Аналогичные явления удалось наблюдать и в некоторых других случаях (нафталин).

Напротив, внешние колебания, соответствующие поворотам и смещениям молекул как целого по отношению друг к другу, непосредственно характеризуют строение решетки. Это как раз те колебания, которые находят свое выражение в низкочастотных, „гроссовских“ спектрах комбинационного рассеяния. Мы видели, что они были впервые обнаружены Е. Ф. Гроссом, ему же принадлежит указанное объяснение происхождения этих спектров.

В отличие от теории внутримолекулярных колебаний, которая в настоящее время хорошо разработана,¹ теория внешних, междумолекулярных колебаний в молекулярной решетке только начинает разрабатываться. А. С. Давыдов² рассмотрел внешние колебания молекулярной решетки, исходя из общих положений развитой им квантовомеханической теории. Однако, в то время, как квантовая механика необходима для истолкования электронных спектров (ср. гл. 12), в особенности когда речь идет не только об электрических дипольных переходах в излучении, колебательные и вращательные спектры молекулярной решетки вполне поддаются классическому рассмотрению.

Исходные положения классической теории внешних колебаний молекулярного кристалла должны быть весьма сходны с теорией колебаний свободных молекул.³ Прежде всего должны быть рассмотрены наиболее общие свойства кристалла — свойства симметрии, последовательный учет которых существенно упрощает все расчеты. Ясно, что эта стадия исследования необходима и в квантовомеханической теории.

Молекулы в кристалле в общем не обладают свободой вращения — известно лишь несколько кристаллов, в которых удается констатировать наличие вращения молекул, например H_2 .⁴ Но в тех или иных формах внешних междумолеку-

¹ В. М. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 1 и 2, 1949.

² А. С. Давыдов, ЖЭТФ 17, 1106 (1947); 18, 210 (1948).

³ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, цит. соч.

⁴ L. Pauling. Phys. Rev. 36, 430 (1930).

лярных колебаний всегда фигурируют упорядоченные повороты молекул по отношению друг к другу. В процессе междумолекулярного колебания молекулы смещаются из своих положений равновесия и поворачиваются, подобно тому, как в отдельной молекуле при колебаниях атомы либо смещаются вдоль валентных связей, либо эти связи поворачиваются, как целое. Принято грубо подразделять внутримолекулярные колебания на валентные и деформационные (ср. гл. 8), хотя, в действительности, в подавляющем большинстве случаев, в каждом нормальном колебании молекулы участвуют и растяжения связей (валентная часть) и изменения валентных углов (деформационная часть). На рис. 88 приведены примеры таких колебаний молекулы воды. Колебание *a* принято считать валентным, а колебание *b* — деформационным, но в действительности, как нетрудно видеть, срав-

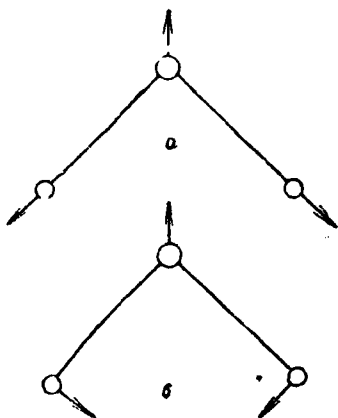


Рис. 88. Полносимметричные колебания молекулы H_2O симметрии C_{2v} : *a* — валентное, *b* — деформационное.

нявая равновесную конфигурацию молекулы со смещенной, оба колебания — смешанные.

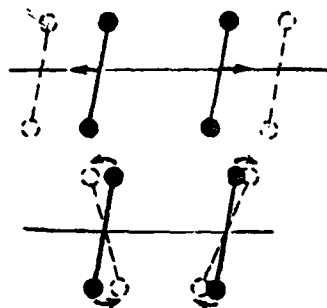


Рис. 89. Трансляционное и ориентационное колебания.

Аналогично валентным и деформационным колебаниям молекул, говорят о трансляционных и ориентационных колебаниях молекулярных решеток. В первых колебаниях молекулы смещаются по отношению друг к другу, не изменяя своей ориентации, во вторых молекулы поворачиваются, но положения их центров тяжести остаются неизменными (ср. рис. 89). Очевидно, что в общей форме такое разделение

условно — можно ожидать, что в тех или иных нормальных колебаниях решетки участвуют и смещения и повороты молекул. Поэтому разумно в случае молекул говорить о степени деформационности колебания,¹ а в случае кристалла — о степени „ориентационности“ (или трансляционности) колебания. Тем не менее, в силу свойств симметрии возможны случаи полного разделения колебаний. Так, полносимметричное колебание тетраэдрической молекулы CCl_4 , изображенное на рис. 74а (стр. 374), является чисто валентным, а колебание (рис. 74б) — чисто деформационным.

Математическая теория колебаний молекулярной решетки была развита в работах А. И. Ансельма и Н. Н. Порфирьевой,² а также в работах Ш. Ш. Раскина и его сотрудников.³ Рассмотрим вслед за А. И. Ансельмом и Н. Н. Порфирьевой динамику простейшей модели молекулярного кристалла — линейной решетки с частицами,

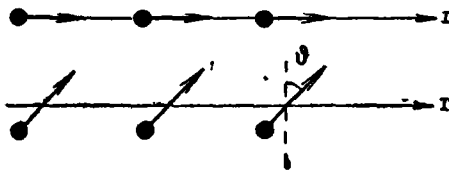


Рис. 90. Модели молекулярных решеток.

способными поворачиваться в плоскости чертежа (рис. 90). Очевидно, что модель, рассмотренная на стр. 326, в данном случае недостаточна, так как в ней возможно только чисто трансляционное движение. Модель рис. 90 содержит одну молекулу в элементарной ячейке ливнейного кристалла. Уравнения движения для n -ой молекулы имеют вид

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{x}_n &= -f(2x_n - x_{n-1} - x_{n+1}) - g(\vartheta_n - \vartheta_{n-1}) - h(\vartheta_{n+1} - \vartheta_n) \\ I\ddot{\vartheta}_n &= -(a + b)\vartheta_n - c(\vartheta_{n-1} + \vartheta_{n+1}) - \\ &\quad - g(x_n - x_{n+1}) - h(x_{n-1} - x_n) \end{aligned} \right\} (6,172)$$

¹ В главе 8 будет дан оптический критерий степени деформационности колебания.

² А. И. Ансельм и Н. Н. Порфирьева. ЖЭТФ 19, 438 (1949); Н. Н. Порфирьева. ЖЭТФ 19, 692 (1949).

³ Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев, Ф. И. Скрипов. ДАН 66, 837 (1949); Ф. И. Скрипов. ДАН 66, 1075 (1949).

Здесь M — масса молекулы, I — ее момент инерции. Смысл динамических коэффициентов f, g, h, a, b, c очевиден из рассмотрения выражения потенциальной энергии n -ой молекулы:

$$\begin{aligned}
 U_n = & U_0 + \frac{1}{2} a (\vartheta_{n-1}^2 + \vartheta_n^2) + \frac{1}{2} b (\vartheta_n^2 + \vartheta_{n+1}^2) + \\
 & + c (\vartheta_{n-1}\vartheta_n + \vartheta_n\vartheta_{n+1}) + \frac{1}{2} f \{ (x_{n-1} - x_n)^2 + (x_n - x_{n+1})^2 \} \\
 & + g \{ \vartheta_{n-1} (x_{n-1} - x_n) + \vartheta_n (x_n - x_{n+1}) \} + h \{ \vartheta_n (x_{n-1} - x_n) + \\
 & + \vartheta_{n+1} (x_n - x_{n+1}) \} \quad (6,173)
 \end{aligned}$$

Ищем решение (6,172) в виде ориентационно-трансляционных волн, т. е.

$$\left. \begin{aligned} x_n &= X e^{i(\omega t - n\varphi)} \\ \vartheta_n &= \Theta e^{i(\omega t - n\varphi)} \end{aligned} \right\}, \quad (6,174)$$

где $\varphi = \frac{2\pi d}{\lambda}$, d — постоянная решетки.

Подставляя (6,174) в (6,172), получаем систему двух линейных однородных уравнений для X и Θ , имеющую отличные от нуля решения при условии, что ее определитель равен нулю. Имеем

$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - 2f(1 - \cos \varphi) & -g(1 - e^{i\varphi}) + h(1 - e^{-i\varphi}) \\ g(1 - e^{-i\varphi}) - h(1 - e^{i\varphi}) & -I\omega^2 + a + b + 2c \cos \varphi \end{vmatrix} = 0, \quad (6,175)$$

откуда

$$\begin{aligned}
 \omega^2 = & \frac{1}{2} \Omega_2^2 (1 + q \cos \varphi) + \frac{1}{2} \Omega_1^2 (1 - \cos \varphi) \pm \\
 & \pm \left\{ \left[\frac{1}{2} \Omega_2^2 (1 + q \cos \varphi) - \frac{1}{2} \Omega_1^2 (1 - \cos \varphi) \right]^2 + \right. \\
 & \left. + (g_0 - h_0)^2 (1 - \cos \varphi)^2 + (g_0 + h_0)^2 \sin^2 \varphi \right\}^{1/2}, \quad (6,176)
 \end{aligned}$$

где $\Omega_1^2 = \frac{2f}{M}$, $\Omega_2^2 = \frac{a+b}{I}$ трансляционная и ориентационная частоты молекулы, когда два ее ближайших соседа закреплены в положении равновесия; $q = \frac{2c}{a+b}$, $g_0 = \frac{g}{\sqrt{MI}}$, $h_0 = \frac{h}{\sqrt{MI}}$.

Мы видим, что колебания носят, в общем случае, смешанный трансляционно-ориентационный характер. Мы получили две ветви (6,176), сходные с оптической и акустической ветвями линейной

атомной решетки с чередующимися массами (ср. стр. 322). Предельные частоты, согласно (6,176), равны

$$\left. \begin{aligned} \lambda = \infty & \qquad \qquad \qquad \lambda = 2d \\ \omega_+^2 = \Omega_2^2(1+q) & \quad (1-q)\frac{\Omega_2^2}{2} + \Omega_1^2 + \left\{ \left[(1-q)\frac{\Omega_2^2}{2} - \Omega_1^2 \right]^2 + \right. \\ & \qquad \qquad \qquad \left. + 4(\mathcal{G}_0 - h_0)^2 \right\}^{1/2} \\ \omega_-^2 = 0 & \quad (1-q)\frac{\Omega_2^2}{2} + \Omega_1^2 - \left\{ \left[(1-q)\frac{\Omega_2^2}{2} - \Omega_1^2 \right]^2 + \right. \\ & \qquad \qquad \qquad \left. + 4(\mathcal{G}_0 - h_0)^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned} \right\} (6,177)$$

Вид ветвей $\omega_+(\varphi)$ и $\omega_-(\varphi)$ показан на рис. 91. Легко видеть, что разделение спектра на ориентационные и трансляционные частоты осуществляется лишь при условии $g = h = 0$. При этом

$$\begin{aligned} \omega_{\text{тп}} &= \sqrt{\frac{2f}{M}(1 - \cos \varphi)}; \\ \omega_{\text{тп}}(\infty) &= 0 \text{ (акустическая ветвь)} \\ \omega_{\text{оп}} &= \sqrt{\frac{a+b}{l}(1 + \cos \varphi)}; \\ \omega_{\text{оп}}(\infty) &= \sqrt{\frac{2(a+b)}{l}}. \end{aligned} \quad (6,178)$$

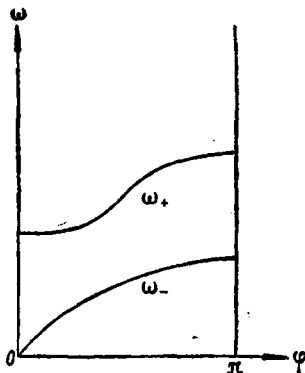


Рис. 91. Ветви ω_- и ω_+ .

Это условие может соблюдаться при наличии определенной симметрии кристалла.

Для более сложной модели, содержащей две частицы в элементарной ячейке (рис. 92), получают следующие значения предельных частот (4 ветви — число ветвей равно числу степеней свободы частицы, умноженному на число частиц в ячейке):

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 0; & \omega_2^2 &= \Omega_2^2(1-q) \\ \omega_{3,4}^2 &= \frac{1+q}{2} \Omega_2^2 + \Omega_1^2 \pm \left[\left(\frac{1+q}{2} \Omega_2^2 - \Omega_1^2 \right)^2 + 4(\mathcal{G}_0 + h_0)^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (6,179)$$

Первая, акустическая ветвь — чисто трансляционная, вторая — чисто ориентационная, третья и четвертая — смешанные.

Во второй работе Н. Н. Порфирьевой¹ рассмотрены двух- и трехмерная модели молекулярной решетки. Общие выводы из работы следующие.

Трансляционные и ориентационные колебания разделяются только в случае предельных частот и только при наличии определенной симметрии кристалла. Для разделения необходимо, чтобы $g + h = 0$. У таких решеток предельные частоты акустических ветвей для трансляционных колебаний равны нулю, для ориентационных колебаний пропорциональны

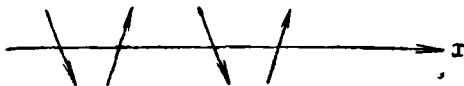


Рис. 92. Модель молекулярной решетки.

$$\sqrt{R_0 I_x}, \quad \sqrt{P_0 I_y}, \\ \sqrt{Q_0 I_z}$$

и предельные частоты оптических ветвей пропорциональны $\sqrt{A_i/M}$ (трансляционное колебание) и $\sqrt{R_i I_x}, \sqrt{P_i I_y}, \sqrt{Q_i I_z}$ (ориентационные колебания). Здесь I_x, I_y, I_z — три момента инерции молекулы, R_0, P_0, Q_0 — суммы коэффициентов упругих связей для ориентационных колебаний, R_i, P_i, Q_i — другие их комбинации, A_i — комбинация коэффициентов упругих связей для трансляционных колебаний. Ш. Ш. Раскин и его сотрудники² приходят, в общем, к тем же выводам. Ф. И. Скрипов³ показал, что при локализации молекул на центрах симметрии кристалла указанное разделение действительно имеет место.

Описанные закономерности хорошо иллюстрируются результатами работ М. Ф. Вукса⁴ и Е. Ф. Гросса и А. В. Коршунова.⁵ „Гроссовские“ частоты в спектрах пара-дигалондобензолов действительно относятся как корни квадратные из I_x, I_y, I_z . Эти молекулы имеют строение, показанное на рис. 93. Значения частот и моментов инерции приведены в табл. 45.

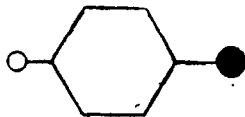


Рис. 93. Молекула пара-дигалондобензола.

В заключение кратко охарактеризуем свойства ионных кристаллов. Частоты колебаний ионной решетки можно определять, исследуя инфракрасные спектры поглощения или по методу

¹ Цит. соч.

² Цит. соч.

³ Цит. соч.

⁴ М. Ф. Вукс. ЖЭТФ 16, 410 (1946).

⁵ Е. Гросс и А. Коршунов. ЖЭТФ 16, 53 (1947). См. так же Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов и В. А. Селькин. ЖЭТФ 20, 292 (1950).

ТАБЛИЦА 45

Вещество	Моменты инерции в $\text{см}^2 \cdot 10^{40}$			Частоты в см^{-1}		
	I_x	I_y	I_z	ν_1	ν_2	ν_3
п-дихлорбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	1384	1234	150	27,5	54,0	93
п-хлоробромбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$	2284	2131	150	22,4	42,5	94
п-дибромбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	3182	3030	150	20,1	37,8	93
п-диодбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$	5512	5359	150	15	25	90

остаточных лучей,¹ основанному на том, что коэффициент отражения особенно велик в области собственного поглощения вещества (ср. (4,79a)). После многократного отражения инфракрасного света поверхностью ионного кристалла остается монохроматический свет с длиной волны, соответствующей собственной частоте колебаний решетки. Так, были найдены следующие длины волн остаточных лучей (в микронах): NaCl 52, KCl 63, AgCl 81,5, KBr 82,6, TiCl 91,6, KJ 94,7, TIJ 162,8 и т. д. Интересно отметить, что частоты максимумов полос поглощения у тонких слоев кристалла и частоты остаточных лучей несколько разнятся. Это объясняется следующим образом. Пусть положение максимума полосы поглощения есть ν_0 . Квадрат показателя преломления кристалла представлен в виде

$$n^2(\nu) = n_0^2 \epsilon + \frac{A}{\nu_0^2 - \nu^2}.$$

n_0^2 — часть, определяемая электронными переходами и, следовательно, практически независимая от частоты в инфракрасной области (рис. 94). Полное внутреннее отражение имеет место

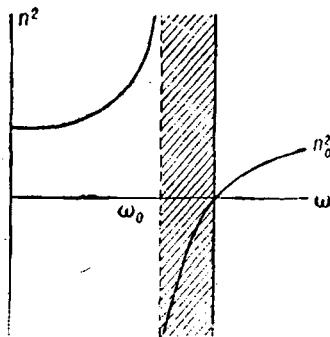


Рис. 94. Дисперсия в области собственной частоты колебания кристалла.

¹ Ср. М. Борн, Оптика, § 95.

при минимом n , когда $n^2(\nu) < 0$, т. е. при условии

$$\nu^2 = \nu_0^2 + \frac{A}{n_0^2}.$$

Следовательно, область остаточных лучей простирается от максимума поглощения ν_0 до $\sqrt{\nu_0^2 + \frac{A}{n_0^2}}$.

В ионных кристаллах с кубической решеткой типа NaCl спектр комбинационного рассеяния первого порядка запрещен, так как здесь единственная оптическая частота, активная в инфракрасном спектре и наблюдаемая по методу остаточных лучей, соответствует колебанию двух простых решеток (Na^+ и Cl^-) друг относительно друга. При таком колебании поляризуемость кристалла в противоположных фазах колебания имеет одинаковое значение и, следовательно, $\left(\frac{\partial a}{\partial Q}\right)_0 = 0$. Напротив, обертоны и составные частоты в спектрах комбинационного рассеяния таких кристаллов разрешены. Они были особенно подробно исследованы Е. Ф. Гроссом, А. И. Стехановым, П. П. Павинским¹, изучившими спектры второго порядка NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ и распределение энергии в этих спектрах при различных температурах. Оказалось, что при высоких температурах интенсивности линий комбинационного рассеяния второго порядка с частотами, удовлетворяющими условию $\hbar\omega \ll kT$, приблизительно пропорциональны T^2 . Дальнейшее рассмотрение этих важных работ выходит за рамки нашей книги.

¹ Е. Гросс. ДАН 57, 787 (1946); Е. Гросс и А. Стеханов. Изв. АН СССР, сер. физич. 11, 364 (1947); ЖЭТФ 17, 947 (1947); Е. Гросс, П. Павинский и А. Стеханов. Изв. АН СССР, сер. физич. 12, 711 (1948); А. И. Стеханов и М. Л. Петрова. ЖЭТФ 19, 1108 (1949); А. Стеханов. ЖЭТФ 20, 330 (1950).

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 38. Введение

В предыдущих главах мы рассматривали главным образом оптические свойства вещества, не подвергнутого внешним воздействиям. Мы имели дело с такими средами, свойства симметрии которых определялись внутренними свойствами вещества. Однако имеется ряд возможностей изменения тела в результате воздействия на него силовых полей. Подвергая вещество — газ, жидкость, кристалл — действию электрического или магнитного поля, создавая такие условия, в которых возникает выделенное направление механической деформации, мы можем понизить симметрию среды — в частности превратить изотропное тело в анизотропное. Оптическое поведение вещества, находящегося в состоянии такой искусственной анизотропии, конечно определяется свойствами молекул, из которых состоит вещество. Исследование этого поведения представляет исключительный интерес для учения о строении молекул, жидкостей и кристаллов, для нахождения важных молекулярных постоянных. В этой и последующих главах мы рассмотрим важнейшие явления вынужденной анизотропии: поведение вещества в электрическом, магнитном и акустическом поле, оптические свойства жидкостей в потоке и т. д.

В 1875 г. Керр¹ установил, что прозрачное изотропное вещество (стекло) становится двоякопреломляющим под действием электростатического поля (ср. слова Ломоносова, приведенные на стр. 10).

¹ I. Kerr. Phil. Mag. 50, 337 (1875).

Двойное преломление испытывают волны, распространяющиеся под углом к направлению поля; вещество приобретает свойства, аналогичные свойствам одноосного кристалла, причем направление главной оптической оси совпадает с направлением поля. Это явление — двойное лучепреломление в электрическом поле — получило название явления Керра.

Прежде всего необходимо отделить явление Керра от электрострикции. Под электрострикцией мы понимаем механическую деформацию тела электрическим полем. В оптически изотропном кристалле кубической системы электрострикция может вызвать анизотропию и двойное лучепреломление. Это объясняется тем, что такой кристалл не изотропен в отношении своих пьезоэлектрических свойств, характеризуемых тензором четвертого ранга (ср. стр. 301). Однако в жидкостях и газах электрострикция не вызывает двойного лучепреломления, так как не сопровождается появлением анизотропии.

Выведем выражение, характеризующее электрострикцию в этом случае. Пусть в жидкий диэлектрик погружен плоский конденсатор. Разность потенциалов на пластинах конденсатора есть Φ . Изменение внутренней энергии жидкости, находящейся между пластинами конденсатора, при увеличении их заряда на de равна Φde , и вообще

$$dU = T dS - p dv + \Phi de. \quad (7,1)$$

Выражение

$$d(U - TS + pv - \Phi e) = -S dT - ed\Phi + v dp \quad (7,1a)$$

есть полный дифференциал, следовательно,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \Phi}\right)_{p, T} = -\left(\frac{\partial e}{\partial p}\right)_{\Phi, T}. \quad (7,2)$$

Наложение разности потенциалов на пластины конденсатора вызывает изменение удельного объема при постоянных давлении и температуре, если для сохранения этой разности потенциалов при постоянной температуре и изменении давления необходим подвод электричества. Если поверхность пластин s , а расстояние между ними d , имеем

$$\left(\frac{\partial e}{\partial p}\right)_{\Phi, T} = s \frac{\Phi}{4\pi d} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{4\pi} s F \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_T,$$

где F — напряженность поля, и вместо левой части (7,2) можно написать

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \Phi}\right)_{p, T} = s d \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \Phi}\right)_{p, T} = \frac{s}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial F}\right)_{p, T},$$

где v — удельный объем вещества, находящегося между пластинами конденсатора. Окончательно получаем, согласно (7,2),

$$\frac{4\pi}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial F} \right)_{p, T} = - F \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T, \quad (7,3)$$

откуда изменение удельного объема при возрастании поля от 0 до F равно

$$(\Delta v)_{p, T} = - \frac{v}{4\pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T \frac{F^2}{2}. \quad (7,4)$$

Для вещества, характеризующегося скалярной диэлектрической постоянной ϵ , — это величина скалярная: электрострикция означает изотропное изменение удельного объема. Для кристалла вывод должен быть построен иначе.

Таким образом, в случае жидкости или газа, к которым обычно и относятся наблюдения над двойным лучепреломлением в электрическом поле, явление Керра принципиально отлично от электрострикции. Эксперимент приводит к следующей закономерности.

Разность показателей преломления вещества для света с направлением колебаний, параллельным (p) или перпендикулярным (s) к направлению поля, при распространении луча света нормально к полю равна

$$n_p - n_s = \gamma F^2, \quad (7,5)$$

так что разность хода лучей на пути l

$$\delta = (n_p - n_s) l = \gamma l F^2, \quad (7,5a)$$

или в длинах волн (сдвиг фазы)

$$\frac{\delta}{\lambda} = \frac{\varphi}{2\pi} = B l F^2, \quad (7,5b)$$

где λ — длина волны в среде, F — напряженность электростатического поля, B — постоянная, характерная для данного вещества.

Часто пользуются постоянной Керра

$$K = \frac{B\lambda}{n} = \frac{n_p - n_s}{n} \frac{l}{F^2}. \quad (7,6)$$

Постоянные B и K могут быть, в зависимости от внутренних свойств вещества, положительными или отрицательными,

большими или малыми. Порядок величины K для большинства газов есть 10^{-15} , для жидкостей — 10^{-12} . Постоянная Керра сильно зависит от температуры и, как правило, понижается с ростом температуры.

Как мы увидим далее, явление Керра в основном определяется ориентирующим действием поля на анизотропно поляризующиеся дипольные или бездипольные молекулы. Естественно, что говорить о прямом действии поля на молекулу, отвлекаясь от ориентирующего межмолекулярного взаимодействия, и, следовательно, непосредственно связывать постоянную Керра вещества с молекулярными постоянными можно только в случае газа.¹ Поэтому измерения, проведенные для

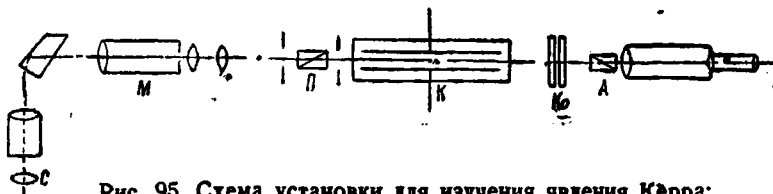


Рис. 95. Схема установки для изучения явления Керра:

С — источник света, М — монохроматор, П — поляризатор, К — конденсатор;
Ко — компенсатор, А — анализатор.

газов, представляют наибольший интерес. На рис. 95 приведена схема соответствующей экспериментальной установки. С — источник света; М — монохроматор, позволяющий проводить наблюдения при различных длинах волн; П — поляризатор; К — „ячейка Керра“ — кювета с плоскопараллельными стенками, в которой расположены пластины конденсатора, наполняемая исследуемым веществом; Ко — компенсатор (в простейшем случае слюдяная пластинка); А — анализатор. Падающий свет поляризован под углом в 45° к направлению поля; после прохождения через конденсатор он оказывается поляризованным эллиптически. Компенсатор превращает эллиптически поляризованный свет в линейно поляризованный под измененным углом, который находится с помощью анализатора.

¹ С известными оговорками удастся упрощенно рассматривать и поведение вещества в разбавленном растворе, см. ниже.

В современных установках применяются тонкие осциллографические и стробоскопические методы регистрации, на которых мы не имеем здесь возможности остановиться подробнее.

Теория явления Керра была создана трудами Фойгта, Ланжевена и Борна. Наиболее существенные исследования для газов, позволившие сделать ряд выводов о свойствах тензора поляризуемости для многих молекул, принадлежат Стюарту. А. И. Ансельм дал теорию явления Керра в бездипольных жидкостях. В. Н. Цветков в ряде работ изучал явление Керра в жидкостях. Ниже мы изложим теорию явления и кратко охарактеризуем результаты указанных нами важнейших исследований.

§ 39. Классическая теория явления Керра

Первой по времени теорией явления Керра была теория, предложенная Фойгтом.¹ Согласно его представлениям, основанным на классической электронной теории, сущность явления сводится к изменению собственных частот колебаний электронов в электрическом поле. Мы видели, что уравнение Лорентц-Лоренца для изотропной среды может быть записано в виде

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{e^2}{m} \left\{ \sum_i \frac{f_i^{(1)}}{\omega_i^{(1)2} - \omega^2} + \sum_j \frac{f_j^{(2)}}{\omega_j^{(2)2} - \omega^2} + \sum_k \frac{f_k^{(3)}}{\omega_k^{(3)2} - \omega^2} \right\}, \quad (7,7)$$

где $f_i^{(1)}$, $\omega_i^{(1)}$ и т. д. — силы осцилляторов и частоты колебаний электронов, характеризующие три главные значения эллипсоида поляризуемости молекулы. Фойгт сводит действие поля к изменению частот колебаний ангармонически колеблющихся электронов. Приняв уравнение движения изотропного ангармонического осциллятора в виде

$$m\ddot{x} + kx - cx^3 = 0,$$

¹ W. Voigt. Ann. der Physik 4, 197 (1901).

Фойгт находит, что под действием внешнего поля осциллятор становится анизотропным и его частоты оказываются различными для направления, совпадающего с направлением поля, и для направления, перпендикулярного полю. Изменения частот при сделанном предположении пропорциональны квадрату напряженности поля; для колебания электрона в направлении поля смещение частоты втрое больше, чем в перпендикулярном направлении. Отсюда получается соотношение между показателями преломления, характерное для теории Фойгта:

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = 3. \quad (7,8)$$

Это соотношение, однако, не подтверждается опытом, дающим отношение (7,8) порядка — 2. Теория Фойгта неприменима так же вследствие невозможности объяснения с ее помощью сильной температурной зависимости постоянной Керра. Строгий квантовомеханический расчет (см. ниже § 40) показывает, что эффект Фойгта должен существовать, но играет относительно малую роль.

Теория явления Керра, находящаяся в хорошем соответствии с опытом, была разработана для газов Ланжевенем¹ (бездипольные молекулы) и дополнена Борном² (дипольные молекулы), объяснившим причины того, что постоянная Керра может быть и отрицательной. Это — ориентационная теория. Действие поля сводится к ориентации в нем молекул. Такая ориентация нарушает равномерное распределение — при выводе постоянных среды из молекулярных нельзя более проводить усреднение, считая все направления равновероятными, но необходимо приписывать каждой ориентации определенный статистический вес, зависящий от энергии молекулы в поле. Тепловое движение мешает молекулам ориентироваться и этим определяется температурная зависимость постоянной Керра.

Рассмотрим в общем виде теорию поляризации совокупности молекул, находящихся под действием внешнего поля. Такая теория, очевидно, должна быть применима не только к электрооптическому явлению Керра, но и к соответствующей

¹ P. Langevin. C. R. 151, 475 (1910). Le Radium 7, 249 (1910).

² M. Born. Ann. der Phys. 55, 177 (1918).

щим магнитооптическим явлениям, о которых будет рассказано в главе 10.

В обычных условиях молекулы в газе подчиняются статистике Больцмана. При наличии внешнего поля, функция распределения по значениям потенциальной энергии молекул в электростатическом поле F равна

$$\Phi = C e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (7,9)$$

где потенциальная энергия W имеет вид

$$\begin{aligned} W &= - \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{(0)} F_{\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \tau} a_{\sigma\tau}^{(0)} F_{\sigma} F_{\tau} = \\ &= - \sum_i p_i^{(0)} F_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij}^{(0)} F_i F_j. \end{aligned} \quad (7,10)$$

Здесь $p_{\sigma}^{(0)}$, $p_i^{(0)}$ — составляющие постоянного дипольного момента молекулы в молекулярной и в пространственной системе координат; $a_{\sigma\tau}^{(0)}$, $a_{ij}^{(0)}$ — составляющие тензора статической поляризуемости. Выражение (7,10), конечно, инвариантно относительно преобразования координат. Высшими степенями F мы пренебрегаем. Коэффициент C в (7,9) находится из условия нормировки

$$\int \Phi d\Omega = C \int e^{-\frac{W}{kT}} d\Omega = 1. \quad (7,11)$$

Наибольшие значения напряженности поля F , доступные эксперименту, имеют порядок величины 10^6 в/см. Порядок величины $p^{(0)} \sim 10^{-18}$, $a^{(0)} \sim 10^{-24}$. Следовательно, при обычных температурах ($T \sim 300^\circ$) порядок величины $\frac{p^{(0)} F}{kT} \sim 10^{-2}$, $\frac{a^{(0)} F^2}{kT} \sim 10^{-6}$. На этом основании мы можем, разложив экспоненциальную функцию (7,9) в ряд, ограничиться первыми членами разложения:

$$\begin{aligned} \Phi &\cong C \left\{ 1 + \frac{1}{kT} \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{(0)} F_{\sigma} + \frac{1}{2kT} \sum_{\sigma, \tau} a_{\sigma\tau}^{(0)} F_{\sigma} F_{\tau} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2k^2 T^2} \sum_{\sigma, \tau} p_{\sigma}^{(0)} p_{\tau}^{(0)} F_{\sigma} F_{\tau} \right\}. \end{aligned} \quad (7,12)$$

Вычислим теперь в явном виде постоянную C . Пусть поле F направлено вдоль оси z пространственной системы координат. Тогда

$$\Phi \cong C \left\{ 1 + \frac{F}{kT} \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{(0)}(\sigma z) + \frac{F^2}{2kT} \sum_{\sigma, \tau} \left(a_{\sigma\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)} p_{\tau}^{(0)} \right) (\sigma z) (\tau z) \right\}. \quad (7,12a)$$

Подставляя (7,12a) в (7.11) и воспользовавшись углами Эйлера (ср. стр. 32), находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} &= \int e^{-\frac{W}{kT}} d\Omega \cong \int \left\{ 1 + \frac{F}{kT} \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{(0)}(\sigma z) + \right. \\ &+ \left. \frac{F^2}{2kT} \sum_{\sigma, \tau} \left(a_{\sigma\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)} p_{\tau}^{(0)} \right) (\sigma z) (\tau z) \right\} d\Omega = \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left\{ 1 + \frac{F}{kT} \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{(0)}(\sigma z) + \right. \\ &+ \left. \frac{F^2}{2kT} \sum_{\sigma, \tau} \left(a_{\sigma\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)} p_{\tau}^{(0)} \right) (\sigma z) (\tau z) \right\} d\varphi d\psi \sin \theta d\theta = \\ &= 8\pi^2 \left\{ 1 + \frac{F^2}{6kT} \sum_{\sigma} \left(a_{\sigma\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) \right\} \quad (7,13) \end{aligned}$$

и, вследствие малости второго члена (7,13), находим

$$C = \frac{1}{8\pi^2} \left\{ 1 - \frac{F^2}{6kT} \sum_{\sigma} \left(a_{\sigma\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) \right\} \quad (7,13a)$$

и окончательно, с точностью до квадратичных членов

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{8\pi^2} \left\{ 1 + \frac{F}{kT} \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{(0)}(\sigma z) + \frac{F^2}{2kT} \left[\sum_{\sigma, \tau} \left(a_{\sigma\tau}^{(0)} + \right. \right. \right. \\ &+ \left. \left. \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)} p_{\tau}^{(0)} \right) (\sigma z) (\tau z) - \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \left(a_{\sigma\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) \right] \right\} \quad (7,12b) \end{aligned}$$

Оптическое поведение молекул характеризуется тензором оптической поляризуемости. До сих пор мы считали составляющие этого тензора постоянными величинами. В принципе они, однако, могут изменяться под действием поля. Мы можем

написать общее выражение оптической поляризуемости в виде

$$A_{\sigma\tau} = a_{\sigma\tau} + \sum_{\nu} a_{\sigma\tau, \nu} F_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \rho} a_{\sigma\tau, \nu\rho} F_{\nu} F_{\rho} + \dots, \quad (7,14)$$

где

$$a_{\sigma\tau, \nu} = \left(\frac{\partial A_{\sigma\tau}}{\partial F_{\nu}} \right)_{F=0}; \quad a_{\sigma\tau, \nu\rho} = \left(\frac{\partial^2 A_{\sigma\tau}}{\partial F_{\nu} \partial F_{\rho}} \right)_0.$$

В отсутствии поглощения света, тензор $A_{\sigma\tau}$ должен быть эрмитовым (ср. стр. 21). Следовательно, тензор третьего ранга $a_{\sigma\tau, \nu}$ и тензор четвертого ранга $a_{\sigma\tau, \nu\rho}$ также должны быть эрмитовыми относительно индексов σ, τ . Вычислим средние значения составляющих тензора поляризуемости $A_{\sigma\tau}$ в пространственно-неподвижной системе координат при учете функции распределения (7,12б). Направление поля F совпадает с осью z . Следовательно, $F_{\nu} = F(\nu z)$. Имеем

$$\begin{aligned} \bar{A}_{ik} &= \sum_{\sigma\tau} \overline{A_{\sigma\tau}(\sigma i)(\tau k)}^{\Phi} = \sum_{\sigma\tau} \int \Phi A_{\sigma\tau}(\sigma i)(\tau k) d\Omega = \\ &= \sum_{\sigma\tau} \overline{A_{\sigma\tau}(\sigma i)(\tau k)} + \frac{F}{kT} \sum_{\sigma\tau\nu} p_{\nu}^{(0)} \overline{A_{\sigma\tau}(\sigma i)(\tau k)(\nu z)} + \\ &+ \frac{F^2}{2kT} \sum_{\sigma\tau\nu\rho} \left(a_{\nu\rho}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\nu}^{(0)} p_{\rho}^{(0)} \right) \overline{A_{\sigma\tau}(\sigma i)(\tau k)(\nu z)(\rho z)} - \\ &- \frac{F^2}{2kT} \sum_{\sigma\tau} \left(a^{(0)} + \frac{p^{(0)2}}{3kT} \right) \overline{A_{\sigma\tau}(\sigma i)(\tau k)}. \end{aligned} \quad (7,15)$$

Подставляя (7,14), с точностью до членов порядка F^2 , получаем

$$\begin{aligned} \bar{A}_{ik} &= \sum_{\sigma\tau} a_{\sigma\tau} \overline{(\sigma i)(\tau k)} + F \sum_{\sigma\tau\nu} a_{\sigma\tau, \nu} \overline{(\sigma i)(\tau k)(\nu z)} + \\ &+ \frac{F}{kT} \sum_{\sigma\tau\nu} p_{\nu}^{(0)} a_{\sigma\tau} \overline{(\sigma i)(\tau k)(\nu z)} + \frac{F^2}{2} \sum_{\sigma\tau\nu\rho} a_{\sigma\tau, \nu\rho} \overline{(\sigma i)(\tau k)(\nu z)(\rho z)} + \\ &+ \frac{F^2}{kT} \sum_{\sigma\tau\nu\rho} a_{\sigma\tau, \nu} p_{\rho}^{(0)} \overline{(\sigma i)(\tau k)(\nu z)(\rho z)} + \\ &+ \frac{F^2}{2kT} \sum_{\sigma\tau\nu\rho} \left(a_{\nu\rho}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\nu}^{(0)} p_{\rho}^{(0)} \right) a_{\sigma\tau} \overline{(\sigma i)(\tau k)(\nu z)(\rho z)} - \\ &- \frac{F^2}{2kT} \sum_{\sigma\tau} \left(a^{(0)} + \frac{p^{(0)2}}{3kT} \right) a_{\sigma\tau} \overline{(\sigma i)(\tau k)}. \end{aligned} \quad (7,16)$$

Следовательно, согласно формулам стр. 33

$$\begin{aligned}
 \bar{A}_{xx} = \bar{A}_{yy} = a + F^2 \left\{ \frac{1}{30kT} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma} \left(a_{\sigma\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) + \right. \\
 + \frac{1}{15kT} \sum'_{\sigma\tau} a_{\sigma\sigma} \left(a_{\tau\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\tau}^{(0)2} \right) - \\
 - \frac{1}{60kT} \sum'_{\sigma\tau} a_{\sigma\tau} \left(a_{\sigma\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)} p_{\tau}^{(0)} \right) - \\
 - \frac{1}{6kT} \sum_{\sigma} \left(a^{(0)} + \frac{p^{(0)2}}{3kT} \right) a_{\sigma\sigma} + \frac{1}{15kT} \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{(0)} a_{\sigma\sigma, \sigma} + \\
 + \frac{2}{15kT} \sum'_{\sigma\tau} p_{\tau}^{(0)} a_{\sigma\sigma, \tau} - \frac{1}{30kT} \sum'_{\sigma\tau} p_{\sigma}^{(0)} a_{\sigma\tau, \tau} + \\
 \left. + \frac{1}{30} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma, \sigma\sigma} + \frac{1}{15} \sum'_{\sigma\tau} a_{\sigma\sigma, \tau\tau} - \frac{1}{60} \sum'_{\sigma\tau} a_{\sigma\tau, \sigma\tau} \right\} \quad (7,16a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{A}_{zz} = a + F^2 \left\{ \frac{1}{10kT} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma} \left(a_{\sigma\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) + \right. \\
 + \frac{1}{30kT} \sum'_{\sigma\tau} a_{\sigma\tau} \left(a_{\sigma\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)} p_{\tau}^{(0)} \right) - \\
 - \frac{1}{6kT} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma} \left(a^{(0)} + \frac{p^{(0)2}}{3kT} \right) + \frac{1}{5kT} \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{(0)} a_{\sigma\sigma, \sigma} + \\
 + \frac{1}{30kT} \sum'_{\sigma\tau} a_{\sigma\sigma} \left(a_{\tau\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\tau}^{(0)2} \right) + \frac{1}{15kT} \sum'_{\sigma\tau} p_{\sigma}^{(0)} a_{\sigma\tau, \tau} + \\
 + \frac{1}{15kT} \sum'_{\sigma\tau} p_{\tau}^{(0)} a_{\sigma\sigma, \tau} + \frac{1}{10} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma, \sigma\sigma} + \\
 \left. + \frac{1}{30} \sum'_{\sigma\tau} a_{\sigma\sigma, \tau\tau} + \frac{1}{30} \sum'_{\sigma\tau} a_{\sigma\tau, \sigma\tau} \right\} \quad (7,16б)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{A}_{xy} = -\bar{A}_{yx} = \frac{1}{6} F \left(a_{\xi\eta, \zeta} - a_{\eta\xi, \zeta} + \right. \\
 + a_{\eta\zeta, \xi} - a_{\zeta\eta, \xi} + a_{\zeta\xi, \eta} - a_{\xi\zeta, \eta} \Big) + \\
 + \frac{F}{6kT} \left\{ p_{\zeta}^{(0)} (a_{\xi\eta} - a_{\eta\xi}) + p_{\xi}^{(0)} (a_{\eta\zeta} - a_{\zeta\eta}) + \right. \\
 \left. + p_{\eta}^{(0)} (a_{\zeta\xi} - a_{\xi\zeta}) \right\} \quad (7,16в)
 \end{aligned}$$

$$\bar{A}_{xz} = \bar{A}_{zx} = \bar{A}_{yz} = \bar{A}_{zy} = 0. \quad (7,16г)$$

Если тензор A_{ik} вещественный, то $\bar{A}_{xy} = -\bar{A}_{yx} = 0$. Если же он комплексный (эрмитов), то \bar{A}_{xy} — мнимая величина (ср. стр. 25).

В случае электрического поля общие выражения (7,16) существенно упрощаются. Во-первых, \bar{A}_{xy} здесь равно нулю.¹ В самом деле, любая плоскость, проведенная через ось поля z , является плоскостью симметрии системы. Соотношения могут остаться неизменными при отражении от такой плоскости — например, плоскости yz , лишь при условии $A_{xy} = 0$. Это условие одновременно означает симметричность и вещественность тензоров $a_{\sigma\tau}$ и $a_{\sigma\tau, \nu}$.

Второй и третий члены выражения (7,14) связаны с линейным и квадратичным эффектом Штарка для уровней энергии, относящихся к внутренним колебательным и электронным движениям в молекуле. Эти члены характеризуют эффект Фойгта (см. § 40). Вследствие малости этого эффекта, мы можем пренебречь тензорами $a_{\sigma\tau, \nu}$ и $a_{\sigma\tau, \nu\rho}$. Далее предположим, что в молекулярных координатах ξ, η, ζ тензор приведен к главным осям, общим и для оптической и для статической поляризуемости.

Это предположение достаточно строго для области спектра, далекой от собственного поглощения. Получаем

$$\begin{aligned} \bar{A}_{xx} = \bar{A}_{yy} = a + F^2 \left\{ \frac{1}{30kT} \sum_{\sigma} \left(a_{\sigma}^{(0)} + \frac{k}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) a_{\sigma} + \right. \\ \left. + \frac{1}{15kT} \sum_{\sigma} a_{\sigma} \left(a_{\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) - \frac{1}{6kT} \sum_{\sigma} a_{\sigma} \left(a^{(0)} + \frac{p^{(0)2}}{3kT} \right) \right\} = \\ = a - \frac{F^2}{90kT} \left\{ (a_{\xi} - a_{\eta}) (a_{\xi}^{(0)} - a_{\eta}^{(0)}) + (a_{\eta} - a_{\zeta}) (a_{\eta}^{(0)} - a_{\zeta}^{(0)}) + \right. \\ \left. + (a_{\zeta} - a_{\xi}) (a_{\zeta}^{(0)} - a_{\xi}^{(0)}) + \frac{1}{kT} [(a_{\xi} - a_{\eta}) (p_{\xi}^{(0)2} - p_{\eta}^{(0)2}) + \right. \\ \left. + (a_{\eta} - a_{\zeta}) (p_{\eta}^{(0)2} - p_{\zeta}^{(0)2}) + (a_{\zeta} - a_{\xi}) (p_{\zeta}^{(0)2} - p_{\xi}^{(0)2}) \right\} \quad (7,17) \end{aligned}$$

¹ Это относится лишь к средам, обладающим полной изотропностью (газ или жидкость, состоящие из молекул, имеющих плоскость или центр симметрии).

$$\begin{aligned}
\bar{A}_{zz} &= a + F^2 \left\{ \frac{1}{10kT} \sum_{\sigma} a_{\sigma} \left(a_{\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) + \right. \\
&+ \frac{1}{30kT} \sum'_{\sigma} a_{\sigma} \left(a_{\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) - \frac{1}{6kT} \sum_{\sigma} a_{\sigma} \left(a_{\sigma}^{(0)} + \frac{p_{\sigma}^{(0)2}}{3kT} \right) \left. \right\} = \\
&= a + \frac{F^2}{45kT} \left\{ (a_{\xi} - a_{\eta}) (a_{\xi}^{(0)} - a_{\eta}^{(0)}) + \right. \\
&+ (a_{\eta} - a_{\tau}) (a_{\eta}^{(0)} - a_{\tau}^{(0)}) + (a_{\tau} - a_{\xi}) (a_{\tau}^{(0)} - a_{\xi}^{(0)}) + \\
&+ \frac{1}{kT} [(a_{\xi} - a_{\eta}) (p_{\xi}^{(0)2} - p_{\eta}^{(0)2}) + \\
&+ (a_{\eta} - a_{\tau}) (p_{\eta}^{(0)2} - p_{\tau}^{(0)2}) + (a_{\tau} - a_{\xi}) (p_{\tau}^{(0)2} - p_{\xi}^{(0)2}) \left. \right\}. \quad (7,17a)
\end{aligned}$$

Или

$$\bar{A}_{zz} = a + 2(A_1 + A_2); \quad \bar{A}_{xx} = \bar{A}_{yy} = a - (A_1 + A_2), \quad (7,18)$$

где

$$\begin{aligned}
A_1 &= \Theta_1 \frac{F^2}{2} = \frac{1}{45kT} \left\{ (a_{\xi} - a_{\eta}) (a_{\xi}^{(0)} - a_{\eta}^{(0)}) + \right. \\
&+ (a_{\eta} - a_{\tau}) (a_{\eta}^{(0)} - a_{\tau}^{(0)}) + (a_{\tau} - a_{\xi}) (a_{\tau}^{(0)} - a_{\xi}^{(0)}) \left. \right\} \frac{F^2}{2} \\
A_2 &= \Theta_2 \frac{F^2}{2} = \frac{1}{45k^2T^2} \left\{ (a_{\xi} - a_{\eta}) (p_{\xi}^{(0)2} - p_{\eta}^{(0)2}) + \right. \\
&+ (a_{\eta} - a_{\tau}) (p_{\eta}^{(0)2} - p_{\tau}^{(0)2}) + (a_{\tau} - a_{\xi}) (p_{\tau}^{(0)2} - p_{\xi}^{(0)2}) \left. \right\} \frac{F^2}{2}.
\end{aligned}$$

Член A_1 связан с анизотропией электростатической поляризуемости, член A_2 — с постоянным дипольным моментом молекулы. Оба члена обращаются в нуль для молекул, оптическая поляризуемость которых изотропна.

Рассмотрим теперь, как выражается лучепреломление. Будем исходить из уравнения Лорентц—Лоренца. В отсутствие поля

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1^{(0)} a. \quad (7,19)$$

Когда поле наложено, число молекул N_1 в единице объема в силу электрострикции (см. выше) отлично от $N_1^{(0)}$ и показат-

тели преломления для направлений колебаний вдоль и поперек поля — разные. Имеем

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} N_1 a_p = \frac{4\pi}{3} N_1 \bar{A}_{zz} \\ \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} &= \frac{4\pi}{3} N_1 a_s = \frac{4\pi}{3} N_1 \bar{A}_{xzx} \end{aligned} \right\} \quad (7,19a)$$

причем, согласно (7,4),

$$N_1 = N_1^{(0)} + \Delta N_1 = N_1^{(0)} \left(1 + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \epsilon}{\partial p} F^2 \right). \quad (7,20)$$

Для непосредственного нахождения n_p и n_s дифференцируем (7,19):

$$\frac{6n_0 \Delta n}{(n_0^2 + 3)^2} = \frac{4\pi}{3} (N_1^{(0)} \Delta a + a \Delta N_1).$$

Разделив полученное уравнение на (7,19), находим

$$\frac{\Delta n}{n_0} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0^2} \left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta N_1}{N_1^{(0)}} \right). \quad (7,21)$$

Значения Δn и Δa различны для направления, параллельного полю и перпендикулярного к нему. Имеем, подставляя (7,18) и (7,20),

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta_p n}{n_0} = \frac{n_p - n_0}{n_0} &= \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0^2} \left\{ \frac{1}{8\pi} \frac{\partial \epsilon}{\partial p} F^2 + 2 \frac{A_1 + A_2}{a} \right\} \\ \frac{\Delta_s n}{n_0} = \frac{n_s - n_0}{n_0} &= \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0^2} \left\{ \frac{1}{8\pi} \frac{\partial \epsilon}{\partial p} F^2 - \frac{A_1 + A_2}{a} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (7,22)$$

причем в выражениях A_1 и A_2 действующее внутреннее поле $F_{\text{эфф}}$ отлично от F . Отличие это для газа попрежнему может быть выражено лорентцовой постоянной внутреннего поля (ср. стр. 41).

$$F_{\text{эфф}} = \frac{\epsilon + 2}{3} F,$$

где ϵ — статическая диэлектрическая постоянная. На опыте мы наблюдаем n_p — n_s , следовательно, член, характеризующий

электрострикцию, сокращается, и это явление не играет никакой роли. Имеем (ср. (7,6)),

$$\frac{n_p - n_s}{n_0} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{2n_0^3} = \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{a} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{F^2}{2} = KF^2. \quad (7.23)$$

Таким образом, мы получили выражение для постоянной Керра

$$K = \frac{\pi}{27} \left(\frac{n_0^2 + 2}{n_0} \right)^2 (\epsilon + 2)^2 N_1 (\Theta_1 + \Theta_2) = K_1 + K_2 \quad (7.24)$$

и для разреженных газов

$$K = 3\pi N_1 (\Theta_1 + \Theta_2) = K_1 + K_2. \quad (7.25)$$

Введем теперь так называемую молекулярную постоянную Керра, представляющую разность молекулярных рефракций для света с направлением колебаний, параллельным полю и перпендикулярным к нему, отнесенную к 1 см пути света и к единичной напряженности внутреннего поля. Имеем в силу (7,18) и (7,19а)

$$\begin{aligned} K_{\kappa} F_{\text{эфф}}^2 &= K_{\kappa} F^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 = R_p - R_s = \frac{n_p - n_s}{n_0} \frac{6n_0^2}{(n_0^2 + 2)^2} \frac{M}{\rho} = \\ &= KF^2 \frac{6n_0^2}{(n_0^2 + 2)^2} \frac{M}{\rho}; \quad K_{\kappa} = \frac{R_p - R_s}{F^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2} = 2\pi N_A (\Theta_1 + \Theta_2). \quad (7.26) \end{aligned}$$

Молекулярная постоянная Керра по определению обладает аддитивностью в смесях (ср. стр. 53). Имеем для бинарной смеси, содержащей молярные доли c_1 и c_2 первого и второго вещества,

$$K_{\kappa} = c_1 K_{\kappa 1} + c_2 K_{\kappa 2}. \quad (7.27)$$

Явление Керра устанавливается практически мгновенно, во всяком случае значительно быстрее электрострикции. Это дает возможность разделить оба эффекта во времени и определить порознь $n_p - n_0$ и $n_s - n_0$, связанные только с явлением Керра. Обычная методика здесь неприменима, но можно воспользоваться достаточно быстрыми электрическими колебаниями, синхронизированными со вспышками света, и интерференционным методом измерения постоянной Керра, предло-

женным Л. И. Мандельштамом.¹ Тогда явление должно описываться уравнениями (7,22), не содержащими первых членов, связанных с электрострикцией. Разделив первое из таких уравнений на второе, находим

$$\frac{n_p - n_0}{n_s - n_0} = -2. \quad (7,28)$$

Соотношение существенно отличное от (7,8), вытекающего из теории Фойгта. Очевидно, что, не говоря уже об остальных фактах (температурная зависимость, порядок величины), прямое измерение отношения (7,28) может служить надежным критерием для выбора между теорией Фойгта и Ланжевена—Борна. Опыт хорошо подтверждает ориентационную теорию и, в частности, соотношение (7,28). Легко видеть, что оно может быть переписано в весьма простой форме:

$$\frac{n_p + 2n_s}{3} = n_0 \quad (7,28a)$$

или, так как для газов

$$\begin{aligned} n &\cong 1 + 2\pi N_1 a, \\ a_p + 2a_s &= 3a = b. \end{aligned} \quad (7,28b)$$

Таким образом, соотношение (7,26) демонстрирует неизменность среднего значения тензора поляризуемости; ориентация в поле меняет анизотропию усредненного тензора, но не его след.

§ 40. Квантовомеханическая теория явления Керра²

Квантовомеханическая теория дает обобщение и микроскопическое истолкование теориям Фойгта и Ланжевена—Борна. Представим себе систему, свойства которой вырождены по отношению к различным направлениям. Такой системой является газ в целом или отдельная изотропная частица, например атом. Двойное лучепреломление возникает вследствие того, что внешнее поле снимает

¹ Ср. Г. С. Ландсберг, *Оптика*, стр. 370 (1947).

² См. М. Вопп и Р. Жордан, *Elementare Quantenmechanik*, § 49. Р. Крониг, *Полосатые спектры и строение молекул*. ОНТИ Украины (1935), §§ 6, 19, 22.

вырождение. В электрическом поле происходит расщепление энергетических уровней системы — явление Штарка. Изменение энергии системы может зависеть от поля линейно (в случае атома водорода) или квадратично — в таких случаях говорят о линейном или квадратичном эффекте Штарка; эффекты более высоких порядков практически не наблюдаются. Каждая спектральная линия расщепляется на определенное число компонент. Если спектр системы, помещенной в поле, наблюдается под прямым углом к направлению поля (что соответствует условиям наблюдения явления Керра), часть компонент оказывается линейно поляризованной в направлении поля, а другая часть в перпендикулярном направлении. Поле, таким образом, разделяет перпендикулярные и параллельные составляющие и меняет их интенсивности. Тем самым, поляризуемости вдоль и поперек поля становятся разными. Ограничиваясь квадратичным эффектом Штарка, можно написать выражение для энергии системы в поле в виде

$$\mathcal{E}_m^{(r)} = \mathcal{E}_0^{(r)} + (A^{(r)} + B^{(r)}m^2) F^2 = \mathcal{E}_0^{(r)} + \mathcal{E}_m^{(r)'} F^2. \quad (7,29)$$

Здесь m — магнитное квантовое число, r — остальные квантовые числа.

Вычислим теперь поляризацию, создаваемую световой волной. Очевидно, что мы должны усреднять индуцированные электрические моменты по всем квантовым состояниям

$$\vec{p} = \sum_{r, m} N_m^{(r)} \vec{p}_m^{(r)}. \quad (7,30)$$

$N_m^{(r)}$ — число молекул в состоянии r , m может быть выражено при помощи статистики Больцмана

$$N_m^{(r)} = N \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}_m^{(r)}}{kT}}}{\sum_{r, m} e^{-\frac{\mathcal{E}_m^{(r)}}{kT}}} \quad (7,31)$$

и, вследствие разной поляризации спектральных линий, соответствующих переходам на те или иные компоненты расщепленного уровня, составляющие \vec{p} вдоль и поперек поля оказываются различными. Отсюда мы в конце концов приходим к выражению двойного лучепреломления, пропорционального F^2 — в силу квадратичной зависимости $\mathcal{E}_m^{(r)}$. Можно показать, что линейный эффект Штарка приводит к тому же результату. Таким образом, находится объяснение явлению Керра. Может показаться, что это объяснение учитывает только эффект, рассчитанный Фойгтом. Однако это не так. Дело в том, что указанные соображения применимы и к вращательным уровням

молекулу; эффект Штарка для этих уровней и означает ориентацию молекул. Окончательное выражение для постоянной Керра при сравнительно слабых полях и высоких T , согласно квантовомеханической теории, имеет вид

$$K = \left\{ C_0 + \frac{1}{kT} (C_1 + D_0) + \frac{1}{k^2 T^2} D_1 \right\} F^2. \quad (7,32)$$

Для C_0 и D_0 существенны изменения главного квантового числа n , от которого зависит положение электрона в атоме или в молекуле; от вращательного квантового числа зависят величины C_1 и D_1 , характеризующие, следовательно, ориентационный эффект. Таким образом, фойгтовский, температурно независимый член C_0 должен возникать для любой изотропной частицы, независимо от того, обладает она постоянным дипольным моментом или нет. Член $\frac{D_0}{kT}$ характеризует анизотропию распределения, связанную с анизотропной поляризуемостью молекулы, независимо от наличия дипольного момента. Это член Θ_1 классической ориентационной теории. Члену Θ_2 классической теории соответствует $\frac{D_1}{k^2 T^2}$. Наконец, член $\frac{C_1}{kT}$ выражает, по существу, комбинацию эффекта Фойгта с дипольной ориентацией частицы — соответствующее явление могло бы наблюдаться, если бы существовали молекулы или атомы оптически изотропные, но, одновременно, обладающие постоянным дипольным моментом. Такие случаи неизвестны. Можно показать, что члены C_0 и C_1 относительно весьма малы. В CS_2 C_0 в 600 раз меньше ориентационных членов. Эффект Фойгта, совершенно перекрываемый ориентационными явлениями, следует искать в атомарных газах. Согласно и классической и квантовомеханической теории, он должен быть особенно заметен вблизи линии поглощения. Его действительно удалось наблюдать в разреженных парах Na вблизи D -линии.¹

§ 41. Явление Керра в газах

Надежные эксперименты, произведенные над рядом газообразных веществ, целиком подтверждают изложенную теорию, а именно:

1. Порядок величины измеренных K оказывается в хорошем соответствии с ожидаемым.
2. Подтверждается температурная зависимость K как для дипольных, так и для бездипольных газов.
3. Подтверждается зависимость от напряженности поля и от длины волны.

¹ K. Ladenburg, Ann. der Phys. 78, 659 (1925).

Рассмотрим некоторые данные, характеризующие температурную зависимость постоянной Керра для газов (табл. 46).

Таблица 46

<i>T</i> абс.	$K \cdot 10^{15}$ при 760 мм	$K \cdot 10^{15}$ вычисл.
Сероуглерод CS_2 , $\rho^{(0)} = 0$		
329,7	21,6	(21,6)
379,7	15,5	15,9
Этил хлористый $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\rho^{(0)} = 2,03D$		
291	56,3	(56,3)
328,7	42,6	43,0
377	26,0	25,9
452,5	15,1	15,4
Метил бромистый CH_3Br $\rho^{(0)} = 1,79D$		
293	45,5	(45,5)
368	22,9	22,6

Мы видим, что в этих случаях совпадение измеренных постоянных Керра с рассчитанными на основании теории Ланжевена—Борна (значения, взятые в скобках, приняты за исходные) является исключительно хорошим. К столь же убедительным результатам приводит экспериментальная проверка зависимости K от λ , предписываемой теорией (ср. (7,6)), и проверка типичного соотношения (7,28). Приведем таблицу значений постоянных Керра для ряда газов (табл. 47).

Постоянная Керра в большинстве случаев положительна. Однако это ни в коей мере не является правилом: в нашей таблице отрицательными значениями K обладают двуокись серы, хлороформ, диметилловый, диэтиловый и диизопропиловый эфиры. Для объяснения этого рассмотрим выражения для K_1 и K_2

$$K_1 = 3\pi N_1 \Theta_1 = \frac{\pi N_1}{15kT} \left\{ (a_\xi - a_\eta) (a_\xi^{(0)} - a_\eta^{(0)}) + \right. \\ \left. + (a_\eta - a_\zeta) (a_\eta^{(0)} - a_\zeta^{(0)}) + (a_\zeta - a_\xi) (a_\zeta^{(0)} - a_\xi^{(0)}) \right\}$$

$$K_2 = 3\pi N_1 \Theta_2 = \frac{\pi N_1}{15k^2 T^2} \left\{ (a_\xi - a_\eta) (p_\xi^{(0)2} - p_\eta^{(0)2}) + \right. \\ \left. + (a_\eta - a_\zeta) (p_\eta^{(0)2} - p_\zeta^{(0)2}) + (a_\zeta - a_\xi) (p_\zeta^{(0)2} - p_\xi^{(0)2}) \right\}.$$

ТАБЛИЦА 47

Вещество	Формула	$p^{(0)} \cdot 10^{13}$	$T^{\circ}C$	$K \cdot 10^{15}$ 760 мм, 546 м μ	$K_1 \cdot 10^{15}$	$K_2 \cdot 10^{15}$
Водород	H ₂	0	34,6	0,045	0,045	0
Кислород	O ₂	0	0	0,45	0,45	0
Азот	N ₂	0	0	0,30	0,30	0
			22	0,14	0,14	0
Хлор	Cl ₂	0	24	2,3	2,3	0
Углекислота	CO ₂	0	17,5	1,5	1,5	0
Закись азота	N ₂ O	0,14	56,7	21,6	21,6	0
			26	3,08	2,68	0,4
Хлористый водород	HCl	1,03	18	5,75	0,44	5,31
Сероводород	H ₂ S	0,93	18	1,59	0,28	1,31
Аммиак	NH ₃	1,46	17,5	3,48	0,03	3,45
Цианистый водород	HCN	2,8	20	93,0	1,08	92
Двуокись серы	SO ₂	1,61	18	-9,4	1,7	-11,1
Метан	CH ₄	0	0	0,24	0	0
Этан	C ₂ H ₆	0	0	0,67	0,67	0
Пропан	C ₃ H ₈	0	0	0,85	0,85	0
н-пентан	C ₅ H ₁₂	0	127	1,42	1,42	0
н-гексан	C ₆ H ₁₄	0	127	2,33	2,33	0
н-гептан	C ₇ H ₁₆	0	127	3,1	3,1	0
н-октан	C ₈ H ₁₈	0	127	3,9	3,9	0
н-додекан	C ₁₂ H ₂₆	0	127	9,76	9,76	0
Этилен	C ₂ H ₄	0	0	1,06	1,06	0
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	0	127	0,65	0,65	0
Диметилэфир	(CH ₃) ₂ O	1,30	18	-5,0	0,9	-5,9
Диэтилэфир	(C ₂ H ₅) ₂ O	1,14	62,7	-3,9	3,7	-7,6
Хлористый метил	CH ₃ Cl	1,89	18	36,5	0,8	35,7
Хлористый этил	C ₂ H ₅ Cl	2,03	18	55,2	1,63	53,6
Бромистый метил	CH ₃ Br	1,79	18	45,5	1,2	44,3
Хлороформ	CHCl ₃	0,95	89,5	-7,7	1,1	-8,8
Четыреххлори- стый углерод	CCl ₄	0	99,4	$\pm 0,2$	0,2	0

Продолжение табл. 47

Вещество	Формула	$p^{(0)} \cdot 10^{18}$	$T^\circ C$	$K_1 \cdot 10^{15}$ 670 м.м., 546 м.м.	$K_1 \cdot 10^{15}$	$K_2 \cdot 10^{15}$
Дихлорэтан . .	$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	1,40	108,5	4,7	2,8	1,9
Ацетон	$(CH_3)_2CO$	2,72	83,1	32,1	1,0	31,1
Диэтилкетон . .	$(C_2H_5)_2CO$	2,72	134,7	5,2	3,2	2,0
Бензол	C_6H_6	0	113,6	5,56	5,56	0
Толуол	$C_6H_5CH_3$	0,34	137,7	9,0	7,6	1,4
п-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	0	179	7,9	7,9	0
м-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	0,34	177	9,2	8,6	0,6
о-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	0,44	185,5	10,7	8,3	2,4
Хлорбензол . .	C_6H_5Cl	1,55	153,7	37,2	7,5	29,7
Нитробензол . .	$C_6H_5NO_2$	3,95	235,5	146	7	139
Пиридин	C_5H_5N	2,23	146,3	25,7	4,1	21,6
п-дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	0	213	12,6	12,6	0
м-дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	1,48	207,5	18,1		
о-дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	2,27	213,5	56,0		
Диизопропилкетон (CH_3) ₂ CHCOCH(CH_3) ₂		2,72	179	-15,3	(3,1)	-18,4

В области, далекой от собственного поглощения, последовательность значений a_ξ , a_η , a_ζ и $a_\xi^{(0)}$, $a_\eta^{(0)}$, $a_\zeta^{(0)}$ одинакова. Тем самым, анизотропный член K_1 должен быть существенно положительным.

Отрицательным может быть только дипольный член K_2 в случае несовпадения последовательности значений $p_\xi^{(0)}$, $p_\eta^{(0)}$, $p_\zeta^{(0)}$ с a_ξ , a_η , a_ζ .

Можно существенно упростить выражение для K_1 , установив соотношение между статическими и оптическими поляризуемостями, приближенно справедливое в области, далекой от собственного поглощения вещества:

$$\frac{a_\xi^{(0)}}{a_\xi} = \frac{a_\eta^{(0)}}{a_\eta} = \frac{a_\zeta^{(0)}}{a_\zeta} = \frac{n_\infty^3 - 1}{n^2 - 1} \approx \frac{n_\infty - 1}{n - 1}. \quad (7,33)$$

Ошибка, к которой приводит это соотношение, зависит от инфракрасной доли в дисперсионной формуле и обычно не превышает нескольких процентов. Для бездипольных веществ экстраполированное значение n_{∞}^2 можно приравнять ϵ .

Таким образом,

$$K_1 = \frac{\pi N_1}{15kT} \frac{n_{\infty} - 1}{n - 1} \left\{ (a_{\xi} - a_{\eta})^2 + (a_{\eta} - a_z)^2 + (a_z - a_{\xi})^2 \right\}. \quad (7,34)$$

Или, в силу (5,61),

$$K_1 = \frac{2\pi N_1}{15kT} \frac{n_{\infty} - 1}{n - 1} g^2. \quad (7,34a)$$

Как мы знаем (ср. стр. 225), анизотропия оптической поляризуемости g может быть выражена через степень деполяризации релеевского расстояния Δ и рефракцию газа:

$$g^2 = 5b^2 \frac{\Delta}{6 - 7\Delta} = \frac{45}{4\pi^2 N_1^2} (n - 1)^2 \frac{\Delta}{6 - 7\Delta},$$

откуда

$$K_1 = \frac{3}{2kT} \frac{(n_{\infty} - 1)(n - 1)}{\pi N_1} \frac{\Delta}{6 - 7\Delta}. \quad (7,34b)$$

Для бездипольных молекул $K_1 = K$ и постоянная Керра может быть, таким образом, вычислена из степени деполяризации релеевского рассеяния. Результаты таких расчетов в общем хорошо подтверждают изложенную теорию. Имеющиеся небольшие расхождения определяются трудностью получения экспериментальных данных по Δ и приближенностью соотношения (7,33). Приводим таблицу (табл. 48).

Для молекул с заметным дипольным моментом K_2 обычно значительно больше K_1 . Очевидно, что K_2 может быть непосредственно вычислено из Δ , n и $p^{(0)}$ только в случае простейшей аксиальной симметрии эллипсоида поляризуемости, когда $a_{\xi} = a_{\eta} \neq a_z$. При этом имеем

$$K_1 = \frac{2\pi N_1}{15kT} \frac{n_{\infty} - 1}{n - 1} (a_{\xi} - a_z)^2 = \frac{2\pi N_1}{15kT} \frac{r_{\infty} - 1}{n - 1} g^2,$$

$$K_2 = \frac{\pi N_1}{15k^2 T^2} (a_{\xi} - a_z) \{ p_{\xi}^{(0)2} + p_{\eta}^{(0)2} - 2p_z^{(0)2} \}. \quad (7,35)$$

ТАБЛИЦА 48

Вещество	100 Å наблюд.		$K \cdot 10^{16}$ при 760 мм Нг		Т° С
	от	до	вычисл. от	до наблюд.	
H ₂	0,9—3,6		0,013—0,051	0,045	34,6
N ₂	3,5—3,75		0,296—0,318	0,32	0
O ₂	6,5		0,412	0,45	0
Cl ₂	4,2—4,1		1,9—2	2,3	24
CO ₂	7,2—9,8		1,2—1,6	1,42	18
CS ₂	11,1—14,3		15,1—20,2	21,0	56,7
C ₂ H ₄	2,9		1,02	1,06	0
C ₂ H ₂	4,5—(12)		1,2—(3,4)	1,85	25
C ₃ H ₁₈	1,7		4,8	3,9	127
C ₆ H ₁₂	(0,8)		(1,1)	0,65	127
C ₆ H ₆	4,2		5,95	5,56	105
CCl ₄	(0,5)		0,67	0,2	99,4

В молекулах с аксиальной симметрией дипольный момент направлен вдоль выделенной оси симметрии ζ . Следовательно, $p_{\xi} = p_{\eta} = 0$ и окончательно

$$K_2 = \frac{2\pi N_1}{15k^2 T^2} (a_{\zeta} - a_{\xi}) p_{\zeta}^{(0)2} = \frac{2\pi N_1}{15k^2 T^2} g p^{(0)2} = \\ = \frac{n-1}{10k^2 T^2} \sqrt{\frac{5\Delta}{6-7\Delta}} p^{(0)2}. \quad (7,35a)$$

Знак K_2 зависит от знака $g = a_{\zeta} - a_{\xi}$.

Приведем примеры вычислений для молекул с аксиальной симметрией HCl, CH₃Cl, CHCl₃ (табл. 49). В первых двух случаях направление дипольного момента совпадает с осью наибольшей поляризуемости, в CHCl₃ дипольный момент, совпадающий по направлению с осью симметрии, перпендикулярен к оси наибольшей поляризуемости.

Т а б л и ц а 49

Вещество	Симметрия	$p^{(0)} \cdot 10^{18}$	$K_1 \cdot 10^{15}$ вычисл. из Δ и n	$K_2 \cdot 10^{15}$ вычисл. из Δ , $p^{(0)}$ и n	$K \cdot 10^{15}$ вычисл.	$K \cdot 10^{15}$ набл.	τ С
HCl	$C_{\infty v}$	1,03	0,16	4,9	5,06	5,75	24
CH_2Cl	C_{2v}	1,89	0,83	38,9	39,7	35,6	18
CHCl_3	C_{3v}	0,95	1,65	-9,55	-7,9	-7,5	89,5

Если молекула плоская и дипольный момент лежит в плоскости ξ , ζ и образует угол φ с осью ζ , имеем

$$p_{\xi}^{(0)} = p^{(0)} \sin \varphi, \quad p_{\eta}^{(0)} = 0, \quad p_{\zeta}^{(0)} = p^{(0)} \cos \varphi$$

и

$$K_2 = \frac{\pi N_1}{15k^2 T^2} p^{(0)2} [3 \cos^2 \varphi (a_{\zeta} - a_{\xi}) + 2a_{\xi} - a_{\eta} - a_{\zeta}]. \quad (7,36)$$

И если $\varphi = 0$

$$K_2 = \frac{\pi N_1}{15k^2 T^2} p^{(0)2} (2a_{\zeta} - a_{\eta} - a_{\xi}). \quad (7,36a)$$

§ 42. Определение главных значений тензора поляризуемости молекулы

В главе 5 мы рассмотрели, каким образом при помощи измерения степени деполяризации релеевского рассеяния и показателя преломления газа определяются главные значения a_{ζ} и $a_{\xi} = a_{\eta}$ для аксиально-симметричных молекул. Явление Керра в газах (а также в разбавленных растворах) может, в этом случае, быть применено для контроля и уточнения полученных данных. Имеем для бездипольных молекул с аксиальной симметрией

$$(a_{\zeta} - a_{\xi})^2 = \frac{15kT}{2\pi N_1} \frac{n-1}{n_{\infty}-1} K, \quad (7,37)$$

$$a_{\zeta} + 2a_{\xi} = \frac{3}{2\pi N_1} (n-1).$$

Знак $a_\tau - a_\xi$ остается и в этом случае неопределенным. Очевидно, что в силу (7,34) мы одновременно можем установить главные значения электростатических поляризуемостей.

Если аксиально-симметричная молекула обладает дипольным моментом, то для определения a_τ , $a_\xi = a_\eta$ из постоянной Керра и n необходимо знать численное значение $p^{(0)}$. Наибольший интерес явление Керра представляет в тех случаях, когда молекулы лишены аксиальной симметрии и центра симметрии, т. е. обладают дипольным моментом. Если известно расположение вектора $\vec{p}^{(0)}$ по отношению к главным осям поляризуемости (например случаи (7,36) и (7,36а)), то, сопоставляя значения K , Δ , n и $p^{(0)}$, можно определить все три различные главные поляризуемости a_ξ , a_η , a_τ . Так, если K_2 выражается уравнением (7,36а), имеем

$$a_\xi + a_\eta + a_\tau = 3a = \frac{3}{2\pi N_1} (n-1) = A \quad (\text{рефракция})$$

$$2a_\tau - a_\xi - a_\eta = \frac{15k^2 T^2 K_2}{\pi N_1} \frac{1}{p^{(0)2}} = B \quad (\text{явление Керра}) \quad (7,38)$$

$$(a_\xi - a_\eta)^2 + (a_\eta - a_\tau)^2 + (a_\tau - a_\xi)^2 = \frac{90\Delta}{6-7\Delta} \left(\frac{n-1}{2\pi N_1} \right)^2 = C$$

(деполяризация рассеянного света),

откуда находим

$$\left. \begin{aligned} a_\tau &= \frac{A+B}{3} \\ a_\xi &= \frac{A}{3} - \frac{B}{6} \pm \frac{1}{6} \sqrt{6C - 3B^2} \\ a_\eta &= \frac{A}{3} - \frac{B}{6} \mp \frac{1}{6} \sqrt{6C - 3B^2} \end{aligned} \right\} \quad (7,39)$$

Стюарт определил таким образом эллипсоиды поляризуемости для ряда молекул. Очевидно, что величины a_ξ , a_η определяются неоднозначно; необходимы дополнительные предположения, вытекающие из свойств симметрии молекул или исходящие из независимых теоретических соображений (см. ниже).

Рассмотрим, следуя за Стюартом, данные, полученные для нескольких веществ, представляющих существенный интерес.

Начнем с аксиально-симметричных молекул. Поляризуемости всюду приводятся в 10^{-26} с.м.³.

Бензол. Симметрия D_{6h} . Определение главных поляризуемостей по формулам (7,39) дает два возможных решения (ср. рис. 96)

$$\text{I. } a_{\xi} = 123,1, \quad a_{\eta} = 123,1, \quad a_{\zeta} = 63,5,$$

$$\text{II. } a_{\xi} = 83,3, \quad a_{\eta} = 83,3, \quad a_{\zeta} = 142,9.$$

$$\text{В обоих случаях } a = \frac{1}{3}(a_{\xi} + a_{\eta} + a_{\zeta}) = 103,2.$$

Таким образом, остается неясным, вдоль какого направления поляризуемость наибольшая — вдоль направления, лежащего в плоскости молекулы или в перпендикулярном к нему. Выбор решения удастся сделать в результате сопоставления с данными, относящимися к пиридину. Пиридин, C_5H_5N , весьма сходен с бензолом, характеризуется близким значением Δ , но имеет дипольный момент, направленный, согласно

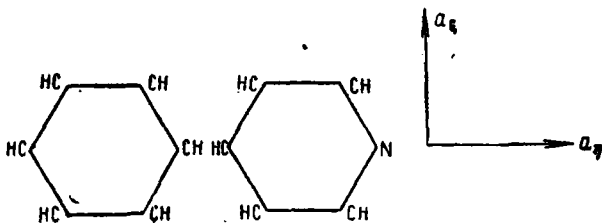


Рис 96. Молекулы бензола и пиридина.

рис. 96, вдоль оси η . Малое изменение молекулы при замене CH на изоэлектронный этой группе атом азота заставляет нас предполагать, что и в пиридине значения a_{ξ} и a_{η} должны оставаться близкими друг к другу. Расчет по уравнениям (7,39) дает для случая C_5H_5N два решения

$$\text{I. } a_{\xi} = 118,8, \quad a_{\eta} = 108,4, \quad a_{\zeta} = 57,8,$$

$$\text{II. } a_{\xi} = 57,8, \quad a_{\eta} = 108,4, \quad a_{\zeta} = 118,8.$$

Из этих решений мы, на основании вышеуказанных представлений, выбираем первое. Исходя из сходства бензола с пиридином, мы и для бензола выбираем решение I.

Насыщенные углеводороды. Структура парафинов представляет выдающийся интерес как для их непосредственного изучения, так и для понимания ряда свойств линейных полимеров. Определение всех трех значений поляризуемости здесь невозможно — парафины лишены дипольного момента. Однако уже значение оптической анизотропии весьма показательно для строения этих веществ. Характерно, что разветвленные изопарафины обладают меньшей постоянной Керра и, следовательно, меньшей анизотропией, чем парафины нормального строения. В свою очередь, по мере удлинения нормальной цепочки, постоянная Керра быстро возрастает — рост этот примерно линеен для первых 12 членов ряда. Однако относительная анизотропия при этом мало изменяется, оставаясь практически постоянной во всем ряду, начиная с *n*-бутана. Иллюстрируем изложенные соотношения таблицей (табл. 50).

Таблица 50

Соединение	$K \cdot 10^{15}$ пересчитано на 400°K	$\delta \cdot 10^3$
C_2H_6	0,2—0,3	15—22
<i>n</i> - C_3H_8	0,4	15
<i>n</i> - C_4H_{10}	1,42	21,4
<i>n</i> - C_5H_{12}	2,3	25
<i>n</i> - C_6H_{14}	3,1	25
<i>n</i> - C_7H_{16}	3,9	24,6
<i>n</i> - C_8H_{18}	5,4	22,4
<i>n</i> - $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	10,9	28
3-метилгептан	3,2	20,2
2, 2, 4-триметилпентан	2,3	14,5
Циклогексан	0,65	8

Стюарт¹ утверждает, что при низких температурах парафиновая цепочка должна сворачиваться в спираль под действием дисперсионных сил притяжения. Это утверждение

¹ H. Stuart, цит. соч., стр. 93.

совершенно ошибочно и находится в противоречии со всеми известными нам свойствами веществ, способных давать поворотные изомеры, к которым относятся и парафины. В действительности, конфигурация поворотных изомеров определяется силами отталкивания, а не силами притяжения.

Вопреки Стюарту, считаемому, что в газе молекулы парафина находятся во всевозможных конфигурациях, возникающих в результате внутренних поворотов, есть все основания утверждать, что подавляющая часть молекул находится в одной единственной плоской транс-конфигурации (рис. 97).¹

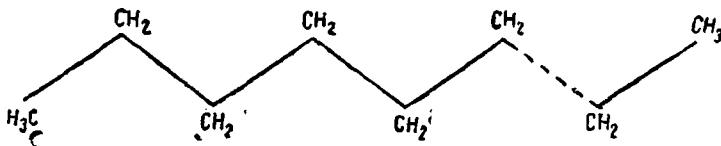


Рис. 97. Молекула n-парафина.

При достаточно низкой температуре все молекулы парафина обладают этой конфигурацией, как наиболее выгодной энергетически. В свете этих представлений становится понятен ход значений K и δ^2 . Детальное исследование температурной зависимости постоянной Керра для парафинов является весьма актуальной задачей, так как оно может существенно помочь решению проблемы поворотной изомерии и внутреннего вращения (см. ниже, гл. 8, § 48).

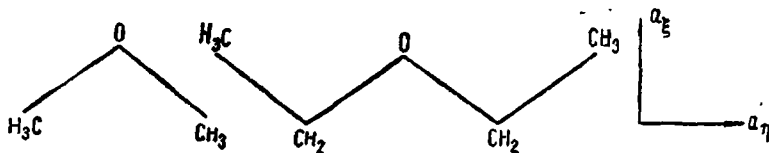


Рис. 98. Молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Алифатические эфиры. Эти дипольные вещества характеризуются отрицательным значением постоянной Керра. Расчет по формулам (7,39) дает три различных значения a_x , a_y , a_z (ср. рис. 98).

¹ М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов. Колебания молекул, т. 2, гл. 28.

Однозначно устанавливается нелинейная структура этих веществ, что, впрочем, достаточно очевидно и на основании других данных.

Имеем для $(\text{CH}_8)_2\text{O}$

$$a_{\xi} = 48,6 \quad a_{\eta} = 63,0 \quad a_{\zeta} = 43,1$$

и для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

$$a_{\xi} = 78,7 \quad a_{\eta} = 112,6 \quad a_{\zeta} = 70,7.$$

Отрицательное значение K объясняется тем, что дипольный момент, направленный по оси ξ , перпендикулярен к направлению η наибольшей поляризуемости.

Так же, как и в случае парафинов, детальное изучение температурного хода K может способствовать решению проблемы внутреннего вращения, возможного в алифатических эфирах, начиная с диэтилового. Здесь также наиболее вероятной и устойчивой конфигурацией следует считать плоскую транс-конфигурацию, изображенную для диэтилового эфира на рис. 98.

Тетраэдрические молекулы CH_4 , CCl_4 , SnCl_4 . Значение постоянной Керра в этих случаях должно быть, согласно ориентационной теории, равно нулю, так как эллипсоид оптической поляризуемости изотропен. Опыт дает весьма малые K и малые Δ , незначительно превышающие ошибку опыта. Это расхождение с теорией может быть объяснено деформацией электронной оболочки антисимметричными колебаниями, а также эффектом Фойгта. Детальные исследования с повышенной точностью измерений представляют в этих случаях принципиальный интерес.

В заключение приведем таблицу, в которой сопоставлены главные значения поляризуемости для ряда молекул (табл. 51).

Мы заимствовали эту таблицу из монографии Стюарта, дополнив ее данными по дипольным моментам и свойствам симметрии молекул. Ось ζ всегда направлена вдоль главной оси симметрии молекулы (для молекул с аксиальной симметрией).

ТАБЛИЦА 51

Вещество	Группа симметрии	$p^{(0)} \cdot 10^{18}$	$3a \cdot 10^{26}$	$a_r \cdot 10^{26}$	$a_t \cdot 10^{26}$	$a_n \cdot 10^{26}$	Примечание
Cl ₂	$D_{\infty h}$	0	138,4	66,0	36,2	36,2	
CO ₂	$D_{\infty h}$	0	79,5	40,1— —41,0	19,7— —19,3	19,7— —19,3	
CS ₂	$D_{\infty h}$	0	262,5	151,4	55,4	55,4	
C ₂ H ₂	$D_{\infty h}$	0	99,9	51,2	24,3	24,3	
N ₂ O	$C_{\infty v}$	0,14	89,8	53,2	18,3	18,3	
(CN) ₂	$D_{\infty h}$	0	150,4	77,6	36,4	36,4	
CH ₄	T_d	0	78,3	26,1	26,1	26,1	Определено из рефракции
CCl ₄	T_d	0	315	105	105	105	То же
SnCl ₄	T_d	0	413	137,7	137,7	137,7	"
HCl	$C_{\infty v}$	1,03	79	31,3	23,9	23,9	
HBr	$C_{\infty v}$	0,79	108	42,2	33,1	33,1	
HJ	$C_{\infty v}$	0,38	162,0	65,2	48,4	48,4	
HCN	$C_{\infty v}$	2,8	77,6	39,2	19,2	19,2	
H ₂ S	C_{2v}	0,93	113,5	39,3	42,1	32,1	$a_n \perp$ плоскости молекулы
SO ₂	C_{2v}	1,61	111,7	34,9	54,9	27,2	То же
NH ₃	C_{3v}	1,46	67,8	24,2	21,8	21,8	
CH ₃ Cl	C_{3v}	1,89	137	54,2	41,4	41,4	
CHCl ₃	C_{3v}	1,05	247	66,8	90,1	90,1	
CH ₃ Br	C_{3v}	1,79	166,5	68,5	49	49	
C ₂ H ₅ ONO	C_s	3,2	210	80—85	50—55	75—70	Осей симметрии нет
CH ₃ OH	C_s	1,67	97	40	25,6	31,4	$p^{(0)} \perp OC$ $\times (a_r p^{(0)}) = 70^\circ$
CH ₃ OCH ₃	C_{2v}	1,30	154,7	48,6	63,0	43,1	$a_n \perp COC$
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	C_{2v}	1,14	262	78,7	112,6	70,7	То же

Продолжение табл. 51

Вещество	Группа симметрии	$\rho^{(0)} \cdot 10^{18}$	$3a \cdot 10^{25}$	$a_z \cdot 10^{25}$	$a_{\xi} \cdot 10^{25}$	$a_{\eta} \cdot 10^{25}$	Примечание
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	C_{2v}	2,72	190	70,8	71,0	48,2	$a_{\eta} \perp \text{COC}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	C_{2v}	2,72	298	100,1	126,4	71,5	То же
C_6H_6	D_{6h}	0	309,6	63,5	123,1	123,1	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	C_{2v}	0,34	367,8	156,4	136,6	74,8	Ось $\zeta = C_2$, вдоль которой направл. $\rho^{(0)} \perp$ оси симметрии C_6 бензольного кольца; $a_{\eta} \perp$ к плоскости молекулы
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	D_{2h}	0	426	(182)	(156)	(82)	$a_{\eta} \perp$ к плоскости молекулы
$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	C_{2v}	0,34	425,4	161,6	178,3	85,5	$a_{\eta} \perp$ к плоскости молекулы
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	C_{2v}	0,44	423	(179,6)	(161,3)	(83)	То же
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	C_{2v}	1,51	367,5	159,3	132,4	78,5	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	C_{2v}	3,92	387,6	177,6	132,5	77,5	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	C_{2v}	2,2	285	108,4	118,8	57,8	

§ 43. Явление Керра в жидкостях

Наблюдать явление Керра в жидкостях несравненно легче, чем в газах, так как порядок величины K в 10^8 больше в случае жидкости, чем в случае газа. Однако, соотношения здесь несравненно более сложны и простые положения газовой ориентационной теории оказываются неприменимыми для жидкостей.

Рассмотрим прежде всего некоторые экспериментальные данные, относящиеся к жидкостям.

Распространяя на жидкости ориентационную теорию, мы, исходя из (7,24), приходим к формуле

$$K_{ж} = K_{газ} \cdot 277 \frac{\rho}{M} \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right)^2 (\varepsilon + 2)^2. \quad (7,40)$$

Однако, как показывает табл. 52, формула (7,40) дает, в лучшем случае, порядок величины K (табл. 52).

ТАБЛИЦА 52

Вещество	T°K	K 10 ¹² λ 546 мμ		$\frac{K_{набл.}}{K_{вычисл.}}$
		наблюд.	вычисл.	
O ₂	90,15	10,1	13,6	0,74
N ₂	71,4	4,02	10,3	0,39
CS ₂	293	12,1	23,7	0,51
n-C ₇ H ₁₆	293	0,299	1,46	0,204
n-C ₈ H ₁₈	293	0,34	1,67	0,204
n-C ₁₀ H ₂₂	293	0,4	2,23	0,203
n-C ₁₂ H ₂₆	293	0,522	2,92	0,179
C ₆ H ₁₂	293	0,227	0,457	0,496
C ₆ H ₆	293	1,46	4,62	0,317
o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	293	5,48	12,0	0,457
(C ₂ H ₅) ₂ O	293	- 2,66	- 6,35	0,418
CHCl ₃	293	-11,6	-23	0,502
C ₆ H ₅ Cl	293	40,7	390	0,104
C ₆ H ₅ NO ₂	293	1410	25800	0,0547

Примечательно хорошее постоянство $K_{набл.} : K_{вычисл.}$ в ряду n-парафинов. Во всех случаях наблюдаемая постоянная Керра жидкости оказывается значительно меньше вычисленной. Температурная зависимость постоянной Керра в жидкости также заметно отличается от ожидаемой, согласно ориентационной теории (табл. 53).

С другой стороны, по мере повышения температуры жидкости и приближения ее к критической, расхождения между измеренными значениями K и значениями, вычисленными на основании газовой теории, уменьшаются (ср. также факты, относящиеся к степени деполаризации релеевского рассеяния, стр. 235).

ТАБЛИЦА 53

Вещество	$\rho^{(0)} \cdot 10^{19}$	$^{\circ}\text{C}$	$B \cdot 10^9$ набл.	$B \cdot 10^9$ вычисл.	Отклонение, %
Декалин $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	0	20	22,0	(22,0)	—
		50	19,7	18,9	4
		80	17,8	16,4	9
		120	15,8	13,7	15
		170	14,1	11,0	27
Этилэфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,14	-78,5	-242,5	(-242,5)	—
		-60,5	-169	-161	5
		-30,9	-120,5	-102,5	17
		-21,7	-96,7	-72,5	33
		0	-76,3	-50,0	53
		18	-62,5	-37,7	66

Мы видели (гл. 5), каким образом вычисляется степень деполяризации релеевского рассеяния в жидкости при учете независимости ориентаций молекул. Мы получали формулу (5,91а)

$$\Delta_{\text{ж}} = \frac{6g^2}{57b^2 + 7g^2}.$$

Если сохранить в силе для явления Керра это предположение, то можно попрежнему связать постоянную Керра со значением $\Delta_{\text{ж}}$ для жидкости. Мы приходим к выражению

$$B = \frac{3}{8} \times \frac{(n^2 - 1)(\epsilon - 1)}{\pi n \lambda} \frac{\Delta_{\text{ж}}}{6 - 7\Delta_{\text{ж}}} \frac{(n^2 + 2)(\epsilon + 2)}{9}, \quad (7,41)$$

где x — сжимаемость. Расчет B по этой формуле дает правильный порядок величины, но получающиеся расхождения все же значительны (табл. 54).

Однако, как мы знаем, представление о независимости ориентаций молекул в жидкости не соответствует фактам. Близость опытных значений B для жидкостей к вычисленным по формуле (7,41) до известной степени определяется тем, что и при вычислении $\Delta_{\text{ж}}$ жидкости и при вычислении постоянной Керра мы допускаем здесь сходные ошибки.

ТАБЛИЦА 54

Вещество	$\rho^{(0)} \cdot 10^{23}$	100·Δ	$\alpha \cdot 10^{12}$	$B \cdot 10^6$ набл.	$B \cdot 10^6$ вычисл.	$\frac{B_{\text{набл.}}}{B_{\text{вычисл.}}}$
CS ₂	0	64	92,7	322,6	320	1,01
n-C ₇ H ₁₆	0	10,6	132	7,06	5,60	1,226
n-C ₈ H ₁₈	0	11,6	120	8,1	5,98	1,35
n-C ₁₂ H ₂₆	0	19,1	90,5	12,5	9,52	1,31
C ₆ H ₁₂	0	6,3	111,2	5,52	3,42	1,65
C ₆ H ₆	0	43,2	95	39,9	58,6	0,68
p-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0	59	80	75	103,8	0,72
m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,34	56	80	142,7	193	0,74
o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,44	56,5	80	229	236	0,97
C ₆ H ₅ CH ₃	0,34	47,2	91,5	139	151	0,92
β-C ₁₀ H ₇ CH ₃	0,34	70,3	(90)	855	983	0,87

Теория явления Керра в жидкостях, предложенная Раманом и Кришнаном,¹ дает результаты, в принципе совпадающие с только что изложенными. Эти авторы учитывают особенности жидкого состояния только в том отношении, что считают поляризационное поле, окружающее анизотропную молекулу в жидкости, анизотропным, т. е. вместо сферы Лорентца вводят эллипсоид. Такой подход к задаче принципиально недостаточен и не дает хороших количественных результатов.

Стюарт² также учитывает отклонение постоянной внутреннего поля в жидкости от $\frac{\epsilon+2}{3}$ и взаимную ориентацию молекул, сводящуюся к действию локального поля Дебая. Стюарт считает, что анизотропные молекулы стремятся установиться в жидкости параллельно друг другу вдоль оси наибольшей поляризуемости. В подтверждение этого приводятся модельные опыты Стюарта и Рехаага,³ не имеющие, по существу, никакого отношения к проблеме, так как они проведены над моделями, не способными к взаимному притяжению и отталкиванию. Стюарт полагает, что группа параллельно ориентированных молекул в жидкости поворачивается в электростатическом поле, как целое, и с этим связано кажущееся умень-

¹ V. Raman a. K. Krishnan. Proc. Roy. Soc. A. 117, 589 (1928).

² H. Stuart, цит. соч., § 71.

³ Rehaag u. Stuart. Phys. Zs. 38, 1027 (1937).

шение анизотропии, приходящейся на отдельную молекулу. В действительности такой процесс должен был бы привести не к уменьшению, а к возрастанию K по сравнению с ожидаемым на основании газовой теории. Наконец, Мюллер¹ в своей теории электрооптических свойств жидкостей исходит, в сущности, из тех же предположений, считая, что анизотропия эффективного поля связана с анизотропией квазикристаллической решетки, так называемой субтаксической группы молекул, и несвобода вращения анизотропной молекулы определяется локальным внутренним полем Дебая, изотропно распределенным по объему жидкости. А. И. Ансельм² в своей работе дал наиболее убедительную теорию явления Керра и деполаризации рассеянного света, а также критику всех цитированных выше работ. А. И. Ансельм показал, что теория Дебая не может привести в этих случаях к разумным результатам и, строго говоря, неприменима к жидкостям, так как внутреннее поле у Дебая считается для каждой молекулы независимым. Сошлемся также на убедительную критику теории Дебая, данную Я. И. Френкелем и А. И. Губановым.³

Работа Ансельма, так же как и другие, упомянутые нами, ограничивается рассмотрением более простого случая жидкостей, состоящих из бездипольных, анизотропных молекул. В главе 5 мы уже изложили часть работы Ансельма, посвященную теории деполаризации релеевского рассеяния в жидкостях. Здесь мы изложим теорию явления Керра.

Как мы уже указывали, теория Ансельма исходит из наличия корреляции ориентаций молекул, характеризуемой некоторой функцией G . Учет этой функции в статистическом методе Гиббса, примененном Ансельмом, требует знания потенциальной энергии молекулы U . U состоит из энергии молекулы в отсутствие внешнего поля, т. е. из энергии межмолекулярного (дисперсионного) взаимодействия и энергии молекулы в эффективном поле \vec{F}_e . Ансельм, таким образом, считает U аддитивной величиной, чем вносится незначительная ошибка. Первый член U должен проявиться в анизотропии эффективного поля — единственном факторе, который учитывался в теории Рамана и Кришнана. Вопреки другим авторам, Ансельм считает анизотропию эффективного поля малой и пренебрегает ею.

В пользу этого предположения свидетельствует широкая применимость к жидкостям закона Лорентц — Лоренца (ср. стр. 52), который должен был бы быть модифицирован, если бы анизотропия эффективного поля была значительной.

Таким образом, практически в выражении U фигурирует только второй член, характеризующий поляризацию эффектив-

¹ H. Müller. Phys. Rev. 50, 547 (1936).

² А. И. Ансельм. ЖЭТФ 17, 489 (1947).

³ Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. АН (1945); Я. И. Френкель и А. И. Губанов. Успехи физич. наук. 24, 69 (1940).

ным полем \vec{F}_e . Это последнее учитывается согласно теории Онзагера¹

$$\vec{F}_e = \vec{G} + \vec{R}, \quad (7,42)$$

где \vec{G} — поле в шаровой полости, окружающей рассматриваемую молекулу, если бы она была удалена из этой полости; \vec{R} — реактивное поле, обусловленное поляризацией среды при внесении дипольного момента рассматриваемой молекулы в центр полости. Обозначив внешнее поле \vec{F} , имеем

$$\vec{G} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{F} \quad (7,43)$$

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)r_0^3} \vec{p}, \quad (7,44)$$

где \vec{p} — дипольный момент молекулы (постоянный или индуцированный), r_0 — радиус полости молекулярных размеров с диэлектрической постоянной ϵ

$$r_0^3 = \frac{3}{4\pi N_1}.$$

Как известно, теория Онзагера не учитывает ориентирующего взаимодействия молекул и применима лишь в том случае, когда энергия электростатического ориентационного взаимодействия меньше kT .² Теория Онзагера дает хорошие результаты для бездипольных неассоциированных жидкостей. В теории Ансельма ориентирующее взаимодействие молекул учтено посредством функции G .

Для случая аксиально-симметричных молекул имеем

$$a_{\xi}^{(0)} = a_1^{(0)}; \quad a_{\xi}^{(0)} = a_{\eta}^{(0)} = a_2^{(0)}.$$

Электростатическое поле попрежнему направлено вдоль оси z , свет распространяется вдоль оси y . Ориентирующее действие оказывает только поле полости (7,43).

Энергия молекулы в этом поле

$$U = -\frac{1}{2} (\vec{p}' \vec{G}), \quad (7,45)$$

где \vec{p}' дипольный момент, индуцированный в анизотропной молекуле электростатическим полем. Как показали Френкель и Губанов,

¹ R. Onsager. Journ. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936); Я. И. Френкель, цит. соч.; Г. И. Сканаваи, Физика диэлектриков, Гостехиздат (1949), § 9.

² Я. И. Френкель; Я. И. Френкель и А. И. Губанов, цит. соч.

пользуясь теорией Онзагера, мы должны приписать составляющим p' значения

$$p'_\sigma = a_\sigma^{(0)} F(\sigma z),$$

где

$$a_\sigma^{(0)'} = a_\sigma^{(0)} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1 - 2(\epsilon - 1) \frac{a_\sigma^{(0)}}{r_0^3}}. \quad (7.46)$$

Следовательно,

$$U = -\frac{1}{2} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} F^2 \sum_{\sigma} a_\sigma^{(0)'} (\sigma z)^2 \quad (7.45a)$$

и так как $(\sigma z) = \cos \vartheta$, для аксиально-симметричных молекул находим

$$\begin{aligned} U &= -\frac{1}{2} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} F^2 (a_1^{(0)'} \cos^2 \vartheta + a_2^{(0)'} \sin^2 \vartheta) = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} F^2 [(a_1^{(0)'} - a_2^{(0)'}) \cos^2 \vartheta + a_2^{(0)'}]. \end{aligned} \quad (7.45b)$$

В пространственной системе координат

$$\left. \begin{aligned} p'_z &= F \sum_{\sigma} a_\sigma^{(0)'} (\sigma z)^2 = F [(a_1^{(0)'} - a_2^{(0)'}) \cos^2 \vartheta + a_2^{(0)'}] \\ p'_x &= F \sum_{\sigma} a_\sigma^{(0)'} (\sigma z) (\sigma x) = F [a_1^{(0)'} \sin^2 \psi \sin^2 \vartheta + \\ &\quad + a_2^{(0)'} (\cos^2 \psi + \sin^2 \psi \cos^2 \vartheta)]. \end{aligned} \right\} \quad (7.47)$$

Здесь введены эйлеровы углы ϑ , ψ , характеризующие относительное расположение пространственной и молекулярной систем координат.

Задача теперь состоит в вычислении средней оптической поляризуемости молекул в направлениях z и x . Имеем выражение для средней поляризуемости j -той молекулы

$$\bar{a}_z = \frac{\bar{p}_z}{\frac{n^2 + 2}{3} E_z} = \frac{\int [(a_1 - a_2) \cos^2 \vartheta_j + a_2] e^{-U/kT} d\tau}{\int e^{-U/kT} d\tau}. \quad (7.48)$$

Здесь p_z — момент, индуцированный полем световой волны, E_z — составляющая напряженности этого поля, $d\tau$ — элемент объема про-

странства $6N$ координат, определяющих положение всех N молекул системы, U — потенциальная энергия системы

$$U = U_0 - \frac{1}{2} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} F^2 (a_1^{(0)'} - a_2^{(0)'}) \sum_{n=1}^N \cos^2 \vartheta_n +$$

+ член, независимый от ϑ . (7,49)

U_0 — энергия системы при $F = 0$. Считая $U \ll kT$ и разлагая $e^{-U/kT}$ в ряд, находим

$$\bar{a}_z = \frac{a_2 + (a_1 - a_2) \overline{\cos^2 \vartheta_j} + a_2 A \sum_{n=1}^N \overline{\cos^2 \vartheta_n}}{1 + A \sum_{n=1}^N \overline{\cos^2 \vartheta_n}} +$$

$$+ \frac{A (a_1 - a_2) \sum_{n=1}^N \overline{\cos^2 \vartheta_j \cos^2 \vartheta_n}}{1 + A \sum_{n=1}^N \overline{\cos^2 \vartheta_n}}. \quad (7,50)$$

Черта означает усреднение при отсутствии внешнего поля. A имеет значение

$$A = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} (a_2^{(0)'} - a_1^{(0)'}) \frac{F^2}{2kT}.$$

Так как

$$\overline{\cos^2 \vartheta_j} = \overline{\cos^2 \vartheta_n} = \frac{1}{3}, \quad \overline{\cos^4 \vartheta_j} = \frac{1}{5}$$

и A мало, имеем

$$\bar{a}_z \cong \left\{ a_2 + (a_1 - a_2) \frac{1}{3} + a_2 A \frac{N}{3} + A (a_1 - a_2) \sum_{n=1}^N \overline{\cos^2 \vartheta_j \cos^2 \vartheta_n} \right\} \times$$

$$\times \left\{ 1 - A \frac{N}{3} \right\} \cong \frac{a_1 + 2a_2}{3} + A (a_1 - a_2) \frac{1}{5} - A (a_1 - a_2) \frac{N}{9} +$$

$$+ A (a_1 - a_2) \sum_{n=1}^N \overline{\cos^2 \vartheta_j \cos^2 \vartheta_n}.$$

Прибавляя и вычитая $A(a_1 - a_2) \frac{1}{9}$, находим

$$\bar{a}_s \cong \frac{a_1 + 2a_2}{3} + \frac{4}{45}(a_1 - a_2)A + (a_1 - a_2)A \times \\ \times \left\{ \sum_{n=1}^{N'} \frac{1}{\cos^2 \theta_j \cos^2 \theta_n} - \frac{N-1}{9} \right\}. \quad (7.51)$$

В отсутствии коррелирующего межмолекулярного взаимодействия

$$\sum_{n=1}^{N'} \frac{1}{\cos^2 \theta_j \cos^2 \theta_n} - \frac{N-1}{9} = \sum_{n=1}^{N'} \frac{1}{\cos^2 \theta_j \cdot \cos^2 \theta_n} - \frac{N-1}{9} = 0 \quad (7.52)$$

и результат отличается от даваемого газовой теорией только специфическим учетом в A действия поляризованной среды по Онзагеру.

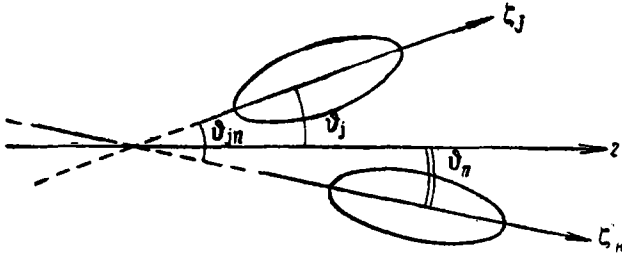


Рис. 99. К теории явления Керра в жидкости.

Сумма в (7.51) находится при помощи функции корреляции $G(\vec{r}, \zeta)$ (ср. стр. 238). Вводя угол θ_{jn} между осями ζ j -той и n -той молекулы (рис. 99), имеем

$$\frac{1}{4\pi} \int \int \cos^2 \theta_j \cos^2 \theta_n \sin^2 \theta_j d\theta_j d\varphi = \frac{1}{15} + \frac{2}{15} \cos^2 \theta_{jn}.$$

Следовательно,

$$\sum_{n=1}^{N'} \frac{1}{\cos^2 \theta_j \cos^2 \theta_n} - \frac{N-1}{9} = \frac{1}{15} \sum_{n=1}^{N'} (1 + 2 \cos^2 \theta_{jn}) - \frac{N-1}{9} = \\ = \frac{2}{15} \sum_{n=1}^{N'} \cos^2 \theta_{jn} - \frac{2}{45}(N-1).$$

По определению функции корреляции (стр. 238)

$$\begin{aligned} \frac{2}{15} \sum_{n=1}^N \overline{\cos^2 \vartheta_{jn}} &= \frac{2}{15} \int \int G \cos^2 \vartheta d\Omega dv = \\ &= \frac{2}{45} (N-1) + \frac{2}{15} \int \int G_0 \cos^2 \vartheta d\Omega dv, \end{aligned} \quad (7,53)$$

где

$$G_0 = G - \frac{N}{4\pi V}.$$

Обозначив интеграл

$$L = \int \int G_0 \cos^2 \vartheta d\Omega dv, \quad (7,54)$$

получаем окончательно

$$\bar{a}_z = a + \frac{2}{45} \frac{(a_1 - a_2) (a_1^{(0)'} - a_2^{(0)'})}{kT} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \left(1 + \frac{3}{2} L\right) F^2 \quad (7,55)$$

и аналогично находим

$$\bar{a}_x = a - \frac{1}{45} \frac{(a_1 - a_2) (a_1^{(0)'} - a_2^{(0)'})}{kT} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \left(1 + \frac{3}{2} L\right) F^2. \quad (7,56)$$

Влияние поляризованной среды здесь учитывается множителем $\frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1}$ и отличием эффективных значений $a_1^{(0)'}$, $a_2^{(0)'}$ от газовых $a_1^{(0)}$, $a_2^{(0)}$ (ср. (7,46)). Ориентирующее межмолекулярное взаимодействие выражается множителем $1 + \frac{3}{2} L$.

Окончательное выражение для постоянной Керра имеет вид

$$K = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{90n^2} \frac{(a_1 - a_2) (a_1^{(0)'} - a_2^{(0)'})}{akT} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \left(1 + \frac{3}{2} L\right). \quad (7,57)$$

Интеграл L (7,54) можно вычислить только, исходя из какой-либо конкретной модели межмолекулярного взаимодействия. Ансельм отказывается от этого и проверяет правильность своей теории, пользуясь тем обстоятельством, что тот же интеграл L входит в выражение для степени деполяризации релеевского рассеяния в жидкости (стр. 242).

$$\Delta_{\text{ж}} = \frac{6g^2 \left(1 + \frac{3}{2} L\right)}{5\gamma b^2 + 7g^2 \left(1 + \frac{3}{2} L\right)} = \frac{6(a_1 - a_2)^2 \left(1 + \frac{3}{2} L\right)}{5\gamma(a_1 + 2a_2)^2 + 7(a_1 - a_2)^2 \left(1 + \frac{3}{2} L\right)}. \quad (7,58)$$

Для CS_2 , исходя из $K = 11,7 \cdot 10^{-12}$ и $\Delta_{\text{ж}} = 0,685$, находим

$$L_K = -0,31, \quad L_{\Delta} = -0,14.$$

Если принять $\Delta_{\omega_2} = 0,64$ (Ганс), получаем $L_{\Delta} = -0,28$. Для C_6H_6 ($K = 1,46 \cdot 10^{-12}$, $\Delta_{\text{ж}} = 0,44$)

$$L_K = -0,45, \quad L_{\Delta} = -0,32.$$

Совпадение по порядку величины следует считать удовлетворительным. Трудно требовать лучших результатов, если учесть приближенную применимость теории Онзагера для жидкостей. Отрицательное значение L свидетельствует о том, что оси молекул в жидкости преимущественно образуют друг с другом большие углы, что находится в противоречии с плохо аргументированным представлением Стюарта о параллельной ориентации молекул. Теория Ансельма представляется нам наиболее убедительной. Конечно, следовало бы провести сопоставление L на большем материале. В частности, несколько странно одинаковый порядок величины для C_6H_6 и CS_2 , если учесть, что в C_6H_6 a_1 есть наименьшая, а в CS_2 — наибольшая поляризуемость. Расчет на основе конкретной модели коррелирующего взаимодействия также представил бы значительный интерес. Тем не менее, физические предпосылки теории не вызывают сомнений и представляются имеющими принципиальное значение. Необходимо вновь подчеркнуть важнейший факт неизменности эллипсоида поляризуемости молекулы в жидкости.

Таким образом, изучение электрического двойного лучепреломления в жидкостях не может дать сколько-нибудь надежных сведений о составляющих тензора поляризуемости молекул. Это обстоятельство весьма неблагоприятно, так как явление Керра несравненно легче наблюдать в жидкостях, чем в газах. Несколько выгоднее соотношения для разбавленных растворов. Выше мы определили молекулярную постоянную Керра (7,26). Очевидно, что эта величина должна быть независимой от плотности и агрегатного состояния при постоянной температуре — поскольку справедлива газовая, ориентационная теория.

Мы уже указывали, что молекулярная постоянная Керра должна быть аддитивна для смесей (ср. (7,27)). При помощи соотношения (7,27) мы можем, зная K_M и K_{M1} , определить K_{M2} для различных концентраций и, экстраполируя K_{M2} к бесконечному разведению, определить значение $K_{M2\infty}$, которое,

в случае справедливости газовой теории, должно соответствовать чистому газообразному веществу 2. Приводим таблицу, в которой сопоставлены некоторые значения K , полученные таким образом (табл. 55).¹

ТАБЛИЦА 55

 $K_M \cdot 10^{12}$ 20° С, λ 546 м μ

Вещество	Вычислено из измерений в парах	Наблюдено в чистой жидкости	Наблюдено в растворах и экстраполировано к бесконечному разведению Растворители			$K_{M \text{ газ}} : K_{M \text{ CCl}_4}$	$K_{M \text{ газ}} : K_{M \text{ газов}}$ для голланд.	$K_{M \text{ газов}} : K_{M \text{ CCl}_4}$
			C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₆ H ₁₄ или C ₇ H ₁₆			
C ₆ H ₆	2,86	0,97	—	0,0	1,3	3,17	2,2	1,45
C ₆ H ₅ Cl	31,8	—	19,6	23,7	31,3	1,34	1,01	1,32
C ₆ H ₅ NO ₂	222	—	101	111	150	2,0	1,47	1,35
CH ₃ Cl	10,7	—	—	7	—	1,53	—	—
CHCl ₃	—4,35	—	—	—3,9	—4,2	1,12	1,03	1,07
CS ₂	7,9	4,13	5,5	4,5	5,0	1,75	1,57	1,11
(CH ₃) ₂ CO	16,5	—	8,5	15,5	11	3,16	1,27	2,5
(C ₂ H ₅) ₂ O	—1,9	—	—	—0,6	—1,49	—	—	—
C ₁₀ H ₈	17,1	6,7	—	7	18,5	2,45	0,94	2,64

Мы видим, что и здесь нет совпадения между данными газовой теории и свойствами разбавленных растворов. Тем не менее, несомненно, что систематическое сравнительное исследование электрооптического поведения ряда веществ в одних и тех же растворителях может быть непосредственно применено для изучения молекулярных постоянных этих веществ, в особенности если они сходны по своим свойствам, например

¹ В табл. 55 K_M отличается от (7,26) множителем $\frac{1}{54}$:

$$K_M = N_A \frac{\pi}{27} (\theta_1 + \theta_2).$$

относятся к одному и тому же гомологическому ряду. Такая возможность подтверждается хорошим совпадением измеренной температурной зависимости K некоторых дипольных веществ в разбавленных растворах с вычисленной теоретически.

Интересный пример применения методики разбавленных растворов к анализу электрооптических свойств молекул представляет работа Цветкова и Маринина,¹ посвященная систематическому исследованию алифатических спиртов в их бензольных растворах. Измерялись постоянные Керра одиннадцати нормальных спиртов в бензольных растворах. Постоянная Керра показала систематический ход зависимости от числа групп CH_2 в спирте; полученные данные удалось хорошо интерпретировать на основе схемы тензорной аддитивности поляризуемостей отдельных связей (см. след. главу).

В работах Н. Толстого и В. Цветкова,² а также В. Цветкова и В. Маринина,³ явление Керра было применено для анализа строения молекул веществ, способных к образованию жидких кристаллов. Были изучены электрооптические свойства семи таких веществ в бензольных растворах и в растворах в CCl_4 . Все эти вещества, дающие жидкие кристаллы нематического типа, имеют длинные, палочкообразные молекулы с очевидно большой анизотропией поляризуемости. Но, несмотря на однотипность всех этих веществ, их жидкие кристаллы не характеризуются постоянным знаком диэлектрической анизотропии, среди них встречаются вещества как с положительным, так и с отрицательным знаком $\Delta\epsilon$. Вещества эти невозможно изучать в газовой фазе; исследование их постоянных Керра в растворах с экстраполяцией к бесконечному разбавлению позволяет сделать достаточно надежные выводы относительно ориентации дипольного момента по отношению к оси наибольшей поляризуемости, которую естественно считать направленной вдоль вытянутой молекулы. Авторы измерили дипольные моменты и постоянные Керра этих веществ. Приводим краткую таблицу важнейших результатов (табл. 56).

¹ В. Цветков и В. Маринин. ДАН 62, 67 (1948).

² Н. Толстой и В. Цветков. ДАН 31, 230 (1941); Н. Толстой. ЖЭТФ 19, 319 (1949).

³ В. Цветков и В. Маринин. ЖЭТФ 18, 641 (1948).

ТАБЛИЦА 56

Вещество	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{05}$	$p^{(0)} \cdot 10^{18}$	Угол между a_1 и $p^{(0)}$	Ориентация оптической оси жидкого кристалла в эл. поле
<p>п-азоксианизол</p> $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{N}}} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	180	2,48	57°30'	Перпендикулярно полю
<p>п-азоксифенетол</p> $\text{H}_6\text{C}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{N}}} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	200	2,55	58°20'	То же
<p>Анизалдазин</p> $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} = \text{N} \cdot \text{N} = \overset{\text{H}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	200	1,84	62°45'	.
<p>п-ацетоксibenзалдазин</p> $\text{H}_3\text{C} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} = \text{N} \cdot \text{N} = \overset{\text{H}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$	230	2,31	60°45'	.
<p>Этиловый эфир азоксибензойной кислоты</p> $\text{H}_3\text{C}_2 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{N}}} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	240	3,11	56°30'	.
<p>Анизал-п-аминоазобензол</p> $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	250	2,58	32°25'	Параллельно полю
<p>Либензалбензидин</p> $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \overset{\text{H}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	280	1,4	0°	То же

ТАБЛИЦА 57

Вещество	$T^{\circ}C$	$\lambda_{\text{пр}}$	B
O_2	-183	545	$0,224 \cdot 10^{-7}$
CO_2	20,9	546	$1,4 \cdot 10^{-8}$
CS_2	10	590	$3,226 \cdot 10^{-7}$
H_2O	17,0	желтый свет	$1,23 CS_1^1$
$n-C_5H_{12}$	20	546	$5,5 \cdot 10^{-9}$
$n-H_4H_{14}$	20	546	$6,6 \cdot 10^{-9}$
$n-C_7H_{16}$	20	546	$7,6 \cdot 10^{-9}$
$n-C_8H_{18}$	20	546	$8,7 \cdot 10^{-9}$
2,2,4-триметилпентан	27	546	$6, \cdot 10^{-9}$
$n-C_{10}H_{22}$	21	546	$10,3 \cdot 10^{-9}$
$n-C_{12}H_{26}$	20	546	$10,9 \cdot 10^{-9}$
$n-C_{14}H_{30}$	35	546	$16,1 \cdot 10^{-9}$
$n-C_{16}H_{34}$	72	546	$14,7 \cdot 10^{-9}$
$n-C_{20}H_{42}$	80	546	$1,8 \cdot 10^{-9}$
C_8H_{12}	19	546	$5,9 \cdot 10^{-9}$
C_8H_8	20	546	$0,403 \cdot 10^{-9}$
			$-0,408 \cdot 10^{-9}$
$C_6H_5CH_3$	20	546	$0,835 \cdot 10^{-7}$
$CHCl_3$	20	546	$-3,0 \cdot 10^{-7}$
CCl_4	20	546	$0,071 \cdot 10^{-7}$
$C_2H_4Cl_2$	18,6	546	$5,02 \cdot 10^{-7}$
C_6H_5Cl	20	546	$10,5 \cdot 10^{-7}$
$C_6H_5NO_2$	20	546	$3,86 \cdot 10^{-5}$
C_6H_5N	—	красный свет	$6,32 CS_2^1$
CH_3OH	—	580	$0,3 CS_2^1$
C_2H_5OH	17,0	желтый	$0,238 CS_2$
$n-C_4H_9OH$	18,5	красный	$-1,13 CS_2$
изо- C_4H_9OH	19	красный	$-1,37 CS_2$
$C_7H_{15}OH$	22,8	белый	$-2,3 CS_2$
$(C_2H_5)_2O$	20,0	545	$-0,66 \cdot 10^{-7}$
CN_8COOH	—	желтый	$1,30 CS_2$
C_2H_5COOH	—	красный	$0,44 CS_2$
$C_6H_{18}COOH$	18,6	белый	$0,082 CS_2$
$C_2H_{17}COOH$	18,8	белый	$0,083 CS_2$
$(C_{11})_2CO$	20	546	$0,72 \cdot 10^{-6}$
$CH_3(C_2H_5)_3CO$	—	белый	$4,2 CS_2$

¹ Значок CS_2 указывает, что приведено отношение B данного вещества и B_{CS_2} при $20^{\circ}C$ и той же длине волны.

Результаты достаточно наглядны. Дипольный момент, в основном определяемый боковыми группами $N=O$ и $C=O$, в тех случаях, когда эти группы имеются, образует большой угол с осью молекулы, условно принятой аксиально-симметричной.

Выясняется, что отрицательной диэлектрической анизотропией обладают именно те жидкие кристаллы, у молекул которых дипольные моменты образуют большой угол с оптической осью молекулы. Очевидно, что при образовании жидкого кристалла дипольный момент играет существенную роль в процессе ориентации молекул.

В заключение этого параграфа приведем таблицу некоторых значений постоянной Керра B для жидкостей (табл. 57).

Явление Керра в твердых телах представляет большой интерес, в особенности в связи с изучением строения и свойств молекулярных кристаллов. В твердых телах явление Керра в значительной степени маскируется электрострикцией, влияние которой должно быть отделено на основе детального изучения упругих и электрических свойств кристалла. Частичная ориентация молекул кристаллической решетки возможна в ряде случаев.

До сих пор не имеется молекулярной теории явления Керра в кристаллах, напротив, феноменологическая теория явления, связывающая наблюдаемый эффект с симметрией кристалла, разработана сравнительно хорошо. Мы не будем здесь останавливаться более подробно на этих вопросах.¹

§ 44. Электрическое двойное лучепреломление в переменном поле и релаксационные явления

При наложении на конденсатор, в котором находится исследуемое вещество, переменного электрического поля, мы будем наблюдать определенную зависимость электрического двойного лучепреломления от частоты внешнего поля. Ориентация молекул происходит не мгновенно, но зависит от сопротивления среды — от вязкости. Двойное лучепреломление должно характеризоваться определенным временем релаксации τ . Если частота колебаний поля приближается к $1/\tau$, двойное

¹ Ср. G. Szivessy, Handbuch der Physik. B. 21.

лучепреломление должно падать с ростом частоты; с другой стороны, релаксационные явления должны выражаться в отставании по фазе колебаний наблюдаемого двойного лучепреломления от колебаний напряженности приложенного поля. Очевидно, что ячейка Керра, — конденсатор, наполненный жидкостью — в переменном электрическом поле с частотой заметно меньшей $1/\tau$, должна вести себя, как модулятор света — прибор, периодически меняющий интенсивность света, проходящего через него, причем частота этих изменений может быть доведена до 10^9 .¹ Тем самым создается возможность оптической регистрации электрических колебаний.

На этом основаны применения явления Керра в технике — в звуковом кино, в телевидении и т. д.² Конечно, именно малость τ , т. е. практическая безинерционность явления Керра создает эти технические возможности.

На этих же явлениях основаны и способы измерения времени релаксации.

Ганле и Меркс³ определили разности времен релаксации явления Керра в различных жидкостях и в CS_2 . Они находят величины $\Delta\tau$ порядка 10^{-9} сек. (ср. табл. 41, стр. 364). Эти значения противоречат данным, полученным другими методами.

Все остальные методы дают τ порядка 10^{-12} . К тому же порядку величины приводит и элементарная теория релаксации Дебая, согласно которой для сферических частиц

$$\tau = \frac{8\pi\eta r^3}{kT}, \quad (7,59)$$

η — вязкость, r — радиус частицы.

И. Л. Фабелинский⁴ указал, что имеющееся расхождение объясняется специфическими особенностями установки, примененной Ганле и Мерксом. На этой установке вообще нельзя измерить время порядка, меньшего 10^{-9} . Таким образом, данные Ганле и Меркса ничего не доказывают. Нет никаких оснований допускать для явления Керра время релаксации,

¹ Ср. Г. С. Ландсберг, Оптика, стр. 375, 608 (1947).

² См., например, П. Тагер, Ячейка Керра, изд. Искусство (1937).

³ W. Hanle и O. Marks. Zs. Phys. 114, 406 (1939).

⁴ И. Л. Фабелинский. Изв. АН, сер. физ. 9, 186 (1945).

отличное от времен релаксации при прохождении электромагнитных волн (дисперсия коротких волн), двойного лучепреломления в потоке и при флюктуациях ориентации (ср. § 34).

В последнее время Н. А. Толстой и П. П. Феофилов¹ разработали новый осциллографический метод, который позволяет особенно быстро и точно изучать релаксационные явления, в том числе и релаксационные явления при электрическом двойном лучепреломлении.

Изложим вкратце теорию двойного лучепреломления в переменном поле.² Теория эта предназначена для жидкостей — в газах релаксационных явлений практически нет. Рассмотрим простейший случай аксиально-симметричной молекулы с направлением дипольного момента, совпадающим с направлением большей поляризуемости. Задача сводится тем самым к двумерной.

Пусть к молекуле приложен вращающий момент M , обозначим потенциальную энергию молекулы во внешнем поле посредством U , сопротивление трения W , константу вращательной диффузии³ D , плотность вещества $N_1 f$, где f — функция распределения.

Тогда „поток молекулярных осей“, ориентируемых внешним полем, равен

$$N_1 f \frac{M}{W} = - N_1 f \frac{\text{grad } U}{W}. \quad (7,60)$$

Неупорядоченный диффузионный поток, стремящийся нарушить ориентацию

$$- D \text{grad } (N_1 f). \quad (7,61)$$

Уравнение непрерывности дает

$$\text{div} \left\{ - D \text{grad } (N_1 f) - \frac{N_1 f}{W} \text{grad } U \right\} = - \frac{\partial (N_1 f)}{\partial t}. \quad (7,62)$$

¹ Н. Толстой и П. Феофилов. ЖЭТФ 19, 421 (1949); ДАН 58, № 3 (1947), УФН (1950).

² См. А. Peterlin и Н. Stuart, Hand. u. Jahrbuch d. Chem. Physik. В 8. Abschn. 1 В, стр. 26 (1943).

³ См. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей.

В постоянном поле

$$f = Ce^{-U/kT} \quad (7,63)$$

и

$$D = \frac{kT}{W}. \quad (7,64)$$

Подставляя это значение в (7,62), находим, что в переменном поле функция распределения f должна удовлетворять уравнению

$$\nabla^2 f + \frac{1}{kT} \{(\text{grad } U, \text{grad } f) + f \nabla^2 U\} = \frac{1}{D} \frac{df}{dt}, \quad (7,65)$$

причем в нашем случае

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 &= \text{div grad} = \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ \text{и} \\ \text{grad} &= \vec{i} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{j} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \right\} \quad (7,66)$$

Наша двумерная задача решается на поверхности сферы.

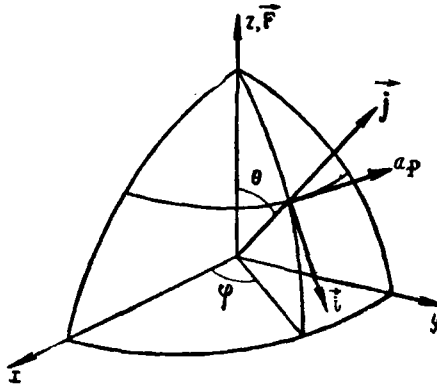


Рис. 100. К теории явления Керра в переменном поле.

Значения θ , φ , \vec{i} , \vec{j} показаны на рис. 100.

Внешнее поле задаем

$$F = F_0 \cos \omega t, \quad F_{\text{eff}} = \frac{\epsilon + 2}{3} F. \quad (7,67)$$

Потенциальная энергия

$$U = U_1 + U_2 = -\frac{1}{2} F_0^2 (a_1^{(0)} \cos^2 \theta + a_2^{(0)} \sin^2 \theta) \cos^2 \omega t - p^{(0)} F_0 \cos \theta \cos \omega t. \quad (7,68)$$

Так как U не зависит от φ , имеем (7,65) в виде

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\partial U}{\partial \theta} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) f \right\} = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (7,65a)$$

Допустим, что $p^{(0)} = 0$, $U = U_1$. Тогда

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{(a_1^{(0)} - a_2^{(0)})}{kT} F_0^2 \frac{1 + \cos 2\omega t}{2} \left\{ \sin \theta \cos \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} + (3 \cos^2 \theta - 1) f \right\} = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (7,65b)$$

Ищем решение этого уравнения — зависимость функции распределения f от θ и от времени. В статическом случае при слабых полях (ср. (7,12), (7,13 а)),

$$f = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{F_0^2}{2kT} (a_1^{(0)} - a_2^{(0)}) \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) + \dots \right\}. \quad (7,63a)$$

Представим решение для нашего случая в виде

$$f = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{A + B \cos (2\omega t - \delta_1)}{2} \frac{F_0^2}{2kT} (a_1^{(0)} - a_2^{(0)}) \times \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) + \dots \right\}. \quad (7,69)$$

Подставляя (7,69) в (7,65b), находим

$$\left. \begin{aligned} A = 1, \quad B = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2}} \\ \operatorname{tg} \delta_1 = \omega \tau_1, \quad \tau_1 = \frac{1}{5D}. \end{aligned} \right\} \quad (7,70)$$

Здесь τ_1 — время релаксации. Следовательно,

$$f = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2}} \right] \frac{F_0^2}{4kT} (a_1^{(0)} - a_2^{(0)}) \times \right. \\ \left. \times \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) + \dots \right\}. \quad (7,69a)$$

Вычисление постоянной Керра с помощью этой функции распределения приводит к выражению, представляющему сумму постоянного члена и члена, зависящего от времени. Рационально определить мгновенное значение постоянной Керра посредством соотношения

$$\tilde{K}_1 = \frac{(n_p - n_s)_{\text{мгнов.}}}{n F_{\text{эфф}}^2},$$

где

$$F_{\text{эфф}} = \frac{F_0}{\sqrt{2}},$$

откуда

$$\tilde{K}_1 = 2 \frac{(n_p - n_s)_{\text{мгнов.}}}{n F_0^2} = K_1 \left\{ 1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2}} \right\}. \quad (7,71)$$

Таким образом, в зависимости от частоты внешнего поля, двойное лучепреломление меняется в пределах от

$$K_1 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2}} \right) \quad \text{до} \quad K_1 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2}} \right).$$

На рис. 101 показана зависимость \tilde{K}_1 и δ_1 от $\omega \tau_1$. Очевидно, что среднее по времени значение \tilde{K}_1 равно K_1 .

Физический смысл найденной зависимости сводится к следующему. В разобранным случае частицы ориентируются благодаря индуцированным в них дипольным моментам — постоянного дипольного момента они не имеют. Следовательно, рассмотренный процесс не играет роли в дисперсии электрических волн. В нашем случае, начиная с некоторого значения частоты поля, молекулы успевают за половину периода колебаний поля достичь того же состояния статистической ориентации, в которое они приходят при наложении постоян-

ного поля с той же эффективной напряженностью. Так как для индуцированного момента знак \vec{F} не существен, состоящие ориентации, характерные для статического поля, будут достигаться через несколько периодов колебаний поля. Тем самым, двойное лучепреломление будет меняться не от

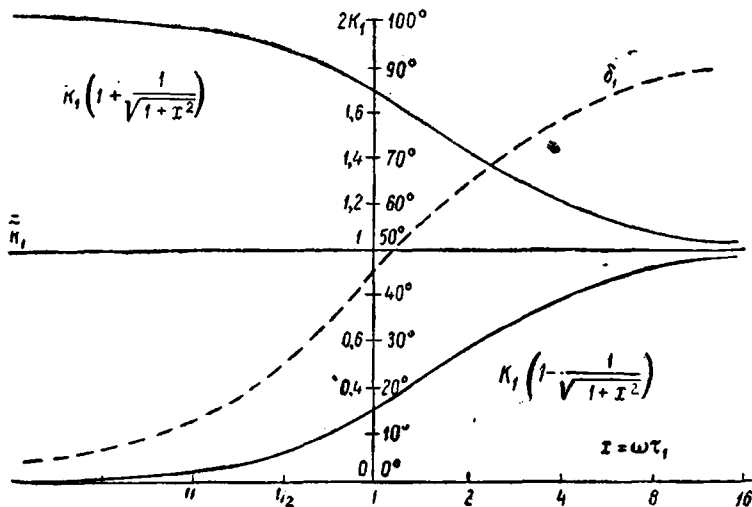


Рис. 101. Зависимость \tilde{K}_1 и δ_1 от $\omega\tau_1$.

максимума до нуля, а в тем более узких пределах, чем выше частота колебаний поля. При этом изменения двойного лучепреломления будут происходить с удвоенной частотой.

Расчет, выполненный на основе изложенной теории, дает для нескольких бездипольных жидкостей время релаксации τ_1 порядка 10^{-11} сек.

В случае $U = U_0$ (чисто дипольная часть) имеем

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{p^{(0)} F_0}{kT} \cos \omega t \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} + 2 \cos \theta \cdot f \right) = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (7,65 \text{ в})$$

Решение этого уравнения

$$f = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + A \frac{p^{(0)} F_0}{kT} \cos(\omega t - \delta'_2) \cos \theta + \frac{1}{2} \left(\frac{p^{(0)} F_0}{kT} \right)^2 (B_1 + B_2 \cos(2\omega t - \delta''_2)) \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) + \dots \right\}, \quad (7,72)$$

причем

$$A = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_2^2}}; \quad \operatorname{tg} \delta'_2 = \omega \tau_2; \quad \tau_2 = \frac{1}{2D}; \quad \tau_1 = \frac{1}{3D};$$

$$B_1 = \frac{A^2}{2} = \frac{1}{2(1 + \omega^2 \tau_2^2)};$$

$$B_2 = \frac{1}{2\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2} \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \tau_2^2}}; \quad \operatorname{tg} \delta''_2 = \frac{5\omega \tau_1}{2 - 3\omega^2 \tau_1^2} = \frac{5\omega \tau_2}{3 - 2\omega^2 \tau_2^2}.$$

Здесь τ_2 — время релаксации диэлектрической постоянной, согласно теории Дебая. Решение (7,72) принимает форму

$$f = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{p^{(0)} F_0}{kT} \frac{\cos(\omega t - \delta'_1)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_2^2}} \cos \theta + \frac{1}{4} \left(\frac{p^{(0)} F_0}{kT} \right)^2 \left[\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta''_2)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_2^2}} \right] \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) + \dots \right\} \quad (7,72a)$$

и мгновенное значение постоянной Керра

$$\begin{aligned} \tilde{K}_2 &= \frac{(n_p - n_a)_{\text{мгнов}}}{n F_{\text{эфф}}^2} = \\ &= K_2 \left[\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta''_2)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_2^2}} \right]. \quad (7,73) \end{aligned}$$

В отличие от первого случая, дипольная часть обращается в нуль при высоких частотах. На рис. 102 показана зави-

симось K_2 , \tilde{K}_2 и δ_2'' от частоты. Двойное лучепреломление колеблется в пределах

$$K_2 \left[\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \pm \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_2^2}} \right],$$

причем $\tau_1 < \tau_2$ — знак K_2 дважды меняется за один период. В общем случае

$$\tilde{K} = \tilde{K}_1 + \tilde{K}_2. \quad (7,74)$$

При низких частотах дипольный член играет большую роль, но в дальнейшем убывает до нуля. При высоких частотах

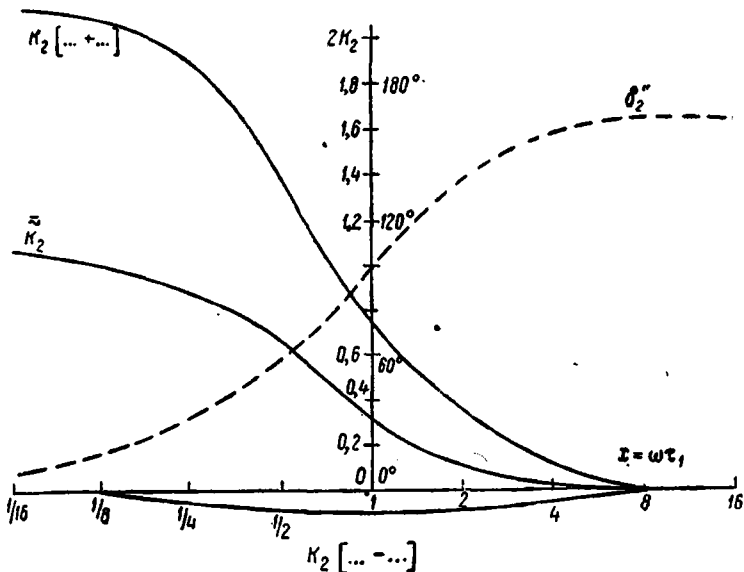


Рис. 102. Зависимость \tilde{K}_2 и δ_2'' от $\omega\tau_1$.

$K \rightarrow K_1$. Этим объясняется наблюдаемое в некоторых случаях (октиловый спирт) изменение знака постоянной Керра с возрастанием частоты. Такое явление возможно при отрицательном знаке дипольной части постоянной Керра.

Очевидно, что изложенная теория пригодна только для качественного рассмотрения явления, так как она обладает тем существенным недостатком, что в ней не учитывается ближний порядок в жидкости, наличие взаимной корреляции в ориентации молекул. В случае переменных полей может быть существенным изменение функции корреляции под действием поля. Мы до сих пор не располагаем общей кинетической теорией релаксационных явлений в жидкостях и вряд ли такая теория смогла бы быть достаточно универсальной. Так или иначе, совершенно очевидно, что исследование этих вопросов следует считать весьма актуальной задачей.

В. Цветков¹ изучал релаксационные явления во вращающемся электрическом поле. Объектами исследования были жидкие кристаллы. Мы будем говорить об этих вопросах подробнее в главе 10, при рассмотрении магнитооптических явлений.

§ 45. Электрооптические явления в коллоидах²

Электрооптические явления в коллоидах — двойное лучепреломление, а также дихроизм в электрическом поле³ характеризуются, в отличие от молекулярно-дисперсных систем, несравненно большей легкостью наблюдения — в то время как для наблюдения явления Керра в жидкостях и газах необходимо применять очень сильные поля, в коллоидах удается наблюдать значительные электрооптические эффекты уже в полях напряженностью несколько десятков или даже нескольких вольт на см. В то же время, причины, определяющие возникновение электрооптических явлений в коллоидах, несравненно более многообразны и труднее поддаются учету, чем в случае газов и жидкостей. Электрооптика коллоидов — недавно возникшая область молекулярной оптики,

¹ В. Цветков. ИАН, сер. физич. 1941, стр. 57. См. также Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, стр. 271.

² См. Э. В. Шпольский, Успехи физич. наук 27, 96 (1945). W. Heiler. Rev. Mod. Phys. 14, 390 (1942).

³ Созданный электрическим полем дихроизм должен иметь место не только в коллоидах, но и в молекулярно-дисперсных системах. Насколько нам известно, его удалось пока наблюдать только в одной работе (W. Kühn и др. Zs. Phys. Chem. B 45, 121 (1939)).

обещающая весьма богатые и интересные возможности изучения строения и свойств коллоидов и высокомолекулярных соединений.

Каждая частица лиофильного коллоида окружена, согласно современным физико-химическим воззрениям, электрическим двойным слоем. Под действием электрического поля правильность двойного слоя нарушается и коллоидные частицы перемещаются в направлении поля. Здесь имеют место два эффекта — электроосмос, связанный с наличием определенного потенциала у стенок сосуда относительно коллоидной среды — золя в целом, и электрофорез, определяемый разностью потенциалов отдельных коллоидных частиц и среды.

Первый эффект должен быть замечен только вблизи стенок — вблизи пластин конденсатора в ячейке Керра; второй — во всем объеме. Поэтому, практически, при наблюдении электрооптических явлений в коллоидах приходится иметь дело с электрофорезом, а не с электроосмосом. Перемещающиеся вследствие электрофореза частицы ориентируются в поле — явление, сходное с явлением ориентации в потоке (гл. 9) и, следовательно, электрофорез может оказаться причиной двойного лучепреломления. Однако, как показывает несложный расчет, разность $n_p - n_s$ в этом случае, в отличие от явления Керра, линейно, а не квадратично зависит от напряженности поля F . В то же время, нарушение полем правильности электрического двойного слоя частицы может создать у такой частицы значительный дипольный момент. Если коллоидная частица обладает, кроме того, анизотропией диэлектрической постоянной (поляризуемости), то, наряду с электрофорезом, должно иметь место явление Керра — и дипольного и бездипольного происхождения. В целом, зависимость двойного лучепреломления от напряженности поля выразится формулой

$$n_p - n_s = F(KF \pm K') \quad (7,75)$$

Здесь K' связано с электрофорезом. Для того чтобы исключить влияние электрофореза, необходимо наблюдать лучепреломление в переменном поле достаточно высокой частоты.

Формальная теория явления Керра в коллоидах, претендующая на объяснение аномально высоких значений наблюдаемой постоянной K в этих случаях, была предложена

Петерлином и Стюартом.¹ Рассматривается суспензия частиц лиофобного коллоида. Принимается, что каждая частица бездипольна и представляет собой эллипсоид. Действие поля сводится к созданию у эллипсоидальной частицы некоторого индуцированного дипольного момента и к последующей ориентации этого диполя. Поляризация эллипсоида, обладающего главными значениями диэлектрической постоянной ϵ_ξ , ϵ_η , ϵ_ζ и находящегося в среде с диэлектрической постоянной ϵ_0 , выражается в однородном поле следующим образом (ср. стр. 264).

$$p_\sigma = \frac{\epsilon_\sigma - \epsilon_0}{4\pi + \frac{\epsilon_\sigma - \epsilon_0}{\epsilon_0} L_\sigma} V \cdot F_\sigma = V b_\sigma F_\sigma. \quad (7,76)$$

Здесь $\sigma = \xi, \eta, \zeta$ координаты в системе, закрепленной в частице, V — объем частицы, L_ξ, L_η, L_ζ — факторы, зависящие от ее формы.²

Очевидно, что весь дальнейший расчет может быть проведен по аналогии с газовой теорией для бездипольных молекул, с тем отличием, что вместо поляризуемостей a_σ и $a_\sigma^{(0)}$ в этом случае будут фигурировать эффективные поляризуемости коллоидных частиц $Vb_\sigma, Vb_\sigma^{(0)}$, соответственно в электрическом поле световой волны и в электростатическом поле. Окончательное выражение удельной постоянной Керра для взвешенных частиц получается в виде

$$K = \frac{n_p - n_s}{cnF^2} = \frac{\pi V}{15n^2 kT} \{ (b_\xi - b_\eta) (b_\xi^{(0)} - b_\eta^{(0)}) + (b_\eta - b_\zeta) (b_\eta^{(0)} - b_\zeta^{(0)}) + (b_\zeta - b_\xi) (b_\zeta^{(0)} - b_\xi^{(0)}) \}, \quad (7,77)$$

¹ A. Peterlin u. H. Stuart. Zs. Phys. 112, 1 (1939). См. также цит. соч.

² Если r_ξ, r_η, r_ζ — протяженности трех главных полуосей геометрического эллипсоида частицы

$$L_\sigma = 2\pi r_\xi r_\eta r_\zeta \int_0^\infty \frac{dx}{(r_\sigma^2 + x) \sqrt{(r_\xi^2 + x)(r_\eta^2 + x)(r_\zeta^2 + x)}}, \quad (7,76a)$$

где c — концентрация коллоида. Факторы анизотропии имеют вид

$$b_{\xi} - b_{\eta} = \frac{(4\pi\epsilon_{\xi} - \epsilon_{\eta}) - \frac{(\epsilon_{\xi} - \epsilon_0)(\epsilon_{\eta} - \epsilon_0)}{\epsilon_0} (L_{\xi} - L_{\eta})}{\left(4\pi + \frac{\epsilon_{\xi} - \epsilon_0}{\epsilon_0} L_{\xi}\right) \left(4\pi + \frac{\epsilon_{\eta} - \epsilon_0}{\epsilon_0} L_{\eta}\right)}, \quad (7,78)$$

т. е. они зависят как от анизотропии диэлектрической постоянной частицы, так и от анизотропии ее формы (анизометрии). Согласно этой теории, большие значения постоянных Керра определяются фактором V объема частицы; постоянная Керра должна быть прямо пропорциональной этому объему. Однако, как показывают экспериментальные данные, дело обстоит совсем не так просто.

Огромные электрооптические, а также магнитооптические эффекты в коллоидах были обнаружены недавно Мюллером.¹ Особенно велики эти эффекты в коллоидных растворах V_2O_5 , бентонита (глина, содержащая Al_2O_3), в растворах белков вируса мозаичной болезни табака и т. д. В этих случаях уже поля порядка 100 V/cm создают разность фаз взаимноперпендикулярных компонент вектора напряженности падающего света, превышающую 2π . Постоянная, которую Мюллер считает постоянной Керра, превосходит максимальную из молекулярных — постоянную Керра нитробензола — в $10^8 - 10^7$ раз. Однако, как показано в частности в работе Н. Толстой и П. Феофилова,² эти результаты не могут быть истолкованы в соответствии с обычными представлениями об электрическом двойном лучепреломлении. Остановимся на этой работе подробнее.

Толстой и Феофилов изучали коллоидные растворы красителя — бензопурпина и бентонита. Особенностью методики, примененной в этой работе, было наложение на конденсатор переменного поля с прямоугольными импульсами (рис. 103). Амплитуда поля достигала 100 V/cm . После того, как удалось с легкостью наблюдать модуляцию света при скрещенных николях, выяснилось, что модуляция наблюдается и при отсутствии николей. Этот важный факт показывает, что в действительности электрооптические явления сводятся

¹ H. Müller. Journ. Opt. Soc. Am. 31, 286 (1941); 32, 309 (1942), см. также Э. Шпольский, цит. соч.

² Н. Толстой и П. Феофилов. ДАН 66, 617 (1949).

в этих случаях не к двойному лучепреломлению — явлению Керра, а к электрическому дихроизму — при ориентации частиц среда поглощает свет анизотропно. Что касается двойного лучепреломления, то оно, если и существует, играет второстепенную роль. Можно дать простую теорию электрического дихроизма. Пусть поглощение

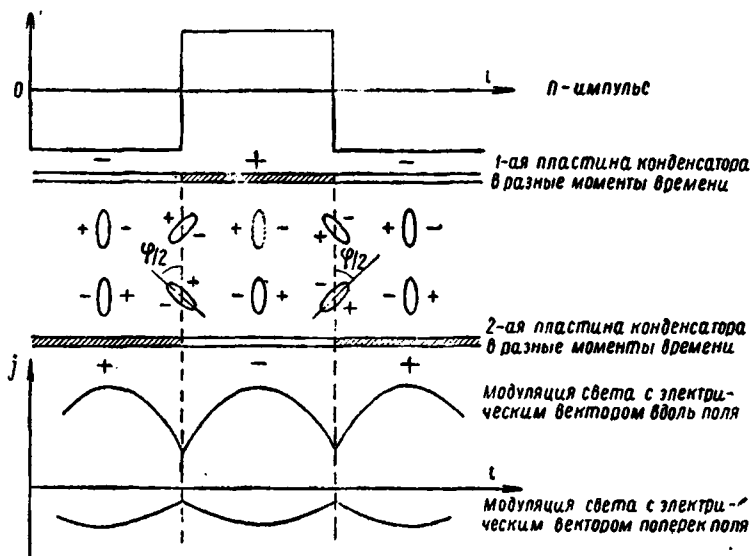


Рис. 103. Опыты Толстого и Феофилова.

частицы описывается эллипсоидом вращения: $K_1 = K_\zeta$; $K_2 = K_\xi = K_\eta$. Интенсивность света, прошедшего через изотропную среду, равна

$$J_{\text{нво}} = J_0 e^{-\frac{K_1 + 2K_2}{3} ct}. \quad (7,79)$$

Если все частицы полностью ориентированы вдоль оси ζ , то интенсивность света, пропущенного средой, будет складываться из интенсивностей двух взаимно перпендикулярно поляризованных компонент

$$J = \frac{1}{2} J_0 (e^{-K_1 ct} + e^{-K_2 ct}). \quad (7,80)$$

При частичной ориентации можно формально написать

$$J = (1 - g) J_{\text{нво}} + gJ', \quad (7,81)$$

где g — доля ориентированных частиц. Для простоты можно ограничиться рассмотрением случая полной ориентации,

Если частицы ориентированы перпендикулярно оси ζ ,

$$J'' = \frac{1}{2} J_0 \left(e^{-K_2 cl} + e^{-\frac{K_1 + K_2}{2} cl} \right) \quad (7,82)$$

При малых концентрациях и толщинах слоя ($cl \rightarrow 0$)

$$(J_{\text{изо}} - J')_{cl \rightarrow 0} = J_0 \frac{K_1 - K_2}{6} \begin{cases} > 0 \text{ при } K_1 > K_2 \text{ (затемнение)} \\ < 0 \text{ при } K_2 > K_1 \text{ (просветление)} \end{cases} \quad (7,83)$$

и

$$(J_{\text{изо}} - J'')_{cl \rightarrow 0} = J_0 \frac{K_2 - K_1}{12} \begin{cases} < 0 \text{ при } K_1 > K_2 \text{ (просветление)} \\ > 0 \text{ при } K_1 < K_2 \text{ (затемнение)} \end{cases} \quad (7,83a)$$

Напротив, при $cl \rightarrow \infty$

$$(J_{\text{изо}} : J')_{cl \rightarrow \infty} = \begin{cases} 2J_0 e^{-\frac{2}{3} \frac{K_2 - K_1}{3} cl} & \text{при } K_2 > K_1 \\ 2J_0 e^{-\frac{K_1 - K_2}{3} cl} & \text{при } K_1 > K_2 \end{cases} \rightarrow 0 \quad (7,84)$$

(просветление)

$$(J_{\text{изо}} : J'')_{cl \rightarrow \infty} = 2J_0 e^{-\frac{K_1 - K_2}{3} cl} \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{при } K_1 > K_2 \text{ (просветление)} \\ \infty & \text{при } K_2 > K_1 \text{ (затемнение)}. \end{cases} \quad (7,84a)$$

Знак электрического дихроизма считается положительным, если световой вектор, направленный вдоль поля, поглощается сильнее. Формулы (7,83)—(7,84a) можно свести в следующую таблицу (табл. 58).

Т а б л и ц а 58

Ось симметрии ориентирована	Дихроизм		Общий эффект		
	$cl \rightarrow 0$	$cl \rightarrow \infty$	$cl \rightarrow 0$	$cl \rightarrow \infty$	
вдоль поля	$K_1 > K_2$	+	+	затемнение	просветление
	$K_1 < K_2$	-	-	просветление	просветление
поперек поля	$K_1 > K_2$	-	-	просветление	просветление
	$K_1 < K_2$	+	+	затемнение	затемнение

В исследованных случаях дихроизм был отрицателен и всегда наблюдалось просветление (иногда в 2—3 раза).

Электрический дихроизм может быть связан с реальной анизотропией поглощения света у вещества (собственный дихроизм, ср. гл. 12) и с анизотропией рассеяния света коллоидными частицами, вытекающей из рассмотрения их оптических свойств в духе теории Ми (гл. 5). Последний случай можно назвать дитиндализмом. Повидимому, бензопурпурин обладает собственным дихроизмом, а золь бесцветных частиц бентонита — дитиндализмом. Более подробный анализ наблюдаемых явлений требует исследования спектрального состава пропускаемого света и исследования дисперсии эффекта — зависимости пропускания света от его длины волны. Что касается сильной ориентации коллоидных частиц, то она вероятно связана с большим значением дипольного момента этих частиц, возникающего вследствие нарушения правильности двойного слоя электрическим полем. Такой дипольный момент можно с известным правом рассматривать как „жесткий“.

Интересные результаты дает изучение временного хода явления. При частоте поля с прямоугольными импульсами порядка 10—100 герц модулированная доля света составляет 5—10% от общего просветления. Форма кривой модуляции показана на рис. 103. Интересно, что пропускание света проходит через максимум, возвращаясь в конце импульса к исходному значению. При этом в одной составляющей поляризованного света (электрический вектор вдоль поля) происходит сначала нарастание, а затем спадание, а в другой (электрический вектор перпендикулярен к полю) — сначала спадание, а затем нарастание пропускаемого света. Поворачивая поляризатор, можно добиться полного устранения модуляции.

Толстой и Феофилов дают следующее объяснение этим фактам. Наряду с упомянутым „жестким“ дипольным моментом частица может обладать анизотропной эффективной поляризуемостью. Об этом свидетельствует наличие значительной постоянной составляющей явления. Наличие неполярного фактора приводит к тому, что в поле П-импульсов частицы приобретают постоянную ориентацию, например выстраиваются осями наибольшей поляризуемости вдоль поля. Если дипольный момент частицы составляет большой угол с осью наибольшей поляризуемости, то, благодаря наличию „жесткого“ диполя, частицы будут до известной степени дезориентироваться в переменном поле малой частоты. Если для упрощения не учитывать разбрасывающего действия теплового движения, то можно считать, что к концу импульса, непосредственно перед моментом смены знака поля, оси частиц будут расположены по некоторому конусу с углом раскрытия φ , ось которого лежит вдоль поля. Если направление наибольшего поглощения частицы перпендикулярно направлению ее неполярной ориентации (в том, что это так в случаях бензопурпурина, Толстой и Феофилов убедились, наблюдая явление Максвелла, см. гл. 9), то общее поглощение света с электрическим вектором, колеблющимся вдоль поля, не будет иметь наибольшего возможного значения, соответствующего параллельной ориентации направлений поглощения всех частиц. Посл

перемены знака поля все частицы начнут переходить в новое положение равновесия, в целом тождественное прежнему, поворачиваясь на угол φ . В некоторый промежуточный момент времени оси частиц будут параллельны полю и направления максимального поглощения частиц параллельны между собой. Таким образом, состоянию наибольшей ориентированности осей наибольшего поглощения будут соответствовать не равновесные положения частиц, к которым последние стремятся при постоянно действующем поле одного знака, а некоторые промежуточные их положения (рис. 103).

Время релаксации процесса просветления в изученных случаях очень велико и достигает нескольких секунд. Очевидно, что эти интересные явления нуждаются в дальнейшем углубленном исследовании.

Актуальность изучения электрооптических свойств коллоидов очевидна. В явлениях двойного лучепреломления, электрического дихроизма и дитиндализма находят свое непосредственное выражение строение и свойства коллоидных частиц и коллоидных растворов в целом.

СХЕМА АДДИТИВНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКИ

§ 46. Поляризуемость молекул и теория
Зильберштейна

Сведения, получаемые в результате исследования рефракции (гл. 2), поляризации релеевского рассеяния в газах (гл. 5) и явления Керра в газах (гл. 7), дают, как мы видели, возможность определения трех главных составляющих тензора оптической поляризуемости молекул — этих важнейших величин в молекулярной оптике. Очевидно, что очень существенной задачей является установление связи между этими величинами и строением молекулы. Нахождение такой связи позволит, с одной стороны, вычислять составляющие тензора поляризуемости и, тем самым, предсказывать значения тех или иных молекулярно-оптических постоянных для конкретных веществ, с другой — на основании изучения молекулярно-оптических явлений делать выводы о строении молекул.

В главе 2 было показано, что след — сумма диагональных членов тензора поляризуемости — может быть выражен, на основании аддитивности рефракций, как сумма изотропных поляризуемостей образующих молекулу атомов, ионов или связей. Однако для таких явлений, как деполаризация релеевского рассеяния, двойное лучепреломление в электрическом поле и т. д., существенно знание не только средней, изотропной поляризуемости, но и всех главных значений тензора — его анизотропии. Естественной является попытка связать анизотропию тензора поляризуемости молекулы с рефракциями образующих ее атомов и с факторами, характеризующими структуру молекулы — с межуатомными расстояниями и углами между связями. Такая попытка была предпринята

Зильберштейном;¹ простая теория, им предложенная, получила широкое распространение и часто применяется в соответствующих работах. Мы изложим эту теорию и дадим ее критику. С нашей точки зрения применение теории Зильберштейна необоснованно, за исключением некоторых специальных вопросов, и не может привести к сколько-нибудь надежным количественным результатам, так как эта теория основана на ложных физических предпосылках. Тем не менее, теория Зильберштейна заслуживает известного внимания, как в силу исторического интереса, представляемого ею, так и ввиду некоторых ее приложений, о которых мы расскажем ниже.

Теория индуцированных атомарных диполей Зильберштейна сводится к следующему. Рассмотрим простейший случай двухатомной молекулы, как совокупности двух атомов с изотропными поляризуемостями α_1 и α_2 , расположенных на расстоянии r друг от друга. Пусть внешнее поле \vec{E} (переменное или постоянное) наложено в направлении, совпадающем с осью молекулы — с направлением вектора \vec{r} . Такое поле индуцирует в обоих атомах диполи одинакового направления. Эти индуцированные диполи создают дополнительные поля, в свою очередь индуцирующие диполи того же направления, что и первоначальные. Таким образом, поля индуцированных диполей усиливают внешнее поле, когда оно направлено вдоль оси молекулы (рис. 33а, стр. 170). Теперь направим поле \vec{E} перпендикулярно линии, соединяющей атомы. Как легко видеть из рис. 33б, при этом вторичные диполи будут направлены антипараллельно первоначальным и поле \vec{E} будет ослабляться полем индуцированных диполей. Проведем соответствующий расчет. Поле диполя \vec{p} на расстоянии r , значительно превышающем линейные размеры диполя, выражается формулой

$$\vec{E}' = \frac{3\vec{r}(\vec{p}\vec{r})}{r^6} - \frac{\vec{p}}{r^3}. \quad (8,1)$$

Следовательно, поле диполя в случае a равно

$$\vec{E}' = \frac{2\vec{p}}{r^3}$$

¹ L. Silberstein. Phil. Mag. 33, 92, 215, 521 (1917).

и в случае *б*

$$\vec{E}' = -\frac{\vec{p}}{r^3}.$$

Полный дипольный момент, индуцированный в первом атоме, складывается из момента, индуцированного полем \vec{E} и полем \vec{E}' , создаваемым диполем \vec{p}_2 , индуцированным во втором атоме, и наоборот.

Имеем в случае *а* — направления внешнего поля, совпадающего с направлением \vec{r} :

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \alpha_1 \left(E + \frac{2p_2}{r^3} \right) \\ p_2 &= \alpha_2 \left(E + \frac{2p_1}{r^3} \right) \end{aligned} \right\} \quad (8,2)$$

и в случае *б* — направления внешнего поля, перпендикулярного к направлению \vec{r}

$$\left. \begin{aligned} p'_1 &= \alpha_1 \left(E - \frac{p'_2}{r^3} \right) \\ p'_2 &= \alpha_2 \left(E - \frac{p'_1}{r^3} \right) \end{aligned} \right\} \quad (8,3)$$

Поляризуемость молекулы можно определить как разность дипольного момента молекулы в поле и дипольного момента молекулы в отсутствии поля, деленную на напряженность поля.

В нашем случае дипольный момент в отсутствии поля равен нулю, и мы получаем выражения для продольной и поперечной поляризуемости двухатомной молекулы

$$\left. \begin{aligned} a_{\parallel} &= \alpha_1 = \frac{p_1 + p_2}{E} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{4\alpha_1\alpha_2}{r^6}}{1 - \frac{4\alpha_1\alpha_2}{r^6}} \\ a_{\perp} &= \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{p'_1 + p'_2}{E} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - \frac{2\alpha_1\alpha_2}{r^6}}{1 - \frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}} \end{aligned} \right\} \quad (8,4)$$

Если атомы, образующие молекулу, одинаковы, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ и

$$a_{\parallel} = \frac{2\alpha}{1 - \frac{2\alpha}{r^3}}, \quad a_{\perp} = \frac{2\alpha}{1 + \frac{\alpha}{r^3}}. \quad (8,4a)$$

Мы видим, что, согласно этой теории, продольная поляризуемость двухатомной молекулы должна быть больше, чем поперечная. Это должно, очевидно, относиться к любым многоатомным линейным молекулам. Можно сформулировать общее положение: поляризуемость должна быть наибольшей в том направлении, в котором расположено наибольшее число поляризующихся атомов. На основании теории Зильберштейна можно, например, предсказать, что поляризуемость молекулы бензола в плоскости кольца должна быть больше, чем в направлении, перпендикулярном кольцу. Расчеты в духе теории Зильберштейна были действительно распространены и на более сложные случаи.¹

Теория Зильберштейна неоднократно применялась к расчетам молекулярно-оптических постоянных, в частности интенсивностей и поляризаций спектральных линий комбинационного рассеяния. Очевидно, что выражения типа (8,4) и (8,4a) позволяют вычислить и тензор производной поляризуемости по нормальной координате. Так, формулы (8,4a) дают:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial a_1}{\partial r}\right)_{r=r_0} &= \frac{-\frac{12\alpha^2}{r_0^4}}{\left(1 - \frac{2\alpha}{r_0^3}\right)^2}; \\ \left(\frac{\partial a_2}{\partial r}\right)_{r=r_0} &= \left(\frac{\partial a_3}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \frac{\frac{6\alpha^2}{r_0^4}}{\left(1 + \frac{\alpha}{r_0^3}\right)^2}. \end{aligned} \right\} \quad (8,5)$$

Следовательно, согласно теории Зильберштейна, продольная и поперечная составляющие тензора производной имеют раз-

¹ K. Ramapathan. Proc. Roy. Soc. A 107, 684 (1925): 110, 12 (1926); см. также Г. Стюарт. Структура молекул. ОНТИУ (1937)

ные знаки. Легко вычислить отсюда степень деполяризации спектральной линии комбинационного рассеяния для этого случая:

$$\begin{aligned} \Delta' &= \frac{6 \left(\frac{\partial a_1}{\partial r} - \frac{\partial a_2}{\partial r} \right)^2}{5 \left(\frac{\partial a_1}{\partial r} + 2 \frac{\partial a_2}{\partial r} \right)^2 + 7 \left(\frac{\partial a_1}{\partial r} - \frac{\partial a_2}{\partial r} \right)^2} = \\ &= \frac{6 \left(1 + \frac{2\alpha^2}{r_0^6} \right)^2}{20 \left(\frac{2\alpha}{r_0^3} - \frac{\alpha^2}{r_0^6} \right)^2 + 7 \left(1 + \frac{2\alpha^2}{r_0^6} \right)^2}. \end{aligned} \quad (8,6)$$

Очевидно, что значения Δ' , найденные таким образом, должны быть достаточно велики, так как, согласно (8,5) и (8,6),

$$\frac{\partial a_1}{\partial r} + 2 \frac{\partial a_2}{\partial r} \ll \frac{\partial a_1}{\partial r} - \frac{\partial a_2}{\partial r}.$$

Приведем результаты расчета степеней деполяризации линий комбинационного рассеяния для полносимметричных колебаний нескольких молекул, сделанного Кабанном и Руссе¹ на основе теории Зильберштейна.

ТАБЛИЦА 59

Молекула	Частоты колебаний в см^{-1}	$\Delta'_{\text{вычисл.}}$	$\Delta'_{\text{измер.}}$
O_2	1556	0,66	0,3
CO_2	1286	}	}
	1389		
CS_2	654	}	}
	799		
CO_8^{3-}	1067	0,78	0,2
C_6H_6	992	0,37	0,07

¹ J. Cabannes и A. Rousset. Journ. de Physique 1, 155 (1940).

Мы видим, что количественные результаты применения теории Зильберштейна резко расходятся с опытными, давая для степени деполаризации комбинационного рассеяния большое превышение и неправильную последовательность вычисленных значений Δ' по сравнению с измеренными.

Аналогичный расчет для степени деполаризации релеевского рассеяния дает

$$\Delta = \frac{\frac{6\alpha^2}{r^6}}{5 - 10 \frac{\alpha}{r^3} + 12 \frac{\alpha^2}{r^6}}. \quad (8,7)$$

Численные результаты и в этом случае расходятся с опытными.

Теория Зильберштейна основана на ложных физических предположках. Электронное облако в гомеоплярной молекуле принадлежит обоим атомам и нельзя рассматривать их электронные оболочки, как отдельные. Но даже для ионных молекул, где такое разделение имеет большие основания, теория Зильберштейна не может быть количественно правильной, так как принимает поле индуцированных диполей однородным на межатомных расстояниях и предполагает, что размеры диполей исчезающе малы по сравнению с этими расстояниями. Описанный индукционный эффект должен иметь место, но не в качестве единственного, определяющего анизотропную поляризуемость молекулы, а как некоторый дополнительный фактор. Было показано, что зильберштейновскому взаимодействию отвечают члены второго порядка малости при квантовомеханическом расчете поляризуемости методом последовательных приближений. Таким образом, теоретическое рассмотрение поляризуемости молекул должно проводиться либо на строгой квантовомеханической основе, либо полуэмпирически.

До некоторой степени оправдано применение теории индуцированных диполей в случае взаимодействия систем с практически изолированными электронными оболочками, расположенными на достаточно больших расстояниях друг от друга.

Мы уже говорили о расчетах двойного лучепреломления некоторых ионных кристаллов, основанных на такого рода

соображениях (ср. § 20). С еще большими основаниями эти соображения применимы при изучении межмолекулярного взаимодействия.¹ Легко показать, что если, например, две анизотропные молекулы ориентируются параллельно друг другу вдоль направления наибольшей поляризуемости, то анизотропия поляризуемости, приходящаяся на каждую молекулу, должна понизиться вследствие действия индуцированных диполей. Средняя поляризуемость каждой молекулы остается при этом практически неизменной. Бриглеб² пытался объяснить таким образом расхождение между измеренными и вычисленными на основании газовой теории постоянными Керра жидкостей. Однако, этот эффект должен быть незначителен и должен перекрываться прямым влиянием корреляции ориентаций, рассмотренной в главе 7.

Последовательная квантовомеханическая теория в принципе дает возможность вычислить составляющие тензора поляризуемости молекулы. Однако такого рода вычисления практически возможны только для простейших систем, содержащих малое число электронов. Речь идет о применении приближенных методов решения уравнения Шредингера, так как собственные функции молекулы нельзя получить в строгой форме; как известно, с достаточной надежностью эти методы удалось применить только в случае молекулы водорода. Поляризуемость H_2 вычислялась неоднократно. Необходимо подчеркнуть, что часто цитируемая работа Мровка,³ в которой подобный расчет был предпринят впервые, является ошибочной, как это было впоследствии признано и самим автором. В этой работе, в отличие от всех последующих, продольная поляризуемость молекулы H_2 оказалась меньше поперечной. Мровка пользовался обычным методом теории возмущений, но не учел ряда существенных факторов. В последующих работах обычно применялся вариационный метод приближенного решения уравнения Шредингера. Мы уже упоминали о работе Кирквуда (стр. 77).

Наилучший расчет тензора поляризуемости молекулы H_2 , а также тензора производной поляризуемости по межатом-

¹ См. М. В. Волькенштейн. ДАН 32, 185 (1941).

² Briegleb. Zwischenmolekulare Wechselwirkung.

³ В. Мровка. Zs. Phys. 70, 300 (1932); 84, 448 (1933).

ному расстоянию сделан в недавних работах М. Н. Адамова и М. Г. Веселова.¹

В этих работах применен оригинальный вариационный метод и в собственной функции молекулы H_2 учитываются ионные члены. Результаты находятся в прекрасном согласии с опытом (табл. 60).

ТАБЛИЦА 60

$a_{\parallel} \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$		$a_{\perp} \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$		$b \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$		$g \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$	
Вычисл.	Измер.	Вычисл.	Измер.	Вычисл.	Измер.	Вычисл.	Измер.
0,93	0,96	0,71	0,74	2,35	2,44	0,22	0,22

$\Delta \cdot 100$		$\frac{\partial a_{\parallel}}{\partial r} \cdot 10^{16}$	$\frac{\partial a_{\perp}}{\partial r} \cdot 10^{16}$	Δ'	
Вычисл.	Измер.	Вычисл.	Вычисл.	Вычисл.	Измер.
1,90	1,78	1,70	0,98	0,06	0,05

Таким образом, установлено, что $a_{\parallel} - a_{\perp} > 0$ в соответствии с качественными выводами теории Зильберштейна, однако в силу совершенно иных причин. Это обстоятельство, как показывает опыт, следует считать универсальным для линейных молекул. В то же время одинаковые положительные знаки производных $\frac{\partial a_{\parallel}}{\partial r}$ и $\frac{\partial a_{\perp}}{\partial r}$ подтверждаются и другими соображениями и опытными данными (см. ниже). Этот последний результат находится, как мы видели, в противоречии с теорией Зильберштейна.

¹ М. Г. Веселов и М. Н. Адамов. ДАН 57, 235 (1947); М. Н. Адамов. ДАН 62, 461 (1948).

§ 47. Валентно-оптическая схема

В основу полуэмпирической классической теории молекулярно-оптических свойств молекул могут быть положены экспериментально установленные свойства аддитивности, имеющие место у большой совокупности органических соединений. С этими свойствами мы уже встречались при рассмотрении молекулярных рефракций (гл. 2, § 7). Мы видели, что молекулярная рефракция (средняя поляризуемость) молекулы может быть в случае аддитивных соединений представлена, как сумма рефракций химических связей, эту молекулу образующих. Для следа тензора поляризуемости можно написать

$$b = \sum_n b^{(n)}, \quad (8,8)$$

где $b^{(n)}$ — след тензора поляризуемости отдельной связи и суммирование распространяется по всем связям в молекуле. В данном случае речь идет о скалярной аддитивности.

Ценность свойств аддитивности заключается в том, что, применяя, например, значения $b^{(n)}$, характерные для отдельных связей, мы имеем возможность вычислять b для любых молекул, содержащих эти связи. Тем самым, относительно небольшое число постоянных, скажем, величины $b^{(n)}$ для связей C—C, C—H, C=C, C—N, N—H, C=O, O—H, C—O и т. д., может быть применено для расчета величин b , характерных для значительно большего числа различных молекул. При этом, конечно, следует иметь в виду возможные отклонения от аддитивности.

Представление об аддитивности свойств отдельных связей заимствовано из классической химической теории строения органических соединений. В самом деле, это же представление фигурирует в теории строения Бутлерова, с такой широтой и с таким успехом применяемой в органической химии. Как известно, теория строения, в органической химии пользуется валентной схемой изображения химических соединений. Необходимо отметить попутно, что теория строения далеко не исчерпывается валентной схемой и много богаче ее по содержанию. Развитие стереохимии и физических методов исследования (рентгено- и электронография, молекулярная спектроскопия и т. д.) показало, что валентная схема

в ряде случаев действительно отражает реальное строение молекулы. Валентная схема в скрытом виде предполагает аддитивность свойств химических связей, т. е. именно сохранение свойств одних и тех же связей, изображаемых одинаковым валентным штрихом, при переходе от одной молекулы к другой. Тем самым, любые величины, характеризующие свойства молекулы, представляются валентной схемой суммой соответствующих величин, относящихся к содержащимся в молекулах связям.

Такое представление допустимо и целесообразно в качестве первого приближения во всех тех случаях, где опыт указывает на приблизительную аддитивность каких-либо физических свойств молекул — например их теплот образования. То, что такая аддитивность, даже в наиболее благоприятных случаях, является приблизительной, очевидно из самых общих методологических соображений и отчетливо формулировалось Бутлеровым и Марковниковым. Валентная схема учитывает взаимодействия атомов в пределах одной связи, но не взаимодействие связей. Задача исследователя, применяющего естественные для первой стадии исследования представления об аддитивности, состоит в установлении единой теории, объясняющей различные явления, исходя из общей основы, и в нахождении границ применения схемы аддитивности. Очевидно, что, применяя схему аддитивности, действительно возможно выявить и рассмотреть не только свойства отдельных связей и молекулы в целом, но и взаимодействия связей, выражающиеся в отклонениях от аддитивности. Эти взаимодействия представляют особый интерес для физики и химии.¹

Мы можем расширить схему аддитивности, применив ее не только к скалярной величине следа тензора поляризуемости, но и к другим векторным и тензорным величинам, определяющим молекулярно-оптические свойства вещества.² Такими величинами являются вектор дипольного момента, тензор поляризуемости и, как мы увидим в главе 10, тензор диамагнитной восприимчивости.

¹ М. Волькенштейн. Вестник ЛГУ, № 5 (1948).

² М. Волькенштейн. Успехи физ. наук 29, 63 (1946);

М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов. Колебания молекул, т. 2, гл. 20.

Векторная аддитивность постоянных дипольных моментов, выражаемая соотношением

$$\vec{p} = \sum_n \vec{p}^{(n)}, \quad (8,9)$$

широко применяется в теории электрических свойств молекул.¹ Как мы увидим, это соотношение может быть с успехом использовано и при расчете дипольной части постоянной Керра. Обозначив величину электрического момента отдельной связи посредством μ_n , мы можем переписать соотношение (8,9) в скалярной форме для трех составляющих вектора \vec{p} молекулы в молекулярно-неподвижной системе координат

$$p_\sigma = \sum_n p_\sigma^{(n)} = \sum_n \mu_n (n\sigma), \quad (8,10)$$

где $(n\sigma)$ направляющий косинус дипольного момента n -ой связи, который мы считаем параллельным самой связи. Значения μ_n приводятся в ряде монографий. См., например,¹.

Наибольший интерес представляет распространение схемы аддитивности на отдельные составляющие тензора поляризуемости. Это должно дать возможность расчетов постоянной Керра и степени деполяризации релеевского рассеяния.

Припишем каждой связи в молекуле свой собственный тензор поляризуемости с главными значениями α_{nm} (n — номер связи, $m = 1, 2, 3$). В соответствии с валентной схемой примем, что одна из главных осей эллипсоида α_{nm} направлена вдоль связи, а две других к ней перпендикулярны. Тогда мы можем написать

$$a_{\sigma\rho} = \sum_n a_{\sigma\rho}^{(n)}, \quad (8,11)$$

где

$$a_{\sigma\rho}^{(n)} = \sum_{m=1}^3 \alpha_{nm} (nm\sigma) (nm\rho); \quad (8,12)$$

$(nm\sigma)$ — направляющий косинус m -го направления n -ой связи.

Значения α_{nm} , характеризующие n -ую связь, могут быть получены из сопоставления величин постоянной Керра, сте-

¹ Ср. М. Волькенштейн. Строение молекул. Изд. АН (1947).

пеней деполаризации релеевского рассеяния и рефракций нескольких соединений, содержащих связи, которые принимаются одинаковыми. Так, сопоставляя значение постоянных Керра и рефракций для молекул CH_3Cl , CH_2Cl_2 и CHCl_3 , которые рассматривались как вещества, содержащие всего лишь два рода связей, одинаковых во всех трех молекулах $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{Cl}$, Заксе¹ вычислил величины α_{nm} для этих связей. Обратное вычисление постоянных Керра дает хорошее совпадение с опытом (табл. 61).

ТАБЛИЦА 61

Молекула	$K_{\text{измер.}} \cdot 10^{12}$	$K_{\text{вычисл.}} \cdot 10^{12}$
CH_3Cl	41	42
CH_2Cl_2	13,7	12,0
CHCl_3	-28	-23

В дальнейшем Денбай² и другие вычислили значения α_{nm} для целого ряда связей. Приводим таблицу значений Денбая (табл. 62).

ТАБЛИЦА 62

Связь	$\alpha_1 \cdot 10^{24}$	$\alpha_2 \cdot 10^{24}$	$\frac{1}{3} (\alpha_1 + 2\alpha_2) \cdot 10^{24}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{24}$
$\text{C}-\text{H}$	0,79	0,58	0,65	0,21
$\text{C}-\text{C}$	1,82	0,02	0,62	1,80
$\text{C}=\text{C}$	2,86	1,06	1,66	1,80
$\text{C}-\text{Cl}$	3,67	2,08	2,61	1,59
$\text{C}-\text{Br}$	5,04	2,88	3,60	2,16
$\text{H}-\text{Cl}$	3,13	2,39	2,64	0,74
$\text{H}-\text{Br}$	4,23	3,32	3,62	0,91
$\text{H}-\text{J}$	6,58	4,89	5,45	1,69

¹ G. Sachsze. Phys. Zs. 36, 357 (1935).

² K. Denbigh. Trans. Farad. Soc. 36, 939 (1940);

М. Волькенштейн. Успехи физ. наук. 29, 54 (1946).

Денбай считает эллипсоиды всех рассмотренных связей аксиально-симметричными. Современные представления о строении электронных оболочек молекул допускают приближенную аксиальную симметрию для σ - (единичных) связей и отвергают такую симметрию для π - (кратных) связей в нелинейных многоатомных молекулах. Конечно, все связи в линейных молекулах должны иметь аксиальную симметрию.

Следует считать мало правдоподобной громадную анизотропию поляризуемости связи С—С. Однако применение этих эффективных значений дает, как мы увидим, хорошее совпадение с опытом.

Легко видеть, что соотношение (8,8) вытекает из соотношений (8,11) и (8,12). В самом деле

$$\begin{aligned} b &= \sum_{\sigma=\xi, \eta, \zeta} a_{\sigma\sigma} = \sum_{\sigma} \sum_n a_{\sigma\sigma}^{(n)} = \sum_{\sigma} \sum_n \sum_m \alpha_{nm} (nm\sigma)^2 = \\ &= \sum_n \sum_m \alpha_{nm} \sum_{\sigma} (nm\sigma)^2 = \sum_n \sum_m \alpha_{nm} = \\ &= \sum_n (\alpha_{n1} + \alpha_{n2} + \alpha_{n3}) = \sum_n b^{(n)}. \end{aligned} \quad (8,13)$$

Реальное обоснование аддитивности поляризуемостей отдельных связей следует искать в спектроскопии молекул. Такое обоснование действительно удается найти (ср. гл. 12).

Рассмотрим теперь, как упрощаются соотношения (8,11), (8,12) для случая аксиально-симметричных эллипсоидов α_{nm} (α_{n1} ; $\alpha_{n2} = \alpha_{n3}$). Имеем:

$$a_{\sigma\rho}^{(n)} = \alpha_{n1} (n1\sigma)(n1\rho) + \alpha_{n2} \{(n2\sigma)(n2\rho) + (n3\sigma)(n3\rho)\}.$$

И, так как направления $n1$, $n2$, $n3$ взаимно перпендикулярны, (они образуют „систему координат, закрепленную в n -ой связи“):

$$(n1\sigma)(n1\rho) + (n2\sigma)(n2\rho) + (n3\sigma)(n3\rho) = \delta_{\sigma\rho}.$$

Следовательно,

$$a_{\sigma\rho}^{(n)} = (\alpha_{n1} - \alpha_{n2})(n1\sigma)(n1\rho) + \alpha_{n2}\delta_{\sigma\rho} \quad (8,14)$$

и

$$a_{op} = \sum_n \{(\alpha_{n1} - \alpha_{n2})(n1\sigma)(n1\rho) + \alpha_{n2}\delta_{op}\}. \quad (8,15)$$

Считая, что направление $n1$ совпадает с направлением самой n -ой связи, мы убеждаемся в том, что для расчета a_{op} нужно знать, помимо α_{n1} и α_{n2} , только направляющие косинусы самих связей. Эти величины могут быть, в свою очередь, выражены через валентные углы в молекуле. Разберем простейший случай трехатомной нелинейной симметричной молекулы (симметрия C_{2v} , рис. 104), содержащей две одинаковые связи, образующие валентный угол φ , например, молекулы H_2O . Главные направления тензора поляризуемости молекулы находятся непосредственно из соображений симметрии. Пусть ось ζ направлена вдоль оси симметрии C_2 молекулы, ось ξ перпендикулярно ей в плоскости молекулы, ось η перпендикулярно к плоскости молекулы. Имеем

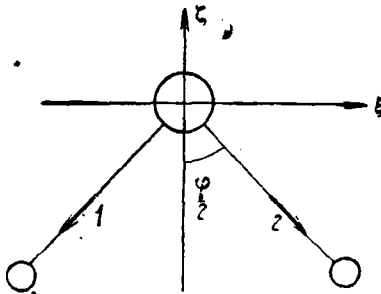


Рис. 104. Молекула XY_2 симметрии C_{2v} .

$$(11\zeta) = (21\zeta) = -\cos \frac{\varphi}{2},$$

$$(11\xi) = -\sin \frac{\varphi}{2}, \quad (21\xi) = \sin \frac{\varphi}{2},$$

$$(11\eta) = (21\eta) = 0.$$

Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} a_{\zeta\zeta} &= (\alpha_{11} - \alpha_{12}) \cos^2 \frac{\varphi}{2} + \alpha_{12} + (\alpha_{21} - \alpha_{22}) \cos^2 \frac{\varphi}{2} + \alpha_{22} \\ a_{\xi\xi} &= (\alpha_{11} - \alpha_{12}) \sin^2 \frac{\varphi}{2} + \alpha_{12} + (\alpha_{21} - \alpha_{22}) \sin^2 \frac{\varphi}{2} + \alpha_{22} \\ a_{\eta\eta} &= \alpha_{12} + \alpha_{22}. \end{aligned} \right\} (8,16)$$

И, так как $\alpha_{11} = \alpha_{21} = \alpha_1$, $\alpha_{12} = \alpha_{22} = \alpha_2$,

$$\left. \begin{aligned} a_{\zeta\zeta} &= 2(\alpha_1 - \alpha_2) \cos^2 \frac{\varphi}{2} + 2\alpha_2 = \\ &= 2\alpha_1 \cos^2 \frac{\varphi}{2} + 2\alpha_2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \\ a_{\xi\xi} &= 2(\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \frac{\varphi}{2} + 2\alpha_1 = \\ &= 2\alpha_1 \sin^2 \frac{\varphi}{2} + 2\alpha_2 \cos^2 \frac{\varphi}{2} \\ a_{\eta\eta} &= 2\alpha_2. \end{aligned} \right\} \quad (8,16a)$$

Следовательно

$$b = a_{\xi\xi} + a_{\eta\eta} + a_{\zeta\zeta} = 2(\alpha_1 + 2\alpha_2)$$

и анизотропия

$$\begin{aligned} g &= \left\{ \frac{1}{2} [(a_{\xi\xi} - a_{\eta\eta})^2 + (a_{\eta\eta} - a_{\zeta\zeta})^2 + (a_{\zeta\zeta} - a_{\xi\xi})^2] \right\}^{1/2} = \\ &= 2(\alpha_1 - \alpha_2) \left(1 - 3 \cos^2 \frac{\varphi}{2} + 3 \cos^4 \frac{\varphi}{2} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (8,17)$$

В то время как след тензора обладает свойством аддитивности, анизотропия таким свойством не обладает, ибо зависит от валентного угла между связями. Можно, однако, показать справедливость общего правила, согласно которому анизотропия тензора поляризуемости молекулы зависит только от анизотропий тензоров поляризуемостей отдельных связей, но не от их следов.

Изложенные соображения и формулы, относящиеся к аддитивности векторов дипольных моментов и тензоров поляризуемости (а также их производных по нормальным координатам колебаний молекул, см. ниже), были нами названы валентно-оптической схемой.¹

§ 48. Применение валентно-оптической схемы к теории поляризации релеевского рассеяния и явления Керра

В этом параграфе мы рассмотрим несколько примеров расчета постоянных Керра и степеней деполяризации релеевского рассеяния, сделанных на основе валентно-оптической схемы.

¹ М. Волькенштейн. Успехи физич. наук. 29, 54 (1946).

Эллипсоиды поляризуемости ксилолов.¹ Соединения, содержащие бензольное кольцо, вообще говоря, не относятся к аддитивным. Поэтому имеет смысл применять валентно-оптическую схему для такого сложения тензорных составляющих, в котором учитывается взаимодействие связей. Если предположить, что каждый заместитель бензольного кольца взаимодействует только с кольцом и что это взаимодействие не зависит от присутствия других заместителей, то валентно-оптическую схему можно применить к замещенным бензола, приписав определенные тензоры поляризуемости не отдельным связям, а бензольному кольцу в целом и замещающим группам. Следовательно, возможно, воспользовавшись данными, относящимися к бензолу и толуолу, вычислить тензоры поляризуемости для трех ксилолов.

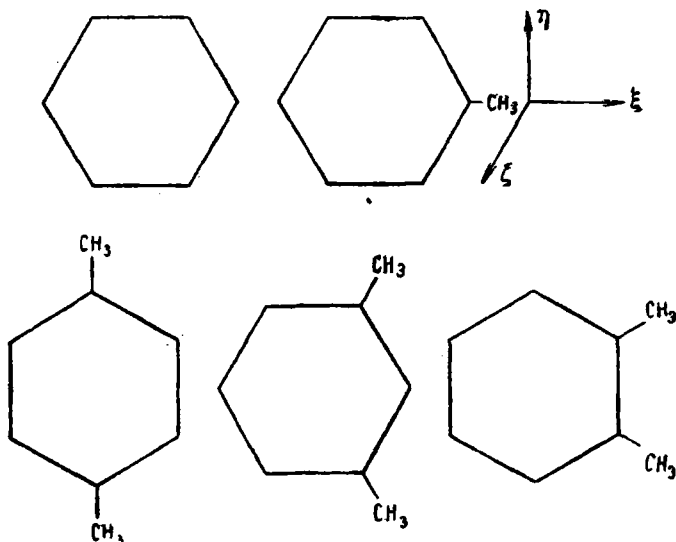


Рис. 105. Бензол, толуол и ксилолы.

Расположение осей ξ , η , ζ показано на рис. 105. Обозначим посредством α_ζ ; $\alpha_\xi = \alpha_\eta$ поляризуемости бензольного кольца.

Согласно табл. 51, имеем

$$\alpha_\zeta = 63,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3,$$

$$\alpha_\xi = \alpha_\eta = 123,1 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3.$$

¹ H. Stuart u. H. Volkmann. Zs. Phys. 80, 107 (1933).

При замене одного из водородов бензола на CN_3 получаем толуол с поляризуемостями

$$a_{\zeta} = \alpha_{\zeta} + \beta_{\zeta} - \gamma_{\zeta} = 74,8$$

$$a_{\xi} = \alpha_{\xi} + \beta_{\xi} - \gamma_{\xi} = 156,4$$

$$a_{\eta} = \alpha_{\eta} + \beta_{\eta} - \gamma_{\eta} = 136,6,$$

где β_{σ} — главные поляризуемости группы $\text{C}-\text{CN}_3$, а γ_{σ} — главные поляризуемости связи $\text{C}-\text{H}$. Обозначив разность $\beta_{\sigma} - \gamma_{\sigma}$ посредством δ_{σ} , имеем

$$\delta_1 = \delta_{\xi} = a_{\xi} - \alpha_{\xi} = 33,3$$

$$\delta_2 = \delta_{\eta} = a_{\eta} - \alpha_{\eta} = 13,5 \cong \delta_3 = \delta_{\zeta} = a_{\zeta} - \alpha_{\zeta} = 11,3.$$

Для ксилолов можем, в соответствии с (8,12), написать (ср. рис. 105)

$$\left. \begin{aligned} a_{\zeta} &= \alpha_{\zeta} + 2\delta_3 \\ a_{\xi} &= \alpha_{\xi} + 2\delta_1 \cos^2 \frac{\varphi}{2} + 2\delta_2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \\ a_{\eta} &= \alpha_{\eta} + 2\delta_1 \sin^2 \frac{\varphi}{2} + 2\delta_2 \cos^2 \frac{\varphi}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (8,18)$$

Здесь φ — угол между связями $\text{C}-\text{CN}_3$, равный для п-ксилола 180° , для м-ксилола 120° и для о-ксилола 60° . Имеем для п-ксилола:

$$a_{\xi} = \alpha_{\xi} + 2\delta_2 = 150,1$$

$$a_{\eta} = \alpha_{\eta} + 2\delta_1 = 189,7$$

$$a_{\zeta} = \alpha_{\zeta} + 2\delta_3 = 86,1,$$

для м-ксилола

$$a_{\xi} = \alpha_{\xi} + 2\left(\delta_1 \frac{1}{4} + \delta_2 \frac{3}{4}\right) = 156,0$$

$$a_{\eta} = \alpha_{\eta} + 2\left(\delta_1 \frac{3}{4} + \delta_2 \frac{1}{4}\right) = 179,8$$

$$a_{\zeta} = 86,1$$

и для о-ксилола

$$a_{\xi} = \alpha_{\xi} + 2\left(\delta_1 \frac{3}{4} + \delta_2 \frac{1}{4}\right) = 179,8$$

$$a_{\eta} = \alpha_{\eta} + 2\left(\delta_1 \frac{1}{4} + \delta_2 \frac{3}{4}\right) = 156,0$$

$$a_{\zeta} = 86,1.$$

Сопоставим с опытными данными (табл. 63).

ТАБЛИЦА 63

	П-КСИЛОЛ		М-КСИЛОЛ		О-КСИЛОЛ			ВЫЧИСЛ.
	измер.	вычисл.	измер.	вычисл.	измер. для			
					$\Delta = 0,046$	$\Delta = 0,048$	$\Delta = 0,05$	
a_ϵ	(156)	150,1	161,6	156,0	190	183,6	179	179,8
a_γ	(182)	189,7	178,3	179,8	141	153,7	161,3	156,0
a_ζ	(88)	86,1	85,5	86,1	92	86	83	86,1

Совпадение следует признать достаточно хорошим. Аналогичные расчеты можно провести и для других дизамещенных бензола.

Явление Керра в растворах алифатических спиртов.¹ Мы уже упоминали в главе 7 о работе Цветкова и Маринина, посвященной изучению явления Керра в бензольных растворах спиртов с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$. Полученные данные эти авторы с успехом интерпретировали на основе валентно-оптической схемы.

Вычислим тензор поляризуемости полиметиленовой цепочки $(CH_2)_n$. Начнем с главных значений поляризуемости отдельного звена CH_2 . Направления осей 1, 2, 3 (ξ, η, ζ) показаны на рис. 106. Связь С—С с главными поляризуемостями α_1 ; $\alpha_2 \cong \alpha_3$ лежит в плоскости 1, 2; связь С—Н с главными поляризуемостями β_1 ; $\beta_2 \cong \beta_3$ в плоскости 2,3. Имеем для CH_2 :

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_1 \cos^2 \vartheta + \alpha_2 \sin^2 \vartheta + 2\beta_2 \\ \alpha_2 &= \alpha_1 \sin^2 \vartheta + \alpha_2 \cos^2 \vartheta + 2\beta_1 \sin^2 \vartheta + 2\beta_2 \cos^2 \vartheta \\ \alpha_3 &= \alpha_2 + 2\beta_1 \cos^2 \vartheta + 2\beta_2 \sin^2 \vartheta, \end{aligned} \right\} (8,19)$$

где $\vartheta = \frac{1}{2}(\pi - \varphi)$ и φ — тетраэдрический валентный угол между С—С-связями, равный $\sim 110^\circ$. Следовательно, $\vartheta \cong 35^\circ$.

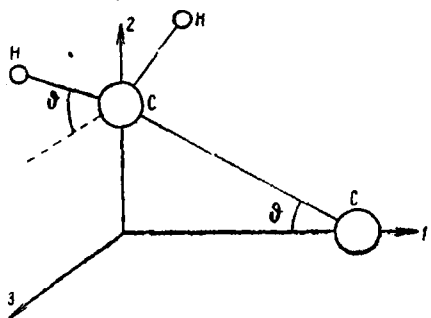


Рис. 106. К рассмотрению электрооптических свойств спиртов.

¹ В. Цветков и В. Маринин. ДАН 52, 67 (1948).

Воспользовавшись значениями α_1 , α_2 , β_1 , β_2 , приведенными в табл. 62

$$\alpha_1 = 18,8, \quad \alpha_2 = 0,2, \quad \beta_1 = 7,9, \quad \beta_2 = 5,8,$$

находим:

$$a_1 = 24,3, \quad a_2 = 19,3, \quad a_3 = 14,7,$$

что дает

$$a_{\text{СН}_2} = \frac{1}{3} (a_1 + a_2 + a_3) = 19,4 \cdot 10^{-25}.$$

Среднее возрастание молярной рефракции на группу СН_2 в ряду спиртов составляет $4,6 \text{ см}^3$, что дает для $a_{\text{СН}_2}$ значение $18,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Совпадение удовлетворительное.

Для приближенного расчета постоянных Керра авторы полагают

$$a_1 - a_2 \approx a_2 - a_3 \approx 4,6 \cdot 10^{-25} = \Delta a.$$

Для достаточно длинной жесткой полиметиленовой цепочки главные поляризуемости равны

$$A_1 = a_1(n+x), \quad A_2 = a_2(n+x), \quad A_3 = a_3(n+x), \quad (8,20)$$

где n — число групп СН_2 в цепи, а x — постоянный фактор, грубо учитывающий влияние конечных групп. Так как дипольный момент спирта, определяемый связями СО и ОН , не зависит от длины цепочки, молярную постоянную Керра (ср. 7,26) для растворенного вещества или газа

$$K = \frac{2\pi}{9} \frac{N_A}{45kT} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i, k=1, 2, 3} (A_i - A_k)^2 + \frac{1}{2kT} \sum_{i, k} (A_i - A_k) (p_i^2 - p_k^2) \right\} \quad (8,21)$$

можно, на основании изложенного, переписать в виде

$$K = \frac{2\pi}{9} \frac{N_A}{45kT} \left\{ 6(\Delta a)^2 (n+x)^2 + \frac{3\Delta a (n+x)}{kT} (p_1^2 - p_3^2) \right\}. \quad (8,22)$$

Наилучшее совпадение с опытом получается при $x=2$ и $p_1^2 - p_3^2 = -0,65 \cdot 10^{-18}$. Так как $p_{\text{СО}} = 0,7 \cdot 10^{-18}$ и $p_{\text{ОН}} = 1,7 \cdot 10^{-18}$, следует принять, что связь СО лежит в плоскости 1,3, а связь ОН занимает промежуточное положение между плоскостями 1,2 и 2,3.

Приводим таблицу вычисленных и измеренных значений K спиртов ($T=20^\circ\text{C}$), а также их рефракций и дипольных моментов (табл. 64).

Т А Б Л И Ц А 64

Вещество	n	R _D	ρ · 10 ¹⁸	K · 10 ¹²	
				измер.	вычисл.
C ₃ H ₇ OH	3	18,4	1,68	— 9,3	— 18,4
C ₄ H ₉ OH	4	22,3	1,71	— 16,0	— 20,3
C ₅ H ₁₁ OH	5	26,8	1,65	— 17,0	— 21,7
C ₇ H ₁₅ OH	7	35,3	1,74	— 21,0	— 22,6
C ₈ H ₁₇ OH	8	40,7	1,72	— 19,7	— 22,2
C ₉ H ₁₉ OH	9	45,4	1,73	— 18,5	— 21,2
C ₁₂ H ₂₅ OH	12	59,0	1,69	— 13,0	— 14,6
C ₁₄ H ₂₉ OH	14	67,4	1,68	— 6,2	— 7,3
C ₁₆ H ₃₃ OH	16	77,3	1,70	+ 7,5	+ 2,3
C ₁₈ H ₃₇ OH	18	86,9	1,66	+ 13,0	+ 14,3
C ₂₆ H ₅₃ OH	26	—	—	+ 70,3	+ 82,7

Удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о том, что, вопреки утверждениям Стюарта (стр. 433), длинные цепочки алифатических спиртов и, надо думать, углеводородов и их других замещенных, ведут себя в растворах, как достаточно жесткие образования.

Оптические свойства поворотных изомеров.¹ Классическая теория строения органических соединений исходит из представления о свободном внутреннем вращении частей молекулы вокруг единичного валентного штриха, вокруг связи, таким штрихом изображаемой, в отличие от сильно заторможенного вращения вокруг кратных связей. В настоящее время твердо установлено, что и вращение около единичных связей до некоторой степени заторможено, хотя далеко не в той степени, в которой это имеет место в соединениях с кратными связями. Если молекулы содержат группы, лишенные аксиальной симметрии, то в результате внутренних поворотов, вследствие торможения вращения, могут возникнуть различные модификации молекулы, отличающиеся друг от друга пространственной конфигурацией и, соответственно, физическими свойствами. Время превращения одного поворотного изомера в другой — скорость внутреннего заторможенного вращения — при комнатной температуре имеет порядок величины 10⁻¹⁰ сек. Вещество, способное давать поворотные изомеры при данной температуре, представляет собой

¹ М. Волькенштейн. Вестник ЛГУ, № 2 (1947); М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов, Колебания молекул, т. 2, гл. 28.

их равновесную смесь. Рассмотрим молекулярно-оптические свойства поворотных изомеров типа дизамещенных этана $\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{CH}_2\text{X}$. На рис. 107 изображены конфигурации такой молекулы, соответствующие, как легко видеть исходя из свойств симметрии, экстремальным значениям потенциальной энергии внутреннего вращения, зависимость которой от угла внутреннего вращения φ показана на рис. 108. На схематических изображениях рис. 107 ось $\text{C}-\text{C}$ перпендикулярна плоскости чертежа. Схемам a и b соответствуют минимумы потенциальной энер-

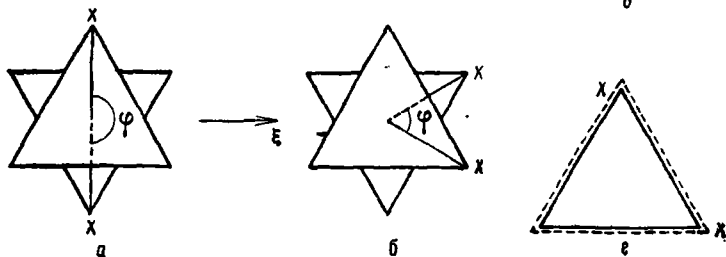


Рис. 107. Поворотные изомеры $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$.

гии — поворотные изомеры: a — транс, b — изогнутый. Схемам c и z соответствуют максимумы на кривой $U(\varphi)$ — эти состояния не реализуются.

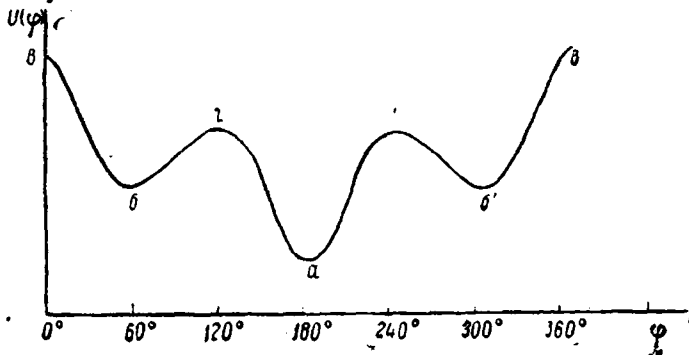


Рис. 108. Кривая $U(\varphi)$ для молекулы $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$.

Очевидно, что рефракции обоих изомеров должны быть одинаковы, так как они не зависят от относительного расположения связей. Напротив, анизотропии тензоров поляризуемости должны различаться. Выберем оси координат для молекул этого типа

следующим образом. Пусть ось ζ совпадает с направлением связи $C-H$, а ось ξ делит пополам угол φ , образованный проекциями связей $C-X$ на плоскость ξ, η (см. рис. 107). Тогда внутренний поворот системы на некоторый угол можно рассматривать как симметричное относительно оси ξ изменение угла φ . Очевидно, что транс-форме соответствует $\varphi = 180^\circ$, изогнутой $-\varphi = 60^\circ$ (или 300°). Будем считать, что связи $C-H$ и $C-X$ образуют с осью ζ (связь $C-C$) равные тетраэдрические углы θ ($\cos \theta = -\frac{1}{3}$). Воспользовавшись соотношением (8,15) и обозначив главные поляризуемости для связи $C-X$ $\alpha_1; \alpha_2 = \alpha_3$, $\alpha_1 - \alpha_2 = \Delta\alpha$, для связи $C-H$ $\beta_1; \beta_2 = \beta_3$ и $\beta_1 - \beta_2 = \Delta\beta$ и для связи $C-C$ $\gamma_1; \gamma_2 = \gamma_3$, находим тензор $a_{\sigma\rho}$ молекулы $XH_2C \cdot CH_2X$

$$(a_{\sigma\rho}) = \begin{pmatrix} a_{\xi\xi} & 0 & 0 \\ 0 & a_{\eta\eta} & a_{\eta\zeta} \\ 0 & a_{\eta\zeta} & a_{\zeta\zeta} \end{pmatrix}, \quad (8,23)$$

$$\begin{aligned} a_{\xi\xi} &= \gamma_3 + 2 \left(\Delta\alpha \sin^2 \theta \cos^2 \frac{\varphi}{2} + \alpha_2 \right) + \\ &+ 4 \left[\Delta\beta \sin^2 \theta \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{2} \cos^2 \frac{\varphi}{2} \right) + \beta_2 \right] \\ a_{\eta\eta} &= \gamma_2 + 2 \left(\Delta\alpha \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\varphi}{2} + \alpha_2 \right) + \\ &+ 4 \left[\Delta\beta \sin^2 \theta \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \cos^2 \frac{\varphi}{2} \right) + \beta_2 \right] \\ a_{\zeta\zeta} &= \gamma_1 + 2(\Delta\alpha \cos^2 \theta + \alpha_2) + 4(\Delta\beta \cos^2 \theta + \beta_2) \\ a_{\eta\zeta} &= 2(\Delta\beta - \Delta\alpha) \sin \theta \cos \theta \sin \frac{\varphi}{2}. \end{aligned} \quad (8,23a)$$

Тензор (8,23) не может быть приведен к главным осям, универсальным для любых молекул этого типа: расположение главных осей ξ' и ζ' зависит от угла φ и конкретных значений поляризуемостей.

Квадрат анизотропии тензора, не приведенного к главным осям, выражается формулой

$$\begin{aligned} g^2 &= \frac{3}{2} \sum_{\sigma, \rho} a_{\sigma\rho}^2 - \frac{1}{2} \left(\sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma} \right)^2 = \frac{1}{2} \{ (a_{\xi\xi} - a_{\eta\eta})^2 + \\ &+ (a_{\eta\eta} - a_{\zeta\zeta})^2 + (a_{\zeta\zeta} - a_{\xi\xi})^2 \} + 3(a_{\xi\eta}^2 + a_{\xi\zeta}^2 + a_{\eta\zeta}^2), \end{aligned} \quad (8,24)$$

т. е. в нашем случае

$$g^2 = \frac{1}{2} \{ (a_{\xi\xi} - a_{\eta\eta})^2 + \dots \} + 3a_{\eta\zeta}^2. \quad (8,24a)$$

Воспользовавшись данными для $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ и γ_1, γ_2 для связей $C-X$ ($X = Cl, Br, CH_3$), $C-H$ и $C-C$, приведенными в табл. 62, мы можем вычислить тензоры $a_{\sigma\rho}$ для обоих поворотных изомеров

молекул $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, $C_2H_2Cl_4$, $C_2H_2Br_4$, $C_2H_4(CH_3)_2$ (н-бутан).
Получаем, например, для изомеров 1,2-дихлорэтана (в 10^{-24} см³)

$$\text{транс} \begin{pmatrix} 7,06 & 0 & 0 \\ 0 & 9,52 & 0,87 \\ 0 & 0,87 & 8,80 \end{pmatrix} \quad \text{изогнутый} \begin{pmatrix} 8,90 & 0 & 0 \\ 0 & 7,68 & 0,44 \\ 0 & 0,44 & 8,80 \end{pmatrix}$$

Расчет дает следующие величины (табл. 65).

ТАБЛИЦА 65

Молекула	$g^2 \cdot 10^{43}$	$b \cdot 10^{24}$	$\Delta \cdot 100$	$\Delta_{\text{опыт}} 100$
$C_2H_4Cl_2$ транс . . .	7,05	} 25,38	1,3	—
изогн. . . .	1,89		0,35	
$C_2H_4Br_2$ транс . . .	12,52	} 31,2	1,5	} 3,7
изогн. . . .	3,36		0,4	
$C_2H_2Cl_4$ транс . . .	6,92	} 37,15	0,6	—
изогн. . . .	1,86		0,16	
$C_2H_2Br_4$ транс . . .	14,85	} 49,01	0,7	—
изогн. . . .	4,69		0,21	
$C_2H_4(CH_3)_2$ транс. .	9,32	} 23,44	2,0	} 1,0
изогн. . . .	3,68		0,8	

Таким образом g^2 и, соответственно, Δ для изогнутого изомера в 2—4 раза меньше, чем для транс-изомера. Приведем еще некоторые данные (табл. 66).

ТАБЛИЦА 66

Молекула	$\Delta \cdot 100$, вычисл. по аддитивн. схеме	$\Delta \cdot 100$ экспер.
C_2H_6	1,3	1,0
CH_3Cl	1,5	1,8
CH_2Cl_2	0,8	2,9
$CHCl_3$	0,4	1,8
CCl_4	0,0	0,2
C_2H_5Cl	0,8	1,6

Расхождения между вычисленными и измеренными значениями объясняются рядом причин.¹ Так или иначе, очевидно, что Δ для смеси поворотных изомеров должна зависеть от температуры.

Если молярные концентрации транс- и изогнутого изомера равны, соответственно, c_1 и c_2 ($c_1 + c_2 = 1$), получаем выражение

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{6(c_1 g_1^2 + c_2 g_2^2)}{5b^2 + 7(c_1 g_1^2 + c_2 g_2^2)} = \frac{6(c_1 \Delta_1 + c_2 \Delta_2) - 7 \Delta_1 \Delta_2}{6 - 7(c_1 \Delta_2 + c_2 \Delta_1)} \approx \\ &\approx \frac{6(c_1 \Delta_1 + c_2 \Delta_2)}{6 - 7(c_1 \Delta_2 + c_2 \Delta_1)} \approx c_1 \Delta_1 + c_2 \Delta_2. \end{aligned} \quad (8,25)$$

c_1 и c_2 меняются с ростом температуры в пределах от $c_1 = 1$, $c_2 = 0$ до $c_1 = c_2 = 0,5$.

Проведение соответствующих экспериментов над газами весьма затруднительно ввиду малости значений Δ_1 и Δ_2 .

Значительно сильнее должно сказываться наличие поворотных изомеров на величине постоянной Керра и ее температурном ходе. Здесь особенно существенна дипольная часть. В самом деле, транс-изомер молекулы $C_2H_4X_2$ должен иметь дипольный момент, равный нулю; дипольный момент изогнутого изомера может быть большим. Пользуясь правилами векторного сложения, находим

$$\begin{aligned} |\vec{p}| &= |p_{\xi}| = 2(\mu_{C-X} + \mu_{C-H}) \sin \theta \cos \varphi; \\ p_{\eta} &= p_{\zeta} = 0. \end{aligned} \quad (8,26)$$

Расчет дает для транс-изомера $p = 0$, для изогнутого $p = 3,76 \cdot 10^{-18}$. На опыте определяется эффективное значение дипольного момента равновесной смеси изомеров. Измеряемая ориентационная поляризация равна

$$P = c_1 P_1 + c_2 P_2 = c_1 \frac{p_1^2}{3kT} + c_2 \frac{p_2^2}{3kT} = \frac{P_{\text{эфф}}^2}{3kT}. \quad (8,27)$$

В нашем случае

$$P_{\text{эфф}} = p_2 \sqrt{c_2}. \quad (8,28)$$

Так как c_2 растет с температурой, $P_{\text{эфф}}$ также должно расти. Это действительно наблюдается. Отсюда можно определить $c_2(T)$.

Молярная постоянная Керра для смеси двух изомеров равна

$$K = c_1 K_1 + c_2 K_2. \quad (8,29)$$

¹ См. М. В. Волькенштейн. Вестник ЛГУ. Цит. соч.

Приведем таблицу результатов вычислений K для 1,2-дихлорэтана при различных температурах, сделанных на основании измерений $\rho_{\text{эфф}}$ при различных температурах с помощью валентно-оптической схемы.

ТАБЛИЦА 67

$T^{\circ} \text{K}$	$\rho_{\text{эфф}} \cdot 10^{18}$	c_2	$K_1 \cdot 10^{15}$	$K_2 \cdot 10^{15}$	$K \cdot 10^{15}$
305°	1,12	0,087	1,90	61,0	7,0
341	1,24	0,108	1,70	49,0	6,8
376	1,32	0,124	1,54	40,2	6,3
419	1,40	0,137	1,38	32,3	5,6
457	1,45	0,147	1,27	27,3	5,3
485	1,48	0,153	1,19	24,2	4,7
544	1,54	0,166	1,06	19,3	4,1

Опытные данные для газообразного дихлорэтана имеются только для температуры 381° К. При этих условиях $K = 4,7 \cdot 10^{-15}$, что соответствует вычисленному ($\sim 6,2$) по порядку величины. Следует иметь в виду, что, при той же температуре, c_2 в газе должно быть несколько меньше, чем c_2 в растворе, в котором определялось $\rho_{\text{эфф}}$.

Таким образом, внутреннее вращение и поворотная изомерия существенным образом влияют на молекулярнооптические свойства вещества. Мы еще вернемся к этому вопросу при рассмотрении оптической активности и теории этого явления, основанной на валентно-оптической схеме.

§ 49. Применение валентно-оптической схемы к теории колебательных спектров

Валентно-оптическая схема может быть применена к расчету интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасных спектрах многоатомных молекул. Соответствующая теория была предложена М. В. Волькенштейном и получила дальнейшее развитие в ряде работ М. Волькенштейна и М. Ельяшевича.¹

¹ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. 2.

М. В. Волькенштейн. Успехи физич. наук, цит. соч., ЖЭТФ 11, 642 (1941);

М. Волькенштейн и М. Ельяшевич. ДАН 42, 55 (1944) ЖЭТФ 15, 124 (1945);

М. Ельяшевич и М. Волькенштейн. Journ. of Phys. 9, 101, 326 (1945).

Как было уже рассказано в главе 6, интенсивности и поляризации колебательных спектральных линий в инфракрасных спектрах и в спектрах комбинационного рассеяния определяются, соответственно, производными дипольного момента молекулы и поляризуемости по нормальным координатам колебаний. Прямой теоретический (квантовомеханический) расчет этих величин практически невозможен за исключением самых простых случаев (например, молекула H_2 , ср. стр. 475). Пока к этой проблеме не удалось применить валентно-оптическую схему, все сведения о распределении интенсивностей в колебательных спектрах исчерпывались теми положениями, которые можно было вывести на основании свойств симметрии молекул. Применение валентно-оптической схемы позволило создать полуэмпирическую теорию интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах. Основная идея этой теории состоит в том, что не только дипольные моменты связей и их поляризуемости являются аддитивно складывающимися величинами, характерными для тех или иных связей, независимо от того, о какой молекуле (из числа обладающих аддитивными свойствами) идет речь, но такими же характерными постоянными связей являются производные дипольного момента связей и их главных поляризуемостей по изменению длины связи

$$\frac{\partial \mu}{\partial q}, \frac{\partial \alpha_1}{\partial q}, \frac{\partial \alpha_2}{\partial q}, \frac{\partial \alpha_3}{\partial q}.$$

Каждая нормальная координата, описывающая колебания молекулы, может быть представлена линейной комбинацией естественных координат, введенных М. Ельяшевичем¹ — изменений длин связей q и изменений валентных углов γ .

Имеем $3n - 6$ ($3n - 5$) уравнений

$$Q_i = \sum_k c_{ik} q_k + \sum_s d_{is} \gamma_s \quad (8,30)$$

и, следовательно,

$$\left. \begin{aligned} q_k &= C_{k1} Q_1 + \dots + C_{k, 3n-6} Q_{3n-6} \\ \gamma_s &= D_{s1} Q_1 + \dots + D_{s, 3n-6} Q_{3n-6} \end{aligned} \right\} \quad (8,30a)$$

¹ См. М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов. Колебания молекул, т. 1.

Рассмотрим случай комбинационного рассеяния. Интенсивности и поляризации линий в спектре определяются тензорами

$$\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i}.$$

Согласно (8,11), можем написать

$$\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i} = \sum_n \frac{\partial a_{\sigma\rho}^{(n)}}{\partial Q_i}. \quad (8,31)$$

Аналогичным образом, для случая инфракрасных спектров

$$\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_i} = \sum_n \frac{\partial p_{\sigma}^{(n)}}{\partial Q_i}. \quad (8,32)$$

Воспользовавшись естественными координатами q и γ , находящимися в соответствии с валентно-оптической схемой, напишем

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i} &= \left(\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i} \right)_{\gamma} + \left(\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i} \right)_{q} = \\ &= \sum_n \sum_k \frac{\partial a_{\sigma\rho}^{(n)}}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial Q_i} + \sum_n \sum_s \frac{\partial a_{\sigma\rho}^{(n)}}{\partial \gamma_s} \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_i}. \end{aligned} \quad (8,33)$$

Производные $\frac{\partial q_k}{\partial Q_i}$ и $\frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_i}$ находятся непосредственно из уравнений (8,30а). Что касается производных поляризуемости по естественным координатам, то они находятся на основании валентно-оптической схемы. В самом деле, первый член выражения (8,33) равен

$$\left(\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i} \right)_{\gamma} = \sum_{nm} \frac{\partial a_{nm}}{\partial q_n} (nm\sigma)(nm\rho) \frac{\partial p_n}{\partial Q_i} \quad (8,34)$$

и второй член

$$\left(\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i} \right)_{q} = \sum_{nm} \alpha_{nm} \frac{\partial}{\partial \gamma_s} \{ (nm\sigma)(nm\rho) \} \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_i}. \quad (8,35)$$

Концепция аддитивности выражается здесь в том, что по предположению

$$\frac{\partial \alpha_{nm}}{\partial q_k} = \delta_{nk}, \quad \frac{\partial \alpha_{nm}}{\partial \gamma_s} = 0, \quad (8,36)$$

т. е. в нулевом приближении валентно-оптической схемы предполагается, что поляризуемость данной связи не зависит от изменения длин других связей и от изменения валентных углов. Аналогичным образом,

$$\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_i} = \sum_n \frac{\partial \mu_n}{\partial q_n} (n\sigma) \frac{\partial q_n}{\partial Q_i} + \sum_{n, s} \mu_n \frac{\partial}{\partial \gamma_s} (n\sigma) \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_i}, \quad (8,37)$$

причем

$$\frac{\partial \mu_n}{\partial q_k} = \delta_{nk}, \quad \frac{\partial \mu_n}{\partial \gamma_s} = 0. \quad (8,38)$$

Так как

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_s} \sum_m (nm\sigma)(nm\rho) = \frac{\partial}{\partial \gamma_s} \delta_{\sigma\rho} = 0,$$

имеем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i} \right)_q &= - \sum_{n, s} \left\{ (\alpha_{n1} - \alpha_{n2}) \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [(n2\sigma)(n2\rho)] + \right. \\ &\quad \left. + (\alpha_{n1} - \alpha_{n3}) \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [(n3\sigma)(n3\rho)] \right\} \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_i}. \end{aligned} \quad (8,35a)$$

В случае связей с аксиальной симметрией, для которых принимаем

$$\frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q_n} = \frac{\partial \alpha_{n3}}{\partial q_n}, \quad \alpha_{n2} = \alpha_{n3}.$$

имеем:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i} \right)_q &= \sum_{n; s} (\alpha_{n1} - \alpha_{n2}) \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [(n1\sigma)(n1\rho)] \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_i} \\ \left(\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i} \right)_r &= \sum_n \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{n1}}{\partial q_n} - \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q_n} \right) (n1\sigma)(n1\rho) + \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q_n} \delta_{\sigma\rho} \right\} \frac{\partial q_n}{\partial Q_i} \end{aligned} \right\} (8,35b)$$

Выведенные соотношения позволяют сделать ряд существенных заключений о свойствах валентных и деформационных колебаний (мы уже указывали в § 35, 37, что можно приближенно разделить все колебания многоатомных молекул на валентные — такие, при которых изменяются главным образом валентные расстояния, и на деформационные — такие, при которых изменяются главным образом валентные

углы). Рассмотрим сначала свойства чисто деформационных колебаний.

Выведем выражение для следа тензора $\left(\frac{\partial a_{\sigma\rho}}{\partial Q_i}\right)_i$. Имеем:

$$\begin{aligned} b'_i &= \sum_{\sigma} \left(\frac{\partial a_{\sigma\sigma}}{\partial Q_i}\right)_{\sigma} = \sum_{\sigma} \sum_{n, m} \sum_{\sigma} \alpha_{nm} \frac{\partial}{\partial \gamma_{\sigma}} [(nm\sigma)^2] \frac{\partial \gamma_{\sigma}}{\partial Q_i} = \\ &= \sum_{nm} \sum_{\sigma} \alpha_{nm} \frac{\partial}{\partial \gamma_{\sigma}} \left\{ \sum_{\sigma} (nm\sigma)^2 \right\} \frac{\partial \gamma_{\sigma}}{\partial Q_i} = 0. \end{aligned} \quad (8,39)$$

Это имеет следующий наглядный смысл. Деформационные колебания многоатомных молекул сводятся к повороту отдельных связей из положения равновесия. При этом сферическая часть эллипсоида поляризуемости — след ее (8,14) — остается инвариантной, так как, согласно предположению об аддитивности, сами величины α_{nm} при поворотах связей не меняются. Поэтому изменение b'_i следа b равно нулю. Согласно (6,146), отсюда следует, что степень деполаризации линии комбинационного рассеяния, принадлежащей чисто деформационному колебанию, равна $6/7$, независимо от его симметрии.¹ Это положение, справедливое, конечно, лишь в нулевом приближении валентно-оптической схемы, дополняет приведенное на стр. 375 правило Плачека, гласящее, что $\Delta' = 6/7$ для не-полносимметричных колебаний. При этом существенно, что интенсивности и поляризации линий комбинационного рассеяния для чисто деформационных колебаний зависят только от анизотропии тензора α_{nm} , но не от производных $\frac{\partial \alpha_{nm}}{\partial q_n}$. Аналогичным образом, в инфракрасных спектрах интенсивности деформационных колебаний зависят от μ_n , а валентных от $\frac{\partial \mu_n}{\partial q_n}$.

Рассмотрим теперь валентные колебания. Начнем с двухатомных молекул. Условие $\alpha_2 \cong \alpha_3$ здесь соблюдается строго. Единственное нормальное колебание полносимметрично и нор-

¹ М. Волькенштейн и М. Ельяшевич. ДАН 41, 380 (1943).

М. Волькенштейн. ЖЭТФ 18, 138 (1948).

мальная координата Q связана с изменением длины связи q простым соотношением

$$q = CQ.$$

Отсюда получаем вид тензора $\frac{\partial a_{op}}{\partial Q}$

$$\frac{\partial a_{op}}{\partial Q} = \left\{ \left(\frac{\partial a_1}{\partial q} - \frac{\partial a_2}{\partial q} \right) (1\sigma)^2 + \frac{\partial a_2}{\partial q} \right\} C; \quad \frac{\partial a_{op}}{\partial Q} = 0. \quad (8,40)$$

И, так как $(1\zeta) = 1$, $(1\xi) = (1\eta) = 0$,

$$\left(\frac{\partial a_{op}}{\partial Q} \right) = C \begin{pmatrix} \frac{\partial a_1}{\partial q} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial a_2}{\partial q} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial a_2}{\partial q} \end{pmatrix} \quad (8,40a)$$

и степень деполяризации

$$\Delta'_1 = \frac{6g_1'^2}{5b_1'^2 + 7g_1'^2} = \frac{6 \left(\frac{\partial a_1}{\partial q} - \frac{\partial a_2}{\partial q} \right)^2}{5 \left(\frac{\partial a_1}{\partial q} + 2 \frac{\partial a_2}{\partial q} \right)^2 + 7 \left(\frac{\partial a_1}{\partial q} - \frac{\partial a_2}{\partial q} \right)^2}. \quad (8,41)$$

Можно показать, что для всех реальных молекул величины $\frac{\partial a_1}{\partial q}$ и $\frac{\partial a_2}{\partial q}$ имеют одинаковые положительные знаки.¹ К этому же выводу приводят расчеты Адамова для H_2 (см. выше стр. 475) и полуэмпирическое определение значений $\frac{\partial a_1}{\partial q}$ и $\frac{\partial a_2}{\partial q}$ для связей C—H, C—Cl, C—Br (см. ниже). Считая $\frac{\partial a_1}{\partial q}$, $\frac{\partial a_2}{\partial q} > 0$, мы приходим к заключению, что Δ'_1 имеет своим верхним пределом $1/2$, подобно Δ релейевского рассеяния, а не $6/7$. Степень деполяризации для колебания двухатомной молекулы или характеристического колебания отдельной молекулы не может превысить 0,5. Этот вывод подтверждается опытными данными.

¹ М. Волькенштейн. ЖЭТФ 18, 44 (1948).

Приводим таблицу значений Δ' для характеристических колебаний двухатомных молекул и отдельных связей.

Таблица 68

Связь	Молекула	Частота колебаний см^{-1}	Δ'	Связь	Молекула	Частота колебаний см^{-1}	Δ'
H—H	H ₂	4160	0,05	C—Br	H ₃ CBr	595	0,20
N≡N	N ₂	2330	0,19	C—I	H ₃ CI	523	0,25
O=O	O ₂	1555	0,26	C—H	Cl ₃ CH	3019	0,28
C≡O	CO	2155	0,29	C=O	H ₃ C·CO·C ₂ H ₅	1711	0,38
N=O	NO	1877	0,30	C=C	H ₂ C=C(CH ₃) ₂	1658	0,27
C—Cl	H ₃ CCl	710	0,15	P=O	POCl ₃	1292	0,4

При полносимметричном валентном колебании группы нескольких эквивалентных связей условие $\Delta' \leq 1/2$ сохраняется. Можно вывести выражение для Δ'_n колебания n эквивалентных связей, образующих друг с другом одинаковые углы φ ¹

$$\Delta'_n = \frac{6\Delta'_1 - 6\Delta'_1 \frac{n-1}{2n} 3 \sin^2 \varphi}{6 - 7\Delta'_1 \frac{n-1}{2n} 3 \sin^2 \varphi} \leq \Delta'_1. \quad (8,42)$$

Это соотношение также хорошо подтверждается опытом. В табл. 69 даны степени деполаризации для характеристических полносимметричных колебаний групп эквивалентных связей CH ($n=1$), CH₂ ($n=2$, симметрия C_{2v}), CH₃ ($n=3$, симметрия C_{3v}), CH₄ ($n=4$, симметрия T_d), вычисленных при помощи формулы (8,42), и опытные значения.

Интенсивность соответствующей линии получается, согласно валентно-оптической схеме, пропорциональной n .

¹ См. М. Волькенштейн. Успехи физич. наук 29, 54 (1946). Acta Physicochimica USSR 20, 833 (1945).

ТАБЛИЦА 69

Молекула	n	Δ'_n вычисл.	Δ'_n измер.	Частота см^{-1}
CHCl_3	1	(0,22)	(0,22)	3020
CH_2Cl_2	2	0,09	0,10	2986
CH_3Cl	3	0,03	0,05	2967
CH_4	4	0	0	2914

Расчет приводит к формуле

$$J_n \sim n \left\{ 5b_1'^2 + 13g_1'^2 \left(1 - \frac{n-1}{2n} 3 \sin^2 \varphi \right) \right\}. \quad (8,43)$$

Аналогичный расчет интенсивности инфракрасных полос дает

$$J_n^{\text{из}} \approx J_1^{\text{из}} \{ 1 + (n-1) \cos \varphi \}. \quad (8,44)$$

В этом случае интенсивность падает с увеличением числа эквивалентных связей — с ростом симметрии.

Рассмотрим другой случай полностью симметричных валентных колебаний молекул с простейшей симметрией. Для плоских молекул с симметрией D_{nh} ($n \geq 3$) тензор поляризуемости имеет аксиальную симметрию („одноосные“ молекулы). Его вид

$$(a_{op}) = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_2 \end{pmatrix}, \quad (8,45)$$

где a_1 соответствует направлению нормальному к плоскости молекулы. Согласно валентно-оптической схеме, для плоской молекулы с n связями

$$\begin{aligned} a_1 &= n\alpha_3 \\ a_1 + 2a_2 &= n(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3). \end{aligned} \quad (8,46)$$

Следовательно

$$(a_{2p}) = \frac{n}{2} \begin{pmatrix} 2\alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 + \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1 + \alpha_2 \end{pmatrix}, \quad (8,47)$$

Для полносимметричных колебаний таких молекул имеем $q = C'Q$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial a_{qp}}{\partial Q} \right) = \frac{C'n}{2} \begin{pmatrix} 2 \frac{\partial \alpha_3}{\partial q} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} + \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} + \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} \end{pmatrix}, \quad (8,48)$$

откуда

$$\Delta'_n = \frac{6 \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q} + \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} - 2 \frac{\partial \alpha_3}{\partial q} \right)^2}{20 \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q} + \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial q} \right)^2 + 7 \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q} + \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} - 2 \frac{\partial \alpha_3}{\partial q} \right)^2}. \quad (8,49)$$

Степени деполяризации для полносимметричных колебаний любых плоских молекул с симметрией D_{nh} , построенных из одинаковых связей, равны друг другу, независимо от числа связей.

В случае $\frac{\partial \alpha_2}{\partial q} = \frac{\partial \alpha_3}{\partial q}$








$$\Delta'_n = \frac{2\Delta'_1}{6 - 7\Delta'_1} \leq \frac{2}{5}. \quad (8,49a)$$

Опыт подтверждает и это положение.

Из всего изложенного вытекает, что степень деполяризации для любого характеристического чисто-валентного полносимметричного колебания одной связи или группы одинаковых связей всегда меньше $1/2$. Если в полносимметричном колебании представлены и изменения валентных расстояний и изменения валентных углов, то его степень деполяризации должна быть тем ближе к $6/7$, в чем большей степени это колебание деформационно. При прочих равных условиях, Δ' выше

для деформационных колебаний, чем для валентных. Следовательно, значение Δ' может служить „мерой деформационности“ колебания. Иллюстрируем эти положения таблицей, в которой сопоставлены значения Δ' для валентных и деформационных колебаний, относящихся к одному и тому же типу симметрии (табл. 70).

Таблица 70

Молекула	Группа связей	Симметрия	Деформац. колебание		Валентное колебание	
			частота	Δ'	частота	Δ'
CH_2Cl_2		C_{2v}	283	0,43	700	0,09
CH_2Br_2		C_{2v}	174	0,35	577	0,11
CH_2J_2		C_{2v}	121	0,42	483	0,19
SO_2		C_{2v}	525	0,50	1145	0,18
>CH_2		C_{2v}	1450	0,86	2850	0,10
AsCl_3		C_{3v}	195	0,61	406	0,08
PCl_3		C_{3v}	260	0,32	512	0,14
POCl_3	PCl_3	C_{3v}	267	0,4	486	0,05
ClCBr_3	CBr_3	C_{3v}	214	0,5	323	0,05

Мы видим, что Δ' для более низких по частоте деформационных колебаний всегда выше, чем для более высокочастотных валентных колебаний.

Таким образом, валентно-оптическая схема позволяет разобраться в свойствах спектров комбинационного рассеяния. Однако, этим возможности изложенной теории не исчерпываются. С ее помощью удастся непосредственно вычислять интенсивности и поляризации в колебательных спектрах ряда молекул — конечно, используя некоторые опытные данные.

Рассмотрим, например, группу молекул CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CH_4 , CH_3Br , CH_2Br_2 , CHBr_3 , CBr_4 . Согласно аддитивной схеме, в этих девяти молекулах имеется лишь три рода связей: C—H , C—Cl и C—Br . Будем считать их поляризуемости аксиально-симметричными. Тогда, в соответствии с изложенным, для вычисления интенсивности и поляризаций в спектрах комбинационного рассеяния этих веществ нужно знать всего лишь девять величин — значения $\frac{\partial \alpha_1}{\partial q}$, $\frac{\partial \alpha_2}{\partial q}$ и $\alpha_1 - \alpha_2$ для каждой из трех связей. Значения $\alpha_1 - \alpha_2$ могут быть, как мы видели, получены сопоставлением постоянных Керра, значений Δ и рефракций для соответствующих веществ. Значения $\frac{\partial \alpha_1}{\partial q}$ и $\frac{\partial \alpha_2}{\partial q}$ должны быть определены из опыта. С этой целью можно воспользоваться шестью значениями наиболее надежно определенных степеней деполяризации для следующих полностью симметричных колебаний

CHCl_3	3020 см^{-1}	$\Delta' = 0,22$ (C—H)
CH_2Cl_2	700 см^{-1}	$\Delta' = 0,09$ (>CCl_2)
CH_3Cl	712 см^{-1}	$\Delta' = 0,20$ (C—Cl)
CH_3Cl	2967 см^{-1}	$\Delta' = 0,05$ ($-\text{CH}_3$)
CH_3Br	610 см^{-1}	$\Delta' = 0,20$ (C—Br)
CH_2Br_2	577 см^{-1}	$\Delta' = 0,11$ (>CBr_2)

Исходя из этих величин и значений α_1 , α_2 , приведенных в табл. 62, находим¹

$$\begin{aligned} \text{C—H} \quad \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} &= 1,28 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2, & \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} &= 0,31 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \\ \text{C—Cl} \quad \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} &= 2,82 & \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} &= 0,68 \\ \text{C—Br} \quad \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} &= 3,23 & \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} &= 0,83. \end{aligned}$$

Эти величины являются в той же мере постоянными, характерными для связей, как и величины α_1 , α_2 . С помощью значений α_1 , α_2 и найденных значений $\frac{\partial \alpha_1}{\partial q}$, $\frac{\partial \alpha_2}{\partial q}$, мы можем

¹ М. В. Волькенштейн и М. А. Ельяшевич, ЖЭТФ 15, 124 (1945).

вычислить интенсивность всех 54 линий перечисленных молекул и $20 - 6 = 14$ значений Δ' для их полносимметрических колебаний.¹

Приведем результаты расчетов для CH_2Cl_2 (табл. 71).

ТАБЛИЦА 71

ν см ⁻¹	Тип колебания			Интенсивность			Δ'	
	симмет- рия	валент. или деформ.	связи и углы	вычисл.	измер. ²	измер. ³	вычисл.	измер.
283	<i>s</i>	δ	$\text{Cl}-\overset{\text{C}}{\text{---}}-\text{Cl}$	6,3	6,3	6,7	0,77	0,43
700	<i>s</i>	ν	>CCl_2	(10)	(10)	(10)	(0,09)	(0,09)
736	<i>as</i>	ν	>CCl_2	2,3	2,0	3,3	(0,86)	0,79
896	<i>as</i>	δ	$\text{H}-\overset{\text{C}}{\text{---}}-\text{Cl}$	0,4	—	—	(0,86)	—
1149	<i>as</i>	δ	$\text{H}-\overset{\text{C}}{\text{---}}-\text{Cl}$	0,6	0,5	0,7	(0,86)	0,89
1266	<i>as</i>	δ	$\text{H}-\overset{\text{C}}{\text{---}}-\text{Cl}$	0,1	—	—	(0,86)	—
1418	<i>s</i>	δ	$\text{H}-\overset{\text{C}}{\text{---}}-\text{H}$	0,8	0,9	1,4	0,75	0,88
2986	<i>s</i>	ν	>CH_2	2,5	3,1	5,4	0,11	0,10
3046	<i>as</i>	ν	>CH_2	1,0	—	1,8	(0,86)	—

Совпадение следует считать очень хорошим. Преувеличенные значения Δ' естественны для нулевого приближения валентно-оптической схемы, в котором принимаются условия (8,37).

¹ Для проведения этих и им подобных расчетов, конечно, необходимо знание точной картины колебаний — предварительное решение механической задачи колебаний, без которой невозможно вычисление производной $\frac{\partial q}{\partial Q}$ и $\frac{\partial \tau}{\partial Q}$. Такое реше-

¹ М. В. Волькенштейн и М. А. Ельяшевич, цит. соч.

² Измерено методом фотографической фотометрии.

³ Измерено фотоэлектрическим методом.

ние достигается при помощи теории, разработанной М. А. Ель-
шевичем и Б. И. Степановым.¹

Приведем еще примеры расчетов интенсивностей линий
комбинационного рассеяния, сделанных на основе валентно-
оптической схемы (табл. 72).

Таблица 72²

Молекула	Частота см^{-1}	Интенсивность		Связь	$\alpha_1 \cdot 10^{24}$	$\alpha_2 \cdot 10^{24}$	$\frac{\partial \alpha_1}{\partial q} \cdot 10^{16}$	$\frac{\partial \alpha_2}{\partial q} \cdot 10^{16}$
		изме- ренная	вы- числен- ная					
CO ₂	1264	—	0,9	C=O	2,05	0,96	2,56	0,77
	1289	5,7	7,7					
	1389	(10)	(10)					
	1409	2,3	1,0					
CS ₂	641	0,9	0,9	C=S	7,57	2,78	1,80	0,60
	648	2,9	2,3					
	656,5	(10)	(10)					
	787,7	0,17	0,14					
	796	1,75	1,6					
	804,9	0,9	1,3					

Большое число линий в этих случаях связано с так на-
зываемым резонансным расщеплением³ и с изотопным эффектом.

В заключение приведем значения $\frac{\partial \mu}{\partial q}$, полученные из изме-
рений интенсивностей в инфракрасных спектрах (табл. 73).

Здесь r_0 — длина связи, e — заряд электрона. Значе-
ние $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ для связи C—H определено на основании изложенной
Теории из дисперсии показателя преломления CH₄ в инфра-
красной области.⁴

¹ М. Волькенштейн, М. Ельшевич, Б. Степанов, Колебания молекул, т. 1.

² М. Волькенштейн, М. Ельшевич, Б. Степанов, Колебания молекул, т. 2.

³ Там же, стр. 592, т. 2, стр. 182.

⁴ М. Волькенштейн. Acta Physicochimica USSR 20, 833 (1945).

Таблица 73

Молекула	$\mu \cdot 10^{18}$	$r_0 \text{ \AA}$	$\frac{\partial \mu}{\partial q}$	$\frac{\mu}{r_0}$
HCl	1,03	1,28	0,186 e	0,184 e
HBr	0,78	1,42	0,075 e	0,115 e
HJ	0,38	1,62	0,033 e	0,049 e
>CN	0,4	1,09	0,062 e	0,077 e

Мы видим, таким образом, что валентно-оптическая схема, основанная на идее аддитивности, дает возможность построения единой теории ряда явлений молекулярной оптики: рефракции, поляризации релеевского рассеяния и явления Керра в газах, интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах комбинационного рассеяния и в инфракрасных спектрах. Необходимо подчеркнуть, что теория интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния в равной мере применима к газам и жидкостям вследствие некогерентности этого типа рассеяния и малой его чувствительности к межмолекулярному взаимодействию. После того, как будет разработана теория колебаний кристаллической решетки, на этой же основе видимо удастся построить теорию интенсивностей в колебательных спектрах кристаллов. Ниже, в главах 10 и 11, валентно-оптическая схема будет применена к теории магнитооптических явлений и к теории естественной оптической активности.

В заключение этой главы вкратце рассмотрим молекулярнооптические свойства неаддитивных веществ. Критерием неаддитивности — наличия взаимодействия связей — может служить отклонение постоянных, характеризующих вещество, от их значений, ожидаемых на основании валентно-оптической схемы. Мы уже говорили об экзальтации рефракции (гл. 2, § 8), имеющей место для таких веществ. Отсутствие экзальтации для такого типично неаддитивного вещества, как бензол, вероятно объясняется случайным совпадением значения a бензола и суммы $3a_{C-C} + 3a_{C=C} + 6a_{C-H}$, в которой эти величины взяты из рефракций соединений с открытой цепью.

Неаддитивные свойства бензола и его производных иллюстрируются сопоставлением главных значений тензоров поляризуемости.

Таблица 74

Изменение поляризуемости $\Delta\alpha \cdot 10^{25}$

Вещества	В направлении С—заместитель	⊥ к этому направлению и к плоскости молекулы	⊥ к этому направлению в плоскости молекулы	Среднее
$\text{CH}_4-\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3$	29,9	13,9	13,9	19,2
$\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	33,3	11,3	13,5	19,4
$\text{CH}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$	29,2	14,7	14,7	19,6
$\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	32	10,1	14,5	18,7
$\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	36,2	12,3	9,3	19,3

Хотя средние значения $\Delta\alpha$ практически неизменны, таблица отчетливо показывает, что связь С— CH_3 в толуоле иная, чем в этане, и связь С—Cl в хлорбензоле иная, чем в хлористом метиле и этиле.

Особенно явственно свойства неаддитивности проявляются в интенсивностях линий комбинационного рассеяния. Если соединения аддитивны, то, согласно изложенной теории, линии, соответствующие характеристическим колебаниям определенных связей, должны обладать постоянными интенсивностями, независимо от числа и рода других связей в молекуле. Это положение подтверждается следующими данными, полученными П. А. Бажулиным и Х. Е. Стериним¹ (табл. 75).

Аналогичным образом, постоянны значения интенсивностей для характеристического колебания связи $\text{C}=\text{O}$ ($\nu=1710 \text{ см}^{-1}$) во всем ряду алифатических кетонов и т. д. Напротив, как это было впервые показано М. В. Волькенштейном,² в тех случаях, когда соединение неаддитивно, интенсивности линий, соответствующих характеристическим колебаниям связей, взаимодействующих с другими связями в молекуле, подвержены

¹ П. А. Бажулин и Х. Е. Стерин. Изв. АН, сер. физич. 11, 458 (1947).

² М. В. Волькенштейн. ЖФХ 17, 62 (1943).

ТАБЛИЦА 75

Вещество	$см^{-1}$	Интенс.	$см^{-1}$	Интенс.	$см^{-1}$	Интенс.
$CH_2=CH-C_6H_7$	1416	26	1642	94	3083	38
$CH_2=CH-C_4H_9$	1418	20	1642	95	3082	35
$CH_2=CH-C_6H_{11}$	1417	27	1642	96	3081	35
$CH_2=CH-C_6H_{18}$	1417	25	1642	86	3080	31
$CH_2=CH-C_9H_{19}$	1417	27	1642	90	3081	27

огромным изменениям. Сопоставим данные для линий колебания $C=O$ связи в карбонильных соединениях¹ (табл. 76).

ТАБЛИЦА 76

Вещество	ν $см^{-1}$	Интенсивность
CH_3COCl	1798	0,7
CH_3COCH_3	1708	(1,0)
$CH_3COC_6H_5$	1678	6,6
$C_6H_5COC_6H_5$	1653	13,7

Еще большие эффекты наблюдал П. П. Шорыгин² в случае полносимметричного колебания нитрогруппы в нитросоединениях (табл. 77).

ТАБЛИЦА 77

Вещество	ν $см^{-1}$	Интенсивность
CH_3NO_2	1388	(1)
$C_6H_5NO_2$	1348	20
$p-CH_3OC_6H_4NO_2$	1344	100
$p-NH_2C_6H_4NO_2$	1328	500

¹ М. В. Волькенштейн. ЖФХ 17, 62 (1943).

² П. П. Шорыгин. ЖФХ 21, 1125 (1947).

Для ароматических нитросоединений наблюдаются также и специфические значения Δ' , ход которых подобен ходу интенсивностей.¹

Таблица 78

Вещество	ν см ⁻¹	J	Δ'
CH ₃ NO ₂	1388	(1)	0,30
C ₆ H ₅ NO ₂	1348	20	0,29
p-H ₃ C · C ₆ H ₄ NO ₂	1346	34,5	0,30
p-Cl · C ₆ H ₄ · NO ₂	1342	—	0,36
p-HO · C ₆ H ₄ · NO ₂	1343	100	0,44
p-H ₂ N · C ₆ H ₄ · NO ₂	1328	500	0,50

Очевидно, что в этих случаях валентно-оптическая схема неприменима—не имеет смысла говорить о тензоре поляризуемости отдельной связи, поскольку она взаимодействует с остальными связями в молекуле. Исключительная чувствительность интенсивностей характеристических линий в спектрах комбинационного рассеяния к такого рода взаимодействиям определяется прежде всего тем, что в этих случаях речь идет о дифференциальном эффекте, в котором неаддитивность взаимодействующей связи непосредственно выражается в свойстве, присущем именно этой связи. В рефракции, например, неаддитивность свойств какой-либо связи усредняется по всем связям в молекуле, так как рефракция есть свойство всей молекулы в целом и экзальтация рефракции есть, поэтому, суммарный, интегральный эффект. Более подробно теория этих интересных явлений будет изложена в главе 12.

¹ Я. С. Бобович и М. В. Волькенштейн. Изв. АН, сер. физич. 12, 553 (1948); ДАН 71, 1045 (1950).

ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 50. Введение. Ориентация частиц в потоке

Под общим названием „динамооптические явления“ мы понимаем прежде всего двойное лучепреломление, вызванное теми или иными механическими деформациями в среде. Такие деформации могут создаваться в твердых телах вследствие натяжений, вызываемых внешними силами, в текущих жидкостях, в жидкостях, находящихся в ультразвуковом поле, и т. д. Мы вкратце охарактеризовали фотоэластические явления в твердых телах в § 30. Здесь мы обратимся к свойствам жидкостей и коллоидных растворов. Рассмотрим, в частности, теорию явления Максвелла — двойного лучепреломления в потоке.

Теория динамооптического явления Максвелла сравнительно проста в случае суспензий или коллоидных растворов. Мы можем рассматривать такие системы, как совокупность частиц определенных размеров и формы, равномерно распределенных в непрерывной жидкой среде, характеризуемой макроскопическими постоянными — скажем, вязкостью. Представим себе жидкость, ламинарно (без завихрений) текущую в направлении оси x капилляра со скоростью v . При таком течении жидкость испытывает деформацию, характеризуемую тензором

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right), \quad (9,1)$$

где $x_i, x_k = x, y, z$.

Легко видеть, что при $\vec{v} = \text{const}$ никакой деформации в жидкости не будет — она будет перемещаться, как целое. Напротив, при наличии градиента скорости появятся неисче-

зающие составляющие тензора u_{ik} и в среде должна возникнуть анизотропия, вызываемая прежде всего ориентацией взвешенных частиц (которые мы считаем анизотропными). Другой причиной появления анизотропии среды, как целого, может служить фотоэластический эффект — растяжение частиц. Естественно, что анизотропное поведение частиц может быть связано как с их реальной оптической анизотропией, так и с анизотропией формы.

Определим тензор анизотропии среды, содержащей частицы с аксиальной симметрией (это упрощение не ограничивает общности), как

$$\zeta_{ik} = \overline{\cos \vartheta_i \cos \vartheta_k} - \frac{1}{3} \delta_{ik}, \quad (9,2)$$

где ϑ_i — угол, образуемый осью частицы с осью i (ср. стр. 360). Очевидно, что в изотропной среде все $\zeta_{ik} = 0$.

Введем время релаксации анизотропии τ посредством уравнения

$$\frac{d\zeta_{ik}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \zeta_{ik}. \quad (9,3)$$

Это уравнение справедливо при выключении фактора, вызвавшего анизотропию. Если такой ориентирующий фактор f_{ik} имеется, то

$$\frac{d^r \zeta_{ik}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \zeta_{ik} + f_{ik} \quad (9,4)$$

и в случае независимости f_{ik} от времени (постоянно действующий фактор)

$$\zeta_{ik} = \tau f_{ik}. \quad (9,5)$$

Очевидно, что эти соображения применимы и в теории явления Керра. В нашем случае ориентирующий фактор определяется анизотропией тензора деформации u_{ik} . Если деформация невелика, то можно принять линейную зависимость f_{ik} от u_{ik}

$$f_{ik} = \lambda \left(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u \right), \quad (9,6)$$

где

$$u = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz} = \operatorname{div} \vec{v}.$$

¹ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, стр. 212

Если жидкость несжимаема, то $\operatorname{div} \vec{v} = 0$ и

$$f_{ik} = \lambda u_{ik}, \quad \tau_{ik} = \tau \lambda u_{ik}. \quad (9,7)$$

Таким образом, мы установили общую связь между анизотропией среды и тензором деформации и, тем самым, между двойным лучепреломлением и градиентом скорости (ср. также стр. 360). Перейдем теперь к конкретному рассмотрению.¹ Определим тензор u_{ik} для жидкости, текущей по цилиндрическому капилляру. Благодаря трению скорость жидкости будет максимальной на оси капилляра и будет падать до нуля у его стенок. Можно, следовательно, написать

$$v(r) = v_{\max} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right), \quad (9,8)$$

где r — расстояние точки, в которой определяется скорость v , от оси капилляра, R — радиус капилляра. Считая $v = v_x$, имеем для цилиндрического капилляра:

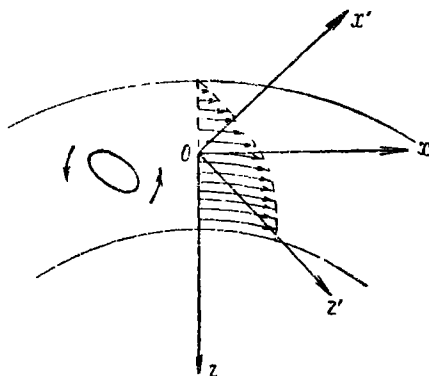


Рис. 109. Ориентация молекул в потоке.

$$u_{xx} = u_{yy} = u_{zz} = u_{yz} = 0;$$

$$u_{xy} = \frac{1}{2} \frac{\partial v}{\partial y} = -v_{\max} \frac{y}{R^2} = u_{yx};$$

$$u_{xz} = \frac{1}{2} \frac{\partial v}{\partial z} = -v_{\max} \frac{z}{R^2} = u_{zx}.$$

При изучении явления Максвелла обычно применяется установка, в которой цилиндрический ротор, вращаясь, увлекает за собой жидкость, находящуюся между стенкой ротора и стенкой внешнего цилиндра (рис. 109). В этом случае ось x направлена по касательной к цилиндрической поверх-

¹ А. Peterlin и Н. Stuart. Zs. Phys. 112, 1 (1939); Hand- und Jahrbuch d. Chem. Physik B 8 Abschn. I B (1943).

ности, ось y примем совпадающей с осью вращения. Тогда градиент скорости направлен по оси z — радиусу цилиндра.

В первом приближении можно считать скорость v линейно падающей с расстоянием от поверхности внутреннего цилиндра и, следовательно, градиент скорости постоянной величиной. При нелинейной зависимости всегда можно выбрать настолько малый элемент объема, что в нем градиент скорости будет постоянной величиной; условием такой возможности будет малость взвешенных частиц по сравнению с рассматриваемым элементом объема. Единственной неисчезающей составляющей тензора u_{ik} в нашем случае будет

$$u_{xz} = u_{zx} = \frac{1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial z} = q.$$

Тензор (u_{ik}) имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & q \\ 0 & 0 & 0 \\ q & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (9,9)$$

Очевидно, что оси x и z не являются главными осями тензора деформации и поэтому направлением ориентации частиц будет не направление x , а отличное от него.

В отдельном малом элементе объема главные оси тензора u_{ik} оказываются повернутыми по отношению к осям x , z на 45° . В новых координатах

$$\begin{aligned} x'' &= x \frac{\sqrt{2}}{2} + z \frac{\sqrt{2}}{2}; \\ y'' &= y; \\ z'' &= x \frac{\sqrt{2}}{2} - z \frac{\sqrt{2}}{2} \end{aligned}$$

тензор (u''_{ik}) имеет вид

$$\begin{pmatrix} q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -q \end{pmatrix} \quad (9,9a)$$

Таким образом, главное направление тензора деформации z'' составляет угол 45° с направлением градиента скорости z

и с направлением скорости x . Является ли направление z'' направлением преимущественной ориентации, т. е. главным направлением тензора анизотропии ζ_{ik} ? Очевидно, что это имеет место лишь при линейной зависимости между ζ_{ik} и u_{ik} , т. е. при малом u_{ik} , малом градиенте скорости. В общем случае ось ориентации z' и ось x составляют угол α , отличный от 45° — так называемый угол гашения.

Легко показать, что анизотропная по форме частица будет поворачиваться в поле сил, определяемом тензором деформации (9,9). Рассмотрим, следуя за Я. И. Френкелем, поведение тонкого стержня, характеризующегося длиной s . Ограничимся двухмерным случаем. Пусть скорость жидкости, окружающей нашу стержнеобразную частицу, равна v_0 в центре стержня. Центр стержня движется с этой же скоростью. Ось s стержня составляет угол ϑ с направлением течения x (рис. 110). Скорость жидкости относительно концов стержня составляет:

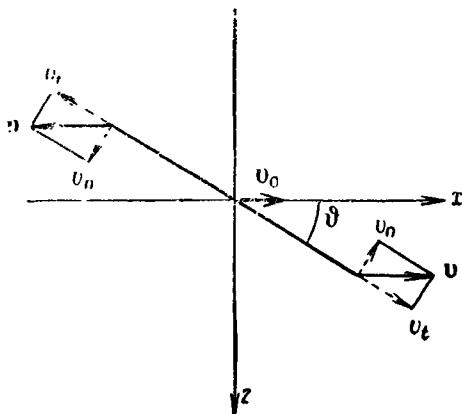


Рис. 110. Поворот и растяжение линейной молекулы.

$$v = \frac{s}{2} q \sin \vartheta. \quad (9,10)$$

Разлагая эту относительную скорость на составляющие, направленные вдоль стержня и перпендикулярно к нему, находим, соответственно,

$$\left. \begin{aligned} v_t &= v \cos \vartheta = \frac{s}{2} q \sin \vartheta \cos \vartheta = \frac{s}{4} q \sin 2\vartheta \\ v_n &= v \sin \vartheta = \frac{s}{2} q \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (9,11)$$

Тангенциальные составляющие стремятся растянуть или сжать стержень, в зависимости от знака ϑ . Нормальные составляющие

стремятся повернуть стержень против часовой стрелки. Угловую скорость вращения мы найдем, пренебрегая инерцией, из условия совпадения линейной скорости концов стержня с нормальной слагающей скорости жидкости:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \dot{\vartheta} \sin^2 \vartheta &= \frac{q}{2} \sin^2 \vartheta, \vartheta \\ \dot{\vartheta} &= q \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (9,12)$$

Мы видим, что $\dot{\vartheta}$ зависит от ϑ , следовательно, вращение происходит с неравномерной скоростью. Интегрируя (9,12), находим:

$$\operatorname{ctg} \vartheta = -q(t - t_0), \quad (9,13)$$

где t_0 — постоянная интегрирования. Через достаточно продолжительное время стержень установится вдоль оси x . Иными словами, в этом случае направление ориентации совпадает с направлением потока.

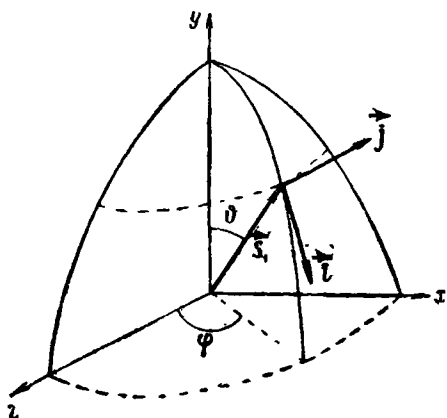


Рис. 111. К теории ориентации в потоке.

Реальные частицы трехмерны. Допустим, что частица является эллипсоидом вращения с большой полуосью s_1 и малой s_2 . Достаточно рассмотреть движение оси s_1 в поле потока.

Соответствующая гидродинамическая задача была решена Джеффери.¹ Зададим направление оси s_1 частицы относительно осей углами Эйлера (рис. 111).

¹ G. Jeffery. Proc. Roy. Soc. A 102, 161 (1922).
А. Г у б а н о в. УФН 22, 32 (1939).

Составляющие угловой скорости вращения частицы, согласно расчетам Джеффери, равны.

$$\left. \begin{aligned} \dot{\varphi} &= \frac{q}{2} (1 + b \cos 2\varphi) \\ \dot{\vartheta} &= \frac{q}{2} b \sin \vartheta \cos \vartheta \sin 2\varphi, \end{aligned} \right\} \quad (9,14)$$

где

$$b = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1}, \quad p = \frac{s_1}{s_2}. \quad (9,15)$$

Решение этих уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= p \operatorname{tg} \left\{ \frac{qp}{1+p^2} (t - t_0) \right\}; \\ \operatorname{tg} \vartheta &= \frac{1}{k^2 (1 + b \cos 2\varphi)}. \end{aligned} \right\} \quad (9,16)$$

t_0 и k — постоянные интегрирования. Период неравномерного вращения равен

$$\tau = \frac{2\pi}{q} \left(p + \frac{1}{p} \right). \quad (9,17)$$

Частица дольше всего осматривается в плоскости xu (если $p > 1$) или в плоскости yz (если $p < 1$). На рис. 112 показано, каким образом происходит ориентация шести частиц в случаях $p = 2$ и $p = 1/2$. Вначале ($t = 0$) все частицы ориентированы равномерно. Через половину периода они устанавливаются преимущественно вдоль оси x или вдоль оси y .

Приведенные результаты получаются лишь при идеализированном рассмотрении, в котором учитываются только гидродинамические силы. Однако в действительности частицы подвергаются еще броуновским толчкам. Действительное движение частицы представляет собой сочетание гидродинамического и броуновского.

Рассмотрим сначала простейший плоский случай движения одномерного стержня.¹

¹ Я. И. Френкель, цит. соч., стр. 279. В формуле (57) Я. И. Френкеля ошибочный знак.

Пусть $f(\vartheta) d\vartheta$ есть относительное число таких частиц в интервале $\vartheta, \vartheta + d\vartheta$. Условие стационарности распределения имеет вид

$$f\dot{\vartheta} + D \frac{\partial f}{\partial \vartheta} = C \text{ onst}, \quad (9,18)$$

где D — коэффициент вращательной диффузии. Если диф-

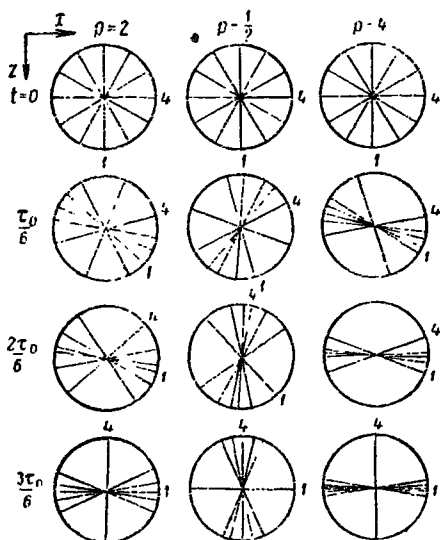


Рис. 112. Временной ход распределения осей частиц в плоскости потока; 6 частиц, вначале распределенных изотропно.

x — направление потока, z — направление градиента скорости.

фузионный (броуновский) член имеет преимущественное значение, то f мало отличается от значения

$$f_0 = \frac{1}{2\pi},$$

соответствующего равновероятному распределению направлений. Ищем решение (9,18) в виде

$$f = f_0 + f_1; \quad f_0\dot{\vartheta} + D \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} = C - f_1\dot{\vartheta} \cong C. \quad (9,18a)$$

Подставив (9,12), $\dot{\vartheta} = q \sin^2 \vartheta$, получаем

$$f_0 q \sin^2 \vartheta + D \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} \cong C \quad (9,186)$$

и интегрируя, находим

$$f_1 = \left(\frac{C}{D} - \frac{f_0 q}{2D} \right) \vartheta + \frac{f_0 q}{4D} \sin 2\vartheta. \quad (9,19)$$

Так как функция распределения f_1 должна быть однозначной, первый член правой части этого выражения должен быть равен нулю. Тем самым постоянная C равна $\frac{f_0 q}{2}$. Окончательно получаем

$$f = f_0 \left(1 + \frac{q}{4D} \sin 2\vartheta \right). \quad (9,20)$$

Максимум функции распределения соответствует $\vartheta = \frac{\pi}{4}$, т. е. углу ориентации (гашения), равному 45° . Этот вывод совпадает с полученным выше в результате феноменологического рассмотрения.

При выводе функции распределения мы считали, что гидродинамические силы малы, т. е. мал градиент скорости q по сравнению с D . Очевидно, что при соизмеримости q с D мы должны получить иную закономерность.

Рассмотрим теперь задачу во всем ее объеме — для трехмерных частиц без ограничивающего предположения относительно отношения q/D . Мы ищем функцию распределения $f(\vartheta, \varphi)$.

Поток осей аксиально-симметричных частиц в элементе телесного угла $d\Omega$ состоит из потока, вызванного гидродинамическими силами, и диффузионного потока, определяемого броуновским движением. Имеем:

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_{\text{гидрод.}} &= f \{ \dot{\vartheta} \vec{i} + \dot{\varphi} \sin \vartheta \vec{j} \} \\ \vec{J}_{\text{диффуз.}} &= -D \left\{ \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \vec{i} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \vec{j} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (9,21)$$

\vec{i} и \vec{j} — единичные векторы, показанные на рис. 111.

Уравнение непрерывности имеет вид

$$\operatorname{div} (\vec{J}_{\text{изл.од.}} + \vec{J}_{\text{диффуз.}}) = - \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (9,22)$$

Подставив в (9,21) и (9,22) уравнения Джеффри (9,14), получаем общее уравнение диффузии

$$\nabla^2 f - \frac{q}{D} \left\{ \frac{1 + b \cos 2\varphi}{2} \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \frac{b \sin \vartheta \cos \vartheta \sin 2\varphi}{2} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} - \frac{3b \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi}{2} f \right\} = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (9,23)$$

где

$$\nabla^2 f = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}.$$

Ищем решение (9,23) в виде

$$f(\vartheta, \varphi, t) = F(\vartheta, \varphi) T(t). \quad (9,24)$$

Уравнение (9,23) разделяется на два уравнения — пространственное и временное:

$$\nabla^2 F - \frac{q}{D} \left\{ \frac{1 + b \cos 2\varphi}{2} \frac{\partial F}{\partial \varphi} + \frac{b \sin \vartheta \cos \vartheta \sin 2\varphi}{2} \frac{\partial F}{\partial \vartheta} - \left(\frac{3b \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi}{2} + \frac{\lambda}{q} \right) F \right\} = 0 \quad (9,25)$$

$$\frac{dT}{dt} + \lambda T = 0; \quad T = T_0 e^{-\lambda t}. \quad (9,26)$$

Параметр λ имеет ряд дискретных собственных значений. Значение $\lambda = 0$ соответствует $T = \text{const}$ — функции распределения f , не зависящей от времени. Остальным значениям $\lambda \neq 0$ отвечают затухающие колебания функции f .

Каждое начальное распределение частиц можно представить, как сумму таких функций распределения. С течением времени выключаются все функции, соответствующие $\lambda \neq 0$, и, следовательно, через некоторое время устанавливается стационарное распределение, соответствующее $\lambda = 0$. Время затухания

$$t' = \frac{1}{\lambda}$$

или, иными словами, время установления стационарного распределения обратно пропорционально коэффициенту вращательной диффузии D .

Решение уравнения (9,25) для стационарного распределения ($\lambda = 0$) имеет вид

$$\begin{aligned}
 F = \sum_{h=0}^{\infty} b^h \left\{ \frac{1}{2} \sum_{n=0}^h a_{n,0} P_{2n} + \sum_{n=0}^n \sum_{m=1}^n (a_{n,m,h} \cos 2m\varphi + \right. \\
 \left. + b_{n,m,h} \sin 2m\varphi) P_{2n}^{2m} \right\} = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + b \times \right. \\
 \times \left(-\frac{1}{2} \cos 2\varphi + \frac{3}{\sigma} \sin 2\varphi \right) \frac{3 \sin^2 \vartheta}{1 + \frac{36}{\sigma^2}} + \\
 + b^2 \left[-\frac{3}{14} (\cos^2 \vartheta - 1) + \frac{9}{560} (35 \cos^4 \vartheta - 30 \cos^2 \vartheta + 3) + \right. \\
 \left. + \left[\left(1 - \frac{60}{\sigma^2} \right) \cos 4\varphi - \frac{16}{\sigma} \sin 4\varphi \right] \frac{15 \sin^4 \vartheta}{16 \left(1 + \frac{100}{\sigma^2} \right)} \right] \times \\
 \left. \times \frac{1}{1 + \frac{36}{\sigma^2}} + b^3 [\dots] + \dots \right\}, \quad (9,27)
 \end{aligned}$$

где

$$\sigma = q/D;$$

P_{2n} — шаровая функция от $\cos \vartheta$ степени $2n$

$$P_{2n}^{2m} = \sin^{2m} \vartheta \cdot \frac{d^{2m} P_{2n}}{(d \cos \vartheta)^{2m}}.$$

Для малых σ ($D \gg q$)

$$\begin{aligned}
 F = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{\sigma b}{4} \sin 2\varphi \cdot \sin^2 \vartheta + \frac{\sigma^2 b}{8} \left[\frac{\cos 2\varphi \sin^2 \vartheta}{3} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{b}{8} (\cos 4\varphi \sin^4 \vartheta - \sin^4 \vartheta + \frac{8}{15}) \right] + \dots \right\} \quad (9,28)
 \end{aligned}$$

И при $b = 1$, в пренебрежении членами порядка σ^2 , получаем

$$F = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{\sigma}{4} \sin 2\varphi \cdot \sin^2 \vartheta \right), \quad (9,28a)$$

что в плоском случае совпадает с (9,20). В объемном случае максимум F соответствует $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ и $\varphi = \frac{\pi}{4}$. Это и есть направление преимущественной ориентации частиц. Мы видим, что оно лежит в плоскости xz и составляет угол 45° с направлением потока. Во втором обозримом случае, когда $D \ll q$, направление преимущественной ориентации совпадает с осью x . Этот результат, естественно, аналогичен полученному выше (9,13) в пренебрежении броуновским движением.

Если мы имеем дело не с коллоидным раствором, а с молекулярной жидкостью, броуновское движение играет главную роль, ибо здесь $D \sim 10^9 - 10^{11} \text{ сек}^{-1}$, а наиболее высокие значения q лежат в области 10^6 сек^{-1} и можно пренебречь членами порядка $\sigma^2 = q^2/D^2$. В этом случае угол гашения равен 45° .

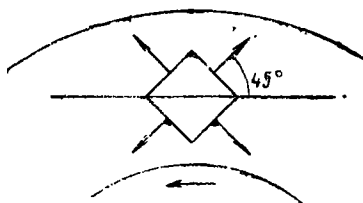


Рис. 113. К теории ориентации в потоке.

Раман и Кришнан¹ построили упрощенную теорию явления Максвелла для этого случая, принимая, что действие потока сводится к натяжениям и сжатиям каждого элемента объема молекулярной жидкости, направленным под углом 45° к направлению потока (рис. 113).

§ 51. Явление Максвелла

Перейдем, наконец, к рассмотрению оптических свойств вышеописанных сред. В установке с внутренним вращающимся и внешним неподвижным цилиндром свет направлен вдоль оси y — оси вращения цилиндра. На рис. 114 показана принципиальная схема такой установки. Здесь C — источник света, Π — поляризатор, $\lambda/4$ — пластинка в четверть волны, K — полутеневой клин, A — анализатор, H — наблюдаемая картина, о которой мы расскажем ниже.

Мы видели, что под влиянием ориентации частиц, характеризуемой отличием функции распределения F (9,28) от $F = \frac{1}{4\pi}$,

¹ V. Raman и K. Krishna. Phil. Mag. 5, 769 (1928).

соответствующей равномерному распределению, при наличии анизотропии частиц, характеризуемой отличием b от нуля, в среде, как целом, возникает анизотропия. Следовательно, такая среда должна обладать двойным лучепреломлением. Рассчитаем его величину. Начнем со случая суспензии крупных частиц. Вводим попережно эффективные поляризуемости посредством соотношений

$$p_{\sigma} = \frac{\epsilon_{\sigma} - \epsilon_0}{4\pi + \frac{\epsilon_{\sigma} - \epsilon_0}{\epsilon_0} L_{\sigma}} V \cdot E_{\sigma} = V \cdot g_{\sigma} E_{\sigma} \quad (9,29)$$

где ϵ_{σ} — главные диэлектрические постоянные частицы, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная растворителя, L_{σ} — фактор формы, V — объем частицы (ср. стр. 462). Пусть электрический вектор световой волны направлен вдоль оси x (направление потока). Поляризация среды дается выражениями (если частицы обладают аксиальной симметрией)

$$\left. \begin{aligned} P_x &= P_0 + N_1 V \times \\ &\times \left[(g_1 - g_2) \int F(1x)^2 d\Omega + g_2 \right] E_x \\ P_y &= N_1 V \times \\ &\times (g_1 - g_2) \int F(1x)(1y) d\Omega \cdot E_x \\ P_z &= N_1 V \times \\ &\times (g_1 - g_2) \int F(1x)(1z) d\Omega \cdot E_x \end{aligned} \right\} (9,30)$$

Здесь P_0 — поляризация растворителя, $(1x)$, $(1y)$, $(1z)$ — направляющие косинусы оси частицы, F — функция распределения (9,28). Так как ориентация частиц симметрична относительно плоскости xz , правая часть второго уравнения равна нулю и $P_y = 0$.

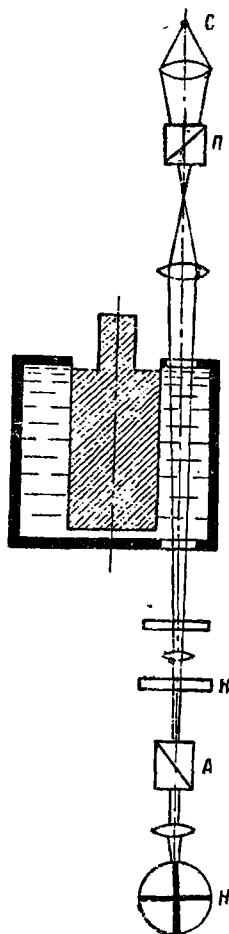


Рис. 114. Схема установки для наблюдения явления Максвелла.

В общем случае имеем:

$$\left. \begin{aligned} P_x &= A_{xx}E_x & + & A_{xz}E_z \\ P_y &= & A_{yy}E_y \\ P_z &= A_{xz}E_x & + & A_{zz}E_z \end{aligned} \right\} \quad (9,30a)$$

Смысл обозначений A_{ik} очевиден из сопоставления (9,30a) с (9,30). Соответственно, для показателя преломления имеем:

$$\left. \begin{aligned} n_{xx}^3 &= n_0^2 + 4\pi N_1 V \left[g_2 + (g_1 - g_2) \int F(1x)^2 d\Omega \right] \\ n_{yy}^3 &= n_0^2 + 4\pi N_1 V \left[g_2 + (g_1 - g_2) \int F(1y)^2 d\Omega \right] \\ n_{zz}^3 &= n_0^2 + 4\pi N_1 V \left[g_2 + (g_1 - g_2) \int F(1z)^2 d\Omega \right] \\ n_{xz}^3 &= 4\pi N_1 V (g_1 - g_2) \int F(1x)(1z) d\Omega \\ n_{xy} &= n_{yz} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (9,31)$$

Преобразуем тензор n_{ik}^3 к главным осям поворотом вокруг оси y на угол χ . Получаем

$$\left. \begin{aligned} n_{x'x'}^3 &= n_{x'x'}^2 = n_{xx}^3 (x'x)^2 + 2n_{xz}^3 (x'x)(x'z) + n_{zz}^3 (x'z)^2 \\ n_{z'z'}^3 &= n_{z'z'}^2 = n_{xx}^3 (z'x)^2 + 2n_{xz}^3 (z'x)(z'z) + n_{zz}^3 (z'z)^2 \\ n_{y'y'}^3 &= n_{yy}^2 \\ n_{x'z'}^2 &= n_{x'z'}^2 = n_{xx}^3 (x'x)(z'x) + n_{xz}^3 [(x'x)(z'z) + \\ &+ (x'z)(z'x)] + n_{zz}^3 (x'z)(z'z) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (9,31a)$$

Обозначив

$$\begin{aligned} (z'x) &= \cos \chi, & (x'x) &= \cos\left(\frac{\pi}{2} - \chi\right), \\ (x'z) &= \cos(\pi - \chi), & (z'z) &= \cos\left(\frac{\pi}{2} - \chi\right), \end{aligned}$$

находим:

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{2n_{xz}^3}{n_{xx}^3 - n_{zz}^3}. \quad (9,32)$$

Главные значения

$$\left. \begin{aligned} n_{x'}^2 &= \frac{n_{xx}^2 + n_{zz}^2}{2} - \sqrt{\left(\frac{n_{xx}^2 - n_{zz}^2}{2}\right)^2 + n_{xz}^4} \\ n_{y'}^2 &= n_{yy}^2 \\ n_{z'}^2 &= \frac{n_{xx}^2 + n_{zz}^2}{2} + \sqrt{\left(\frac{n_{xx}^2 - n_{zz}^2}{2}\right)^2 + n_{xz}^4} \end{aligned} \right\} (9,33)$$

Таким образом, жидкость ведет себя в этом случае не как одноосный, а как двухосный кристалл. Это положение, выведенное Петерлином и Стюартом (цит. соч.), пока не удалось доказать экспериментально. В описанной установке разность показателей преломления выражается, согласно (9,33), формулой

$$\Delta n = n_{x'} - n_{z'} = \frac{n_{z'}^2 - n_{x'}^2}{n_{x'} + n_{z'}} \simeq \frac{1}{2n} \sqrt{(n_{xx}^2 - n_{zz}^2)^2 + 4n_{xz}^4}. \quad (9,34)$$

Подставляя выражение (9,31), находим:

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{2\overline{(1x)(1z)}}{\overline{(1x)^2} - \overline{(1z)^2}} \quad (9,32a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta n}{n} &= \frac{2\pi N_1 V}{n} (g_1 - g_2) \sqrt{[\overline{(1x)^2} - \overline{(1z)^2}]^2 + 4[\overline{(1x)(1z)}]^2} = \\ &= 2\pi N_1 V \frac{g_1 - g_2}{n^2} f(\sigma, p). \end{aligned} \quad (9,34a)$$

Усреднение проводится с помощью функции F . Находим:

$$\frac{\pi}{4} - \chi = \frac{\sigma}{12} \left\{ 1 - \frac{\sigma^2}{108} \left(1 + \frac{24b^2}{35} \right) + \dots \right\}, \quad (9,32b)$$

$$f(\sigma, p) = \frac{\sigma b}{15} \left\{ 1 - \frac{\sigma^2}{72} \left(1 + \frac{6b^2}{35} \right) + \dots \right\}, \quad (9,34b)$$

откуда

$$\frac{\Delta n}{n} \frac{1}{q\eta} = 2\pi N_1 V \frac{g_1 - g_2}{n^2} \frac{b}{15D\eta} \left\{ 1 - \frac{\sigma^2}{72} \left(1 + \frac{6b^2}{35} \right) + \dots \right\}. \quad (9,35)$$

На рис. 115 показана зависимость χ и f от σ для случая $p=3$. При больших σ (больших q) величина Δn стремится к пределу, соответствующему условию

$$\frac{\Delta n_{\infty}}{n} = \frac{2\pi N_1 V}{n^2} (g_1 - g_2) f_{\infty}. \quad (9,36)$$

Предел f_{∞} зависит только от b , но не от D . При малых градиентах q ход функции f и, следовательно, двойного

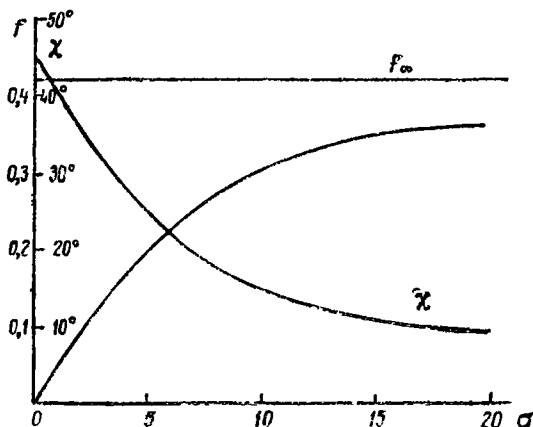


Рис. 115. Ход фактора ориентации $f \sim \Delta n$ и угла гашения χ для $p=3$.

лучепреломления линейен. Рационально ввести, по аналогии с постоянной Керра, постоянную Максвелла

$$M = \frac{\Delta n}{N_1 V n q \eta} = \frac{2\pi}{15} \frac{b (g_1 - g_2)}{n^2 \eta D}. \quad (9,37)$$

Коэффициент вращательной диффузии пропорционален

$$D \sim \frac{kT}{\eta V}.$$

Например, для стержня длины s , вращающегося в жидкости с вязкостью η

$$D = \frac{8kT}{\pi \eta s^3}. \quad (9,38)$$

¹ Я. И. Френкель, цит. соч., стр. 280.

Таким образом, постоянная Максвелла, определенная согласно (9,37), не зависит от вязкости и аналогично постоянной Керра в случае бездипольных частиц обратно пропорциональна температуре.

Обратимся к молекулярным жидкостям.

Здесь $\chi = 45^\circ$ и

$$F = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{\sigma b}{4} \sin 2\varphi \sin^2 \theta \right).$$

Имеем:

$$\frac{6n \cdot \Delta n}{(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \overline{\Delta a}, \quad (9,39)$$

где

$$\overline{\Delta a} = (a_1 - a_2) \int F [(1x')^2 - (1z')^2] d\Omega \quad (9,40)$$

и, так как

$$\left. \begin{aligned} (1x')^2 &= \frac{1 + \sin 2\varphi}{2} \sin^2 \theta; \\ (1z')^2 &= \frac{1 - \sin 2\varphi}{2} \sin^2 \theta, \end{aligned} \right\} \quad (9,41)$$

получаем:

$$\overline{\Delta a} = \frac{\sigma b}{15} (a_1 - a_2). \quad (9,40a)$$

Постоянная Максвелла равна

$$M = \frac{\Delta n}{nq\eta} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right)^2 N_1 \frac{2(a_1 - a_2)b}{45\eta D}, \quad (9,42)$$

или, в общем случае молекулы — трехосного эллипсоида

$$\begin{aligned} M &= \frac{\pi}{3} \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right)^2 N_1 \frac{1}{45\eta} \times \\ &\times \left\{ \frac{(a_1 - a_2)b_{12}}{D_3} + \frac{(a_2 - a_3)b_{23}}{D_1} + \frac{(a_3 - a_1)b_{31}}{D_2} \right\}, \quad (9,43) \end{aligned}$$

где

$$b_{ik} = \frac{s_i^2 - s_k^2}{s_i^2 + s_k^2} \approx \frac{s_i - s_k}{s}.$$

D_i — постоянная вращательной диффузии относительно i -той главной оси эллипсоида.

Таким образом, мы пришли к выражению, аналогичному выражению для постоянной Керра. Роль анизотропии статической поляризуемости $a_i^{(0)} - a_k^{(0)}$ в случае явления Максвелла играет анизотропия формы $s_i - s_k$. Подобное же выражение было получено Раманом и Кришнаном (цит. соч.) при непосредственном рассмотрении поведения молекулярной жидкости в потоке (ср. стр. 520). Определим, наконец, молекулярную постоянную Максвелла, как

$$M_M = \frac{1}{9} M \left(\frac{n}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{m}{\rho} = \frac{\pi}{27} N_A \frac{2(a_1 - a_2) b}{45\eta D}. \quad (9,44)$$

Здесь m — молекулярный вес.

При измерении двойного лучепреломления в установке

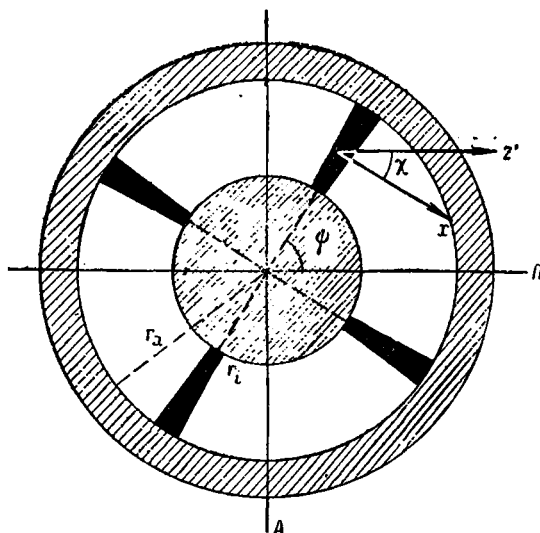


Рис. 116. Вихревой крест.

с вращающимся цилиндром наблюдается так называемый вихревой крест (рис. 116). Он наблюдается как для истинных, так и для коллоидных растворов.

При неподвижном цилиндре ($q = 0$) и скрещенных николях кольцо между внешним и внутренним цилиндрами темное. При вращении цилиндра кольцо просветляется вследствие

двойного лучепреломления, но наблюдаются четыре темных полосы, образующих прямоугольный крест. Объясним его происхождение.

Если вращается внутренний цилиндр (радиус r_i), а внешний (радиус r_a) остается неподвижным, скорость потока в плоскости xz равна

$$v = \omega r \frac{\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2}}{\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2}}, \quad (9,45)$$

где $\omega = \frac{\pi\nu}{30}$ — угловая скорость внутреннего цилиндра, ν — число оборотов в минуту.

Отсюда

$$q = \frac{\partial v}{\partial r} = -\omega \frac{\frac{1}{r_i^2} + \frac{1}{r_a^2}}{\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2}} \quad (9,46)$$

и, если $r_a - r_i < r_i, r_a$, так как $r_a > r > r_i$, получаем

$$q \cong -\omega \frac{r_i}{r_a - r_i} = \text{const.} \quad (9,46a)$$

Каждый элемент кольца аналогичен анизотропному кристаллу. Направления плоскостей поляризации обыкновенного и необыкновенного лучей, возникающих в среде, уже не совпадают с направлениями Π и A , поэтому появляется просветление. Просветление отсутствует, если главная оптическая ось раствора совпадает с одним из этих направлений. Но оптическая ось раствора составляет угол χ с направлением потока. Значению $\chi = 45^\circ$ соответствует угол ψ (рис. 116), равный 90° , значению $\chi = 0^\circ$ $\psi = 45^\circ$. Измерение угла ψ эквивалентно измерению угла χ .

В опытах, относящихся к явлению Максвелла, измеряются две величины — двойное лучепреломление Δn и угол гашения χ (по „вихревому кресту“). Как мы видели, для молекулярных жидкостей $\chi = 45^\circ$ и не представляет интереса. Напротив, в случае растворов высокополимерных веществ или коллоидных растворов, значение χ весьма показательно для формы и размеров частиц.

Рассмотренный нами механизм явления Максвелла не является единственным. Наряду с двойным лучепреломлением, вызванным ориентацией в потоке частиц, обладающих анизотропной поляризуемостью, возможно двойное лучепреломление, определяемое анизотропией формы — вызываемое ориентацией в потоке частиц нешарообразной формы, средний показатель преломления которых отличается от показателя преломления растворителя n_0 , независимо от того, анизотропны эти частицы или нет. Наконец, как мы видели, возможна вынужденная анизотропия частиц, вызываемая их деформацией — это фотоэластический эффект, подробно рассмотренный Куном.¹ Для эффекта формы, постоянная Максвелла имеет вид

$$M_f = \left(\frac{\Delta n}{n q \eta N_1 V} \right)_f = \frac{1}{2n_0^3} \frac{(n^2 - n_0^2)^2}{n^2 + (2Q - 1)n_0^2} \frac{1}{15\eta D}, \quad (9,47)$$

где n — средний показатель преломления частицы, Q — „объемность“ частицы, показывающая, во сколько раз ее объем в растворе больше „сухого“ объема. Фотоэластический эффект характеризуется выражением

$$M_e = \frac{1}{8n} Q_f^{3/2} \Delta_e, \quad (9,48)$$

где Δ_e — фотоэластический коэффициент растворенного вещества.

Таким образом, наблюдаемая на опыте динамооптическая постоянная складывается из трех величин: (9,37), (9,47) и (9,48).²

Практически наибольшую роль играет эффект, выражаемый соотношением (9,37). Фотоэластический эффект может быть, в принципе, значителен в случае растворов каучукоподобных полимеров. Ниже мы остановимся на этом вопросе.

Мы изложили общую теорию явления Максвелла, разработанную Петерлином и Стюартом для растворов крупных частиц. При этом теория для молекулярных жидкостей строится как частный случай теории суспензий при $\sigma \rightarrow 0$. Мы уже указы-

¹ W. Kuhn. Zs. Phys. Chem. A. 164, 427 (1932).

² В. Н. Цветков. Вестник ЛГУ, № 1 (1947).

вали, что независимый вывод динамооптической постоянной для молекулярных жидкостей был предложен Раманом и Кришнаном, считавшими жидкость гомогенной средой, подвергающейся действию сил давления и растяжения. Очевидно, что в основе этих двух теорий лежат существенно отличные предпосылки. Выбор между этими предпосылками путем измерения эффекта Максвелла в молекулярных жидкостях не может быть осуществлен, так как опыты дают одну лишь постоянную, одинаковым образом выражаемую в обеих теориях. Н. А. Толстой¹ предложил рассмотрение поведения жидкости, находящейся под одновременным воздействием потока и электрического поля, направленного вдоль оси градиента — оси z . Обобщение на этот случай теории Петерлина и Стюарта приводит к тому, что $\text{tg } 2\chi$ линейно зависит от F^2/q (F — напряженность электростатического поля), а зависимость двойного лучепреломления от F^2 имеет такой ход, что

$$\left. \frac{\partial (\Delta n)}{\partial (F^2)} \right|_{\substack{F=0 \\ q=\text{const}}} = 0. \quad (9,49)$$

Напротив, обобщение теории Рамана и Кришнана приводит к конечному значению этой производной. Таким образом, возникает возможность выбора между двумя указанными теориями на основании опытов по одновременному изучению явлений Керра и Максвелла. Предварительные данные свидетельствуют в пользу теории Петерлина и Стюарта.

Теория явления Максвелла для случая суспензий веществ, поглощающих свет, была разработана Снельманом и Бьернсталем.²

Приведем, в заключение этого параграфа, выражения постоянной Максвелла в несколько измененной форме, удобные для частного случая молекул с аксиально симметричным эллипсоидом поляризуемости:

$$M = \frac{\Delta n}{nq\eta} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n^2} \frac{a_1 - a_2}{a_1 + 2a_2} \frac{V}{kT} \frac{1}{s} \frac{p - 1}{p + 2}. \quad (9,50)$$

¹ Н. А. Толстой. ДАН 59, 1563 (1948).

² Snellmann и Björnstaahl. Koll. Beihefte 52, 403 (1941).

Это выражение получается в теории Рамана и Кришнана. Согласно теории Петерлина и Стюарта

$$M = \frac{\Delta n}{nq\eta} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n^2} \frac{a_1 - a_2}{a_1 + 2a_2} \frac{V}{kT} \frac{1}{30} \frac{p^2 - 1}{p^2 + 2} f. \quad (9,51)$$

f — фактор формы, зависящий только от p :

$$f = \frac{p^2 - \frac{1}{p^2}}{\frac{2p^2 - 1}{p} \frac{\log \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}}}{\sqrt{p^2 - 1}} - 2}$$

Теория М. А. Леонтовича (ср. § 34) связывает чисто феноменологически, т. е. без всяких специализированных модельных предпосылок, постоянную Максвелла со степенью депolarизации рассеянного света $\Delta_{\text{ж}}$. Имеем:

$$M = \frac{\Delta n}{nq\eta} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial n}{\partial \zeta} \sqrt{\frac{\tau \kappa}{\eta}} \sqrt{\frac{12\Delta_{\text{ж}}}{6 - 7\Delta_{\text{ж}}}}, \quad (9,52)$$

где τ — время релаксации, κ — сжимаемость.

Цветков и Фрисман¹ измерили эффект Максвелла в ряду насыщенных спиртов. Полученная ими зависимость M от длины цепочки совпадает с зависимостью, вытекающей из уравнения (9,51) для низших членов гомологического ряда. Для высших членов ход кривой отличен от хода, которого можно ожидать и на основании (9,51) и на основании (9,50). Возможно, что это связано с начинающимся закручиванием цепочки (ср. стр. 485).

В той же работе были определены времена релаксации τ , согласно (9,52). Эти величины закономерно возрастают от $4,24 \cdot 10^{-12}$ сек для $C_6H_{13}OH$ до $298 \cdot 10^{-12}$ сек для $C_{26}H_{58}OH$. Величины τ , вычисленные по формуле

$$\tau = \frac{\eta \omega f}{6kT}, \quad (9,53)$$

превышают найденные экспериментально более чем на порядок.

¹ В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман. ДАН 67, 49 (1949).

§ 52. Рассмотрение опытных данных

Одними из первых работ, в которых были определены постоянные Максвелла для ряда молекулярных жидкостей, явились работы русского физика Г. Де-Метца.¹ В табл. 79 мы приводим современные значения M для некоторых молекулярных жидкостей.

Т А Б Л И Ц А 79

Вещество	$T^{\circ}\text{C}$	η пуаз	n $\lambda = 546 \text{ m}$	$M \cdot 10^{10}$ $\mu = \frac{\Delta n}{q n \eta}$	$Mn \cdot 10^{10}$	$M\eta \cdot 10^{12}$
Четыреххлористый углерод	16	0,01032	1,466	0,06	—	0,09
Циклогексан	15	0,01057	1,430	0,03	—	0,04
Гептиловый спирт	20	0,070	—	—	0,64	4,5
	16	0,0466	1,436	0,41	—	2,72
Октиловый спирт	18	0,089	—	—	0,73	6,5
Дуодециловый спирт	22	—	—	—	—	29,0
Фенил-этиловый спирт	18	—	—	—	—	17,5
	16	0,165	1,534	0,67	—	17,0
Гептиловая кислота	20	0,0436	—	—	5,27	23,0
Октиловая кислота	20	0,0576	—	—	4,50	25,8
Нониловая кислота	20	0,082	—	—	4,05	33,3
Олеиновая кислота	21	—	—	—	—	360
Бензол	15,5	0,00694	1,512	0,64	—	0,67
Хлорбензол	16	0,0085	1,530	1,22	—	1,59
Нитробензол	20	0,020	—	—	4,15	9,3
Толуол	15	0,00621	1,503	1,04	—	0,97
о-дихлорбензол	15	0,01387	1,555	1,85	—	4,00
о-ксилол	16	0,0078	1,507	1,21	—	1,43
м-ксилол	16	0,00645	1,503	1,29	—	1,25
п-ксилол	16	0,00666	1,502	1,84	—	1,84
Мезитилен	15	0,00806	1,505	1,31	—	1,59
Анилин	18	0,048	—	—	—	6,7

Экспериментальная температурная зависимость динамического двойного лучепреломления в общем соответствует предсказы-

¹ Г. Де-Метц, Wied. Annalen 35, 497 (1888); ЖРФХО, ч. физ. 34, 505 (1902).

ваемой теорией. Однако ближний порядок в жидкостях — в частности — в жидкостях вблизи точки замерзания — приводит к существенным отклонениям от закона $M \sim \frac{1}{T}$.

В. Н. Цветков с сотрудниками¹ изучали температурную зависимость динамооптического эффекта в касторовом и сезамовом масле. Оказалось, что величина MT в этих жидкостях уменьшается с ростом температуры. Этот факт не может быть объяснен существующими теориями. Напротив, в менее вязких жидкостях, состоящих из молекул меньших размеров, величина MT постоянна. Это было установлено для бензола, салола, ацетофенона, нафталина, дифенила, дифенилового эфира, дифениламина и молочной кислоты.²

Постоянная Максвелла, измеренная в молекулярной жидкости, лишь весьма приближенно может рассматриваться как молекулярная постоянная. Связь между величиной $M\eta$ и анизотропией молекул, из которых состоит жидкость, очевидна из приведенной таблицы (см., например, данные, относящиеся к гомологическим рядам кислот и спиртов — величина $M\eta$ растет с удлинением цепочки приблизительно квадратично). Однако установление прямой количественной связи M с молекулярными постоянными — анизотропией формы и поляризуемостью молекул — весьма затруднительно по тем же, в сущности, причинам, как и интерпретация данных по явлению Керра в жидкостях. Не существует убедительной теории, в которой был бы проведен эффективный учет взаимной корреляции ориентации молекул жидкости в потоке. В этом смысле теория Петерлина и Стюарта может рассматриваться как своего рода „газовая теория“. Расчет постоянной Максвелла на основании известных значений молекулярных постоянных дает совпадение по порядку величины, но не более того. Поэтому явление Максвелла пока не находит себе применения в изучении строения и свойств молекул низкомолекулярных веществ, с успехом проводимом при помощи других методов исследования. Напротив, в случае высокомолекулярных веществ и коллоидов (растворы) яв-

¹ В. Цветков, А. Миндлина и Г. Макаров, ЖЭТФ 16, 891 (1946).

² В. Цветков и Х. Кибардина, ДАН 52, 223 (1948).

ление Максвелла служит очень ценным источником информации. Здесь существенна возможность определения двух независимых постоянных — величины M и угла гашения χ . Динамооптические явления имеют важное значение для изучения растворов полимеров и им было посвящено большое число исследований. Мы остановимся на работах В. Н. Цветкова и его сотрудников, позволивших сделать ряд существенных выводов о строении и свойствах линейных полимеров.¹

Первая проблема, изучавшаяся В. Н. Цветковым, состояла в определении относительной роли ориентации и растяжения частиц в динамооптическом эффекте в растворах линейных каучукоподобных полимеров. Согласно представлениям Куна,² наиболее вероятное состояние свободной молекулы линейного полимера представляет собой клубок (ср. стр. 284), который можно рассматривать, как эллипсоид с отношением полуосей $p = 2$. Такой клубок должен, очевидно, характеризоваться большим значением фотоэластического коэффициента $\Delta\epsilon$, так как может быть сравнительно легко растянут. Следовательно, для клубков Куна фотоэластический эффект должен играть большую роль. Напротив, в случае палочкообразных молекул главную роль должен играть эффект ориентации.

Цветков с сотрудниками определяли двойное лучепреломление Δn , угол гашения χ и вязкость η при тех же градиентах скорости q , при которых производились оптические наблюдения, в растворах натурального каучука и ряда синтетических каучуков.³

В качестве выражения для динамооптической постоянной, пригодного в широком интервале концентраций (до значений относительной вязкости раствора $\eta_2 \approx 20$), удобно принять

$$M = \left(\frac{\Delta n}{c_v q \eta_0 \sqrt{\eta_2}} \right)_{q \rightarrow 0} \quad (9,54)$$

¹ Обзор работ по динамооптическим явлениям в растворах высокополимеров дан в цитированной выше статье В. Н. Цветкова.

² W. Kuhn. Koll. Zs. 76, 258 (1936).

³ В. Цветков и Э. Фрисман. ЖЭТФ 15, 276, 351 (1945).
В. Цветков и А. Петрова. ЖТФ 12, 424 (1942); 14, 289 (1944).

Здесь c_v — объемная концентрация растворенного полимера, η_0 — вязкость растворителя. Это эмпирическое выражение действительно оказалось постоянным в широком интервале значений c_v , $\frac{\Delta n}{q}$ и η_2 . Измерения, проведенные с растворами оппанола и вистанекса, показали, что зависимость Δn от q в широком интервале значений q (от 0 до 10^5 сек⁻¹) линейная (рис. 117). Насыщение отсутствует. Этот

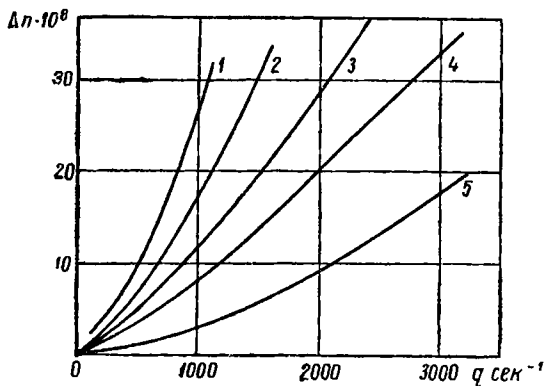


Рис. 117. Δn как функция q .

Оппанол. Концентрации c_v : 1— $0,84 \cdot 10^{-2}$, 2— $0,67 \cdot 10^{-2}$,
3— $0,56 \cdot 10^{-2}$, 4— $0,42 \cdot 10^{-2}$, 5— $0,28 \cdot 10^{-2}$.

результат находится в противоречии с теорией ориентационного эффекта, но может быть объяснен с помощью теории фотоэластического эффекта.

Измерение угла гашения χ при различных значениях q дает ход кривой $\chi(q)$, качественно подобный предсказываемому теорией ориентации (рис. 115), но количественно отличный, так как $\chi(q)$ при увеличении q стремится не к значению $\chi_\infty = 0$, а к некоторому конечному значению χ_0 .

Это может быть объяснено также исходя из теории фотоэластического эффекта. В самом деле, даже при полной ориентации эллипсоидальных частиц вдоль потока, направление натяжения частицы в поле градиента должно составлять конечный угол с направлением скорости потока v .

Цветков с сотрудниками исследовали, наконец, явление Максвелла в веществах с известным значением фотоэластической постоянной. Изучались растворы дивинилстирольных кополимеров с различным содержанием стирола. Оказалось, что знак M совпадает со знаком двойного лучепреломления при растяжении вещества в сухом состоянии и ход M подобен ходу Δn .

Таким образом, можно считать доказанным, что фотоэластический эффект играет существенную роль в динамооптическом поведении растворов линейных полимеров. Следующей задачей является отделение эффекта ориентации от фотоэластического. Это оказалось возможным осуществить, экстраполируя кривые $\Delta n(q)$ до $q = 0$. При малых q фотоэластический эффект исключается. На

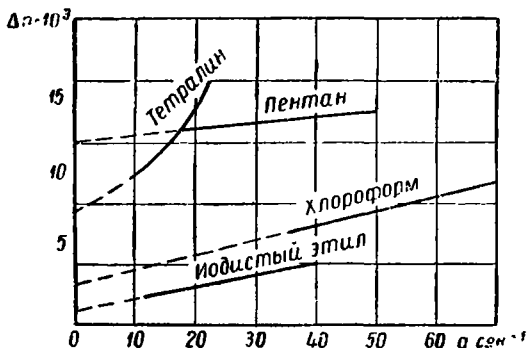


Рис. 118. Δn как функция q .

рис. 118 показаны эти кривые для вальцованного оппанола (полиизобутилена) в различных растворителях.

Тот факт, что кривые пересекают ось ординат, не проходя через начало координат, в разных точках для разных растворителей и значения Δn тем выше, чем выше показатель преломления растворителя n_0 , указывает на существование эффекта формы, характеризуемого выражением (9,47). Порядок величины $\Delta n \approx 10^{-5}$ находится в хорошем соответствии с теорией клубкообразных молекул Куна. Зависимость M от n_0 имеет параболический характер, что подтверждает применимость выражения (9,47) (рис. 119). Расстояние минимума кривой от оси абсцисс дает сумму величин M , определяемых фотоэластическим эффектом и эффектом собственной анизотропии частиц. Последний эффект в полимерах описанного типа очевидно незначителен.

Таким образом найдена возможность раздельного определения всех трех эффектов в растворах полимеров. Основную роль играют анизотропия формы и фотоэластический эффект. Количественное определение объемности Q и коэффициента вращательного трения

молекул $w = \frac{kT}{\eta D}$ из этих опытов, на основе вышеприведенных соотношений (9,47) и (9,48), позволяет вычислить коэффициент вытянутости молекулы p . Цветков и Фрисман определили зависимость p от числа звеньев цепочки z — от степени полимеризации. Величина z

определяется по вязкости раствора. На рис. 120 показана зависимость $p(z)$ для полиизобутилена.

По теории Куна для почти сферического клубка p не должно зависеть от z . Напротив, согласно теории Штаудингера, считающего

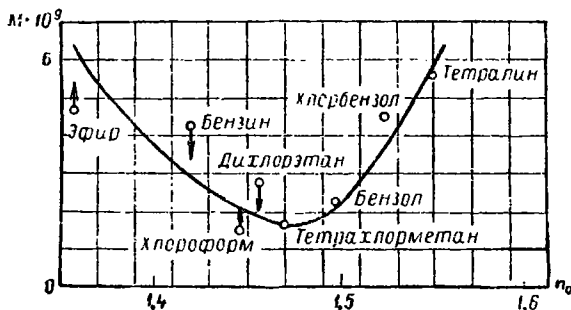


Рис. 119. Ход молекулярной постоянной динамического двойного лучепреломления.

что молекулы полимера в растворе нелочкообразны, p должно быстро возрастать с z по линейному закону. Опыт дает кривую $p(z)$, отличную от предсказываемой и теорией Куна и теорией Штаудингера. Очевидно, что форма молекулы в растворе отлична от сферической. Все эти соображения справедливы в предположении, что молекула полимера в растворе „непрозрачна“ для растворителя, который может обтекать ее, но не протекать насквозь. В случае свободно протекаемых молекул линейных полимеров, подробно изученном В. Куном и Г. Куном,¹ гидродинамические силы и, следовательно, оптическая анизотропия оказываются непосредственно зависящими от длины цепочки, ибо каждый ее элемент подвергается прямому воздействию текущего раство-

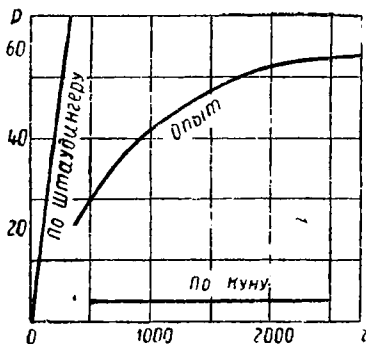


Рис. 120. Ход $p(z)$.

рителя. Расчет показывает, что при этом коэффициент гидродинамического трения, характеризующий общее сопротивление, испы-

¹ W. Kuhn u. H. Kuhn. *Helv. Chim. Acta* 26, 1934 (1943); 23, 97, 1533 (1945); 29, 71 (1946).

тываемое частями нитеобразной молекулы, пропорционален длине цепочки z . Вычисление двойного лучепреломления в потоке дает формулу

$$\Delta n = \frac{(n_0^2 - 2)^2}{6n_0} \frac{2\pi}{15} N_1 \sigma \bar{h}_0^3 \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma h_0^2}{4}\right)^2} (a_1 - a_2). \quad (9,55)$$

Угол гашения определяется условием

$$\operatorname{tg} 2\gamma = \frac{4}{\sigma h_0^2}, \quad (9,56)$$

где n_0 — показатель преломления растворителя, $a_1 - a_2$ — анизотропия поляризуемости независимо ориентирующегося статисти-

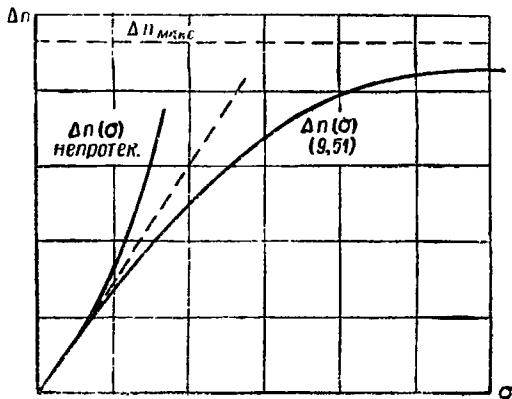


Рис. 121. Ход $\Delta n(\sigma)$.

ческого элемента цепочки, \bar{h}_0^2 — средний квадрат расстояния от начала до конца цепочки в отсутствие внешних сил. Величина σ имеет значение

$$\sigma = \frac{q}{D} = \frac{q\eta W_0}{kT},$$

где коэффициент гидродинамического трения W_0 пропорционален длине цепочки zs_1 (s_1 — длина мономерного звена цепочки). Число молекул в единице объема N_1 может быть представлено, как

$$N_1 = \frac{\rho N_A}{zM_1} c_v,$$

где c_v — объемная концентрация, ρ — плотность, M_1 — молекулярный вес мономерного звена. Зависимость Δn от σ , даваемая формулой (9,55), представлена на рис. 121, на котором для сравнения

приведена также и кривая $\Delta n(\sigma)$ для случая непротескаемых молекул. Из уравнения (9,55) вытекает следующее выражение для динамооптической постоянной (постоянная Максвелла):

$$M_M = \left(\frac{\Delta n}{\eta q c v} \right)_{\substack{c_v \rightarrow 0 \\ q \rightarrow 0}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6\pi_0} \frac{\pi^2 N_A}{30 M_1} \rho \frac{1}{kT} \frac{A^2}{r} s_1 z (a_1 - a_2). \quad (9,57)$$

Здесь A^2 — средняя квадратичная длина независимо ориентирующегося статистического элемента цепочки (Кун), $^1 r$ — число мономерных звеньев в таком элементе. Таким образом, величина M_M пропорциональна степени полимеризации Z . Коэффициент вращательного трения W для такой молекулы, рассматриваемой как единое целое, должен быть пропорционален Z^2 . Независимым источником определения анизотропии поляризуемости $a_1 - a_2$ оказывается измерение угла гашения.

Приводим данные зависимости M_M от Z , полученные Цветковым, Петровой и Фрисман для полимеров дивинила и изобутилена (табл. 80).

ТАБЛИЦА 80

Вещество	Z	$M \cdot 10^7$	$M/Z \cdot 10^{10}$	$W \cdot 10^{16}$	$\frac{\sqrt{W}}{Z} \cdot 10^5$	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{25}$
Полибутадиены	400	0,343	0,81	3,4	4,55	2,5
	750	0,627	0,83	7,3	3,60	4,0
	1140	1,05	0,83	19,0	3,80	2,6
Полиизобутилены	510	0,64	1,25	2,75	3,3	4,6
	586	0,97	1,67	10	5,3	1,4
	840	1,55	1,84	27	6,2	0,5
	2360	4,0	1,70	360	8,1	—

Мы видим, что эти опыты дают разумный порядок величины анизотропии поляризуемости. Модель протекаемой молекулы несколько лучше подходит к случаю полибутадиенов, чем полиизобутиленов. Трудно говорить о точном количественном соответствии этих результатов с теорией протекаемой молекулы. Сама эта теория носит сугубо приближенный характер и, строго говоря, вряд ли применима к таким длинным цепочкам, удерживающим внутри клубка значительное количество неподвижного относительно них растворителя. Эффект формы в этом рассмотрении совершенно

¹ W. Kuhn. Koll. Zs. 68, 2 (1934).

не учитывался, а, как мы видели, он должен играть существенную роль.¹ Очевидна необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

Таким образом, мы видим, что изучение явления Максвелла в растворах полимеров дает ценную информацию об их строении.

Второй, не менее важной проблемой, доступной изучению при помощи эффекта Максвелла, является определение молекулярного веса молекул полимера в растворе. Молекулярный вес может быть определен из значений χ и вязкости η_{sp} разведенного раствора. Интересные работы в этом направлении были также проведены В. Н. Цветковым с сотрудниками.²

Для молекулы — „протекаемого клубка“ — имеет место следующее соотношение между степенью полимеризации, вязкостью и углом гашения:

$$Z = \frac{RT}{10^3} \left(\frac{c}{\eta_{sp}} \right)_{c \rightarrow 0} \frac{1}{q\eta \operatorname{tg} 2\chi}. \quad (9,57a)$$

Здесь c — молярная концентрация раствора. Подробный анализ показывает, что эта формула применима и для эллипсоидальных непромокаемых частиц. Очевидно, что, определив Z , мы можем найти молекулярный вес молекулы полимера по формуле $m = ZM_1$. Приводим данные Цветкова для растворов полихлоропренов в бензоле ($\eta_0 = 0,75 \cdot 10^{-2}$) (табл. 81).

ТАБЛИЦА 81

Фракция	$c/100 \text{ см}^3$	η	χ при $q = 72 \cdot 10^3$	$m \cdot 10^{-3}$	$M \cdot 10^3$	$\frac{M}{m} \cdot 10^{12}$	$m \cdot 10^{-8}$ по криоскопическим данным
I	4,86	2,09	33,5°	6,2	7,50	1,21	6,4
II	4,95	1,98	36,6°	5,0	6,45	1,29	4,3
III	4,46	1,67	—	4,6	4,97	1,10	4

Совпадение значений m , полученных двумя различными методами, очень хорошее. Однако для полимеров с большим молекулярным весом результаты оказываются хуже.

Необходимо подчеркнуть, что во всех этих опытах речь идет о каких-то средних свойствах молекул полимеров. В действительности раствор полимера представляет собой полидисперсную систему — он содержит частицы с различными значениями степени

¹ Ср. В. Цветков и Э. Фрисман. ЖЭТФ 15, 276, 351 (1945).

² В. Н. Цветков. Вестник ЛГУ, № 1 (1947), стр. 91.

полимеризации и молекулярного веса. Прямой учет полидисперсности достаточно затруднителен. Рассмотрим случай суспензии, состоящей из l сортов частиц, причем в каждом см³ раствора содержится N_j частиц j -того сорта.¹ Каждому сорту частиц соответствует свой собственный тензор n_j^2 (ср. 9,31а). Имеем:

$$\left. \begin{aligned} n_{x'}^2 &= n_0^2 + \sum_{j=1}^l N_j n_{jx'}^2 \\ n_{z'}^2 &= n_0^2 + \sum_{j=1}^l N_j n_{jz'}^2 \end{aligned} \right\} \quad (9,58)$$

и

$$\begin{aligned} \Delta n &= n_{z'} - n_{x'} = \frac{n_{z'}^2 - n_{x'}^2}{2n} = \\ &= \frac{1}{2n} \sum_{j=1}^l N_j (n_{jz'}^2 - n_{jx'}^2) = \sum_{j=1}^l N_j \Delta n_j, \end{aligned} \quad (9,59)$$

где

$$\Delta n_j = \frac{n_{jz'}^2 - n_{jx'}^2}{2n} = \frac{2\pi}{n} V_j \int F_j \{g_{j1} [(1_j z')^2 - (1_j x')^2] + \dots\} d\Omega \quad (9,60)$$

Уравнения (9,31) переищутся в случае полидисперсной системы в виде

$$\left. \begin{aligned} n_{xx}^2 &= n_0^2 + 4\pi \sum_{j=1}^l N_j V_j \left[g_{j2} + (g_{j1} - g_{j2}) \int F_j (1_j x)^2 d\Omega \right] = \\ &= n_0^2 + \sum_j N_j n_{jxx}^2 \\ n_{yy}^2 &= n_0^2 + 4\pi \sum_{j=1}^l N_j V_j \left[g_{j2} + (g_{j1} - g_{j2}) \int F_j (1_j y)^2 d\Omega \right] = \\ &= n_0^2 + \sum_j N_j n_{jyy}^2 \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (9,61)$$

откуда получаем вместо (9,34) и (9,32)

$$\left. \begin{aligned} \Delta n &= \frac{1}{2n} \left\{ \left[\sum_j N_j (n_{jxx}^2 - n_{jzz}^2) \right]^2 + 4 \left(\sum_j N_j n_{jxz}^2 \right)^2 \right\}^{1/2} \\ \operatorname{tg} 2\chi &= \frac{2 \sum_j N_j n_{jxz}^2}{\sum_j N_j (n_{jxx}^2 - n_{jzz}^2)}, \end{aligned} \right\} \quad (9,62)$$

¹ А. Peterlin и Н. Stuart, цит. выше.

откуда

$$\begin{aligned} n_{xx}^2 - n_{zz}^2 &= 2n \Delta n \cos 2\gamma; \\ 2i_{xz}^2 &= 2n \Delta n \sin 2\gamma. \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\left. \begin{aligned} (\Delta n)^2 &= \left(\sum_j N_j \Delta n_j \cos 2\gamma_j \right)^2 + \left(\sum_j N_j \Delta n_j \sin 2\gamma_j \right)^2 \\ \operatorname{tg} 2\gamma &= \frac{\sum_j N_j \Delta n_j \sin 2\gamma_j}{\sum_j N_j \Delta n_j \cos 2\gamma_j}. \end{aligned} \right\} \quad (9,63)$$

Уже в случае системы, состоящей из частиц двух типов, наблюдаются своеобразные соотношения, связанные с полидисперсностью. Приводим кривые для растворов ацетицеллюлозы в циклогексане (рис. 122) (Садрон¹).

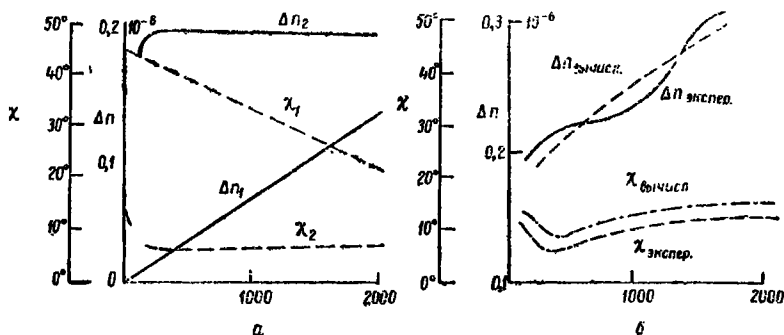


Рис. 122. Δn и γ для а — молекулярного (1) и мицеллярного (2) раствора ацетицеллюлозы в циклогексаноне, б — смеси этих растворов.

Большие частицы (2) ориентируются вдоль оси x уже при малых $q\tau$ — Δn_2 быстро достигает насыщения, а γ_2 мало отличается от нуля. Напротив, малые частицы (1) дают примерно линейный ход Δn_1 ($q\tau$) и γ_1 падает с ростом q , начиная с $\gamma_1 = 45^\circ$. Суммарная картина оказывается весьма сложной.

Цветков и Фрисман² применили явление Максвелла для изучения кинетики полимеризации стирола. Как мы уже указывали,

¹ С. Садрон. Journ. Physique et Radium 10, 381 (1938).

² В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман. Acta Physicoch. USSR 21, 978 (1946); Журн. физич. химии 21, 261 (1947).

о степени полимеризации можно судить на основании степени деполаризации рассеянного света Δ .

На рис. 123 представлен временной ход Δ , ход постоянной Максвелла M и определенных из значений M , угла гашения χ и вязкости концентрация заполимеризованной части c и средний молекулярный вес полистирола \bar{m} .

Параллельно с падением Δ и система резко меняет свои динамооптические свойства — Δn и χ меняют знак. Наблюдаемый ход хорошо объясняется при учете полидисперсности системы.

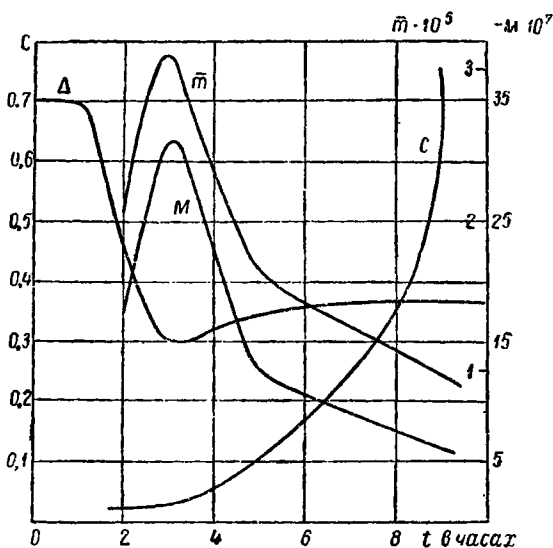


Рис. 123. Временной ход молекулярно-оптических констант при полимеризации стирола.

Упомянем, наконец, о работе Цветкова, посвященной явлению Максвелла в жидких кристаллах.¹ В этих случаях обнаруживается большое двойное лучепреломление, величина которого сильно возрастает вблизи точки перехода из изотропно-жидкой фазы в анизотропно-жидкую фазу. Эти явления объясняются тем, что в изотропной фазе образуются рои — зародыши жидкокристаллической фазы, имеющие практически сферическую форму.

¹ В. Цветков. ЖЭТФ 14, 35 (1944). См. также Н. А. Толстой и Л. Н. Федотов. ЖЭТФ 17, 564 (1947); Н. А. Толстой. ЖЭТФ 17, 724 (1947).

Мы дали здесь, по необходимости, лишь весьма краткий и неполный обзор работ, посвященных явлению Максвелла в растворах высокомолекулярных веществ. Наиболее важные проблемы, сюда относящиеся, были, во всяком случае, рассмотрены в описанных работах В. Н. Цветкова.

§ 53. Оптические явления в ультразвуковом поле

В главе 6 было рассказано о рассеянии света на гиперзвуковых волнах. В 1932 г. были впервые произведены опыты по изучению рассеяния света на ультразвуковых волнах, создаваемых генератором — пьезокварцем.¹ При этом обнаружилась своеобразная дифракционная картина — жидкость, через которую бегут ультразвуковые волны, ведет себя по отношению к свету, как объемная дифракционная решетка. Явление дифракции света на ультразвуковых волнах представляет значительный интерес для ультраакустики: с его помощью можно определять скорость распространения звуковых волн в жидкостях, их поглощение^{2,3} и упругие постоянные прозрачных твердых тел. Дифракция света на ультразвуковых волнах имеет и различные технические применения, позволяя получить новый электрооптический модулятор света (Л. И. Мандельштам, Н. Д. Папалекси и Г. С. Ландсберг), значительно превосходящий по светосиле конденсатор Керра.⁴

Обстоятельное изложение и критика существующих теорий принадлежит С. М. Рытову,⁵ автору ряда работ в этой области.⁶

Здесь мы, следуя за С. М. Рытовым, ограничимся общей характеристикой явления на основе теории в первом приближении, предложенной Бриллюеном и Дебаем.⁷ Эта теория описывает лишь спектры ± 1 порядков.

¹ P. Debye et F. Sears. Proc. Nat. Acad. Sci. 18, 409 (1932); R. Lucas et P. Biquard. C. R. 194, 2132 (1932).

² П. А. Бажулин. Sow. Phys. 8, 354 (1935); ДАН 3, 151 (1936); ЖЭТФ 8, 437 (1938).

³ И. Г. Михайлов. Распространение ультразвуковых волн в жидкостях. Гостехиздат (1949).

⁴ Ср. В. К. Харизоменов. ЖТФ 5, 1518 (1935); 7, 844 (1937).

⁵ С. М. Рытов. Изв. АН, серия физич. № 2, 223 (1937).

⁶ С. М. Рытов. ЖТФ 3, 1045, 1232 (1933); ЖЭТФ 5, 843 (1935).

⁷ P. Debye. Phys. Zs. 33, 849 (1932); L. Brillouin. Actualités sci. et ind. 59 (1933); С. М. Рытов, цит. соч.

Уравнения светового поля в среде, в которой имеются ультразвуковые волны, могут быть представлены в виде

$$\left. \begin{aligned} \Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 (n^2 \vec{E})}{\partial t^2} &= \text{grad div } \vec{E} \\ \text{div} (n^2 \vec{E}) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (9.64)$$

причем

$$n = n_0 + \Delta n(x, y, z, t). \quad (9.65)$$

Для бегущей ультразвуковой волны

$$\Delta n = n_1 \cos(\Omega t - \vec{K} \vec{r}), \quad (9.66)$$

• для стоячей волны

$$\Delta n = 2n_1 \cos \Omega t \cos \vec{K} \vec{r}. \quad (9.67)$$

Мы имеем наложение поля падающей $\vec{E}_0 = \vec{E}_0^0 e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})}$ и дифрагированной \vec{E}_1 волны:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1. \quad (9.68)$$

Считая, что вследствие $\Omega \ll \omega$, n меняется весьма медленно, примем Δn независимым от t .

Примем $\text{grad div } \vec{E} = 0$. Подставляя (9,68) и (9,65) в уравнение

$$\Delta \vec{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0,$$

получаем

$$\Delta E_1 - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_1}{\partial t^2} = \frac{2n_0 \Delta n}{c^2} \frac{\partial^2 E_0}{\partial t^2}. \quad (9.69)$$

Решение (9,69)

$$E_1 = - \frac{n_0}{2\pi c^2} \int_V dV \cdot \Delta n \left[\frac{\partial^2 E_0}{\partial t^2} \right]_{t - \frac{n_0 R}{c}} \quad (9.70)$$

где R — расстояние от dV до точки наблюдения. Для случая бегущей ультразвуковой волны, подставив в (9,70) выражение (9,67) и для \vec{E}_0 , имеем:

$$E_1 = (E_1)_+ + (E_1)_- \\ (E_1)_\pm = E_0^0 \frac{n_1}{n_0} \frac{k^2}{4\pi} e^{i(\omega \pm \Omega)t} \int_V \frac{dV}{R} e^{-i[kR + (\vec{k} + \vec{k}_0, \vec{r})]} \quad (9,71)$$

Пусть ультразвуковая волна распространяется вдоль оси x , т. е. $\vec{k} = \left(\frac{2\pi}{\Lambda}, 0, 0\right)$ и V имеет форму параллелепипеда со сторонами l_1, l_2, l_3 , а плоскость падения световой волны есть плоскость x, z , т. е. $\vec{k} = \left(\frac{2\pi \sin \varphi}{\lambda}, 0, \frac{2\pi \cos \varphi}{\lambda}\right)$ (рис. 124). Получаем картину френгоферовой дифракции в плоскости падения, описываемую выражением

$$(E_1)_\pm = E_0^0 \frac{n_1}{n_0} \frac{k^2}{4\pi} \frac{l_1 l_2 l_3}{K_0} e^{i(\omega \pm \Omega)t - kR_0} \cdot \frac{\sin \frac{\pi l_3}{\lambda} (\cos \theta - \cos \varphi)}{\frac{\pi l_3}{\lambda} (\cos \theta - \cos \varphi)} \times \\ \times \frac{\sin \frac{\pi l_1}{\lambda} \left(\sin \theta - \sin \varphi \mp \frac{\lambda}{\Lambda}\right)}{\frac{\pi l_1}{\lambda} \left(\sin \theta - \sin \varphi \mp \frac{\lambda}{\Lambda}\right)} e^{i \frac{\pi l_2}{\Lambda} (\cos \theta - \cos \varphi)} \quad (9,72)$$

Дифракция удовлетворяет условиям Вульфа — Брэгга. На рис. 125, *a* показана схема наблюдения дифракции света на ультразвуковых волнах, на рис. 125, *б, в* и *г* дифракционные спектры — основной, третий и пятый обертоны, полученные от ксилола. В случае нескольких пересекающихся ультразвуковых волн, среда ведет себя по отношению к свету, как пространственная дифракционная решетка. Получающаяся при этом картина показана на рис. 125, *д*.

Весьма общая упрощенная теория явления была предложена Раманом и Наджендра Натом.¹ Подробное ее изложение приведено в цитированной статье С. М. Рытова.

¹ С. Ramana and N. Jagendra Nath. Proc. Ind. Inst. Sci. 2, 406, 413 (1935); 3, 75, 119, 459 (1936).

Диффракция света на ультразвуковых волнах находит важные применения в определении упругих и упругоопти-

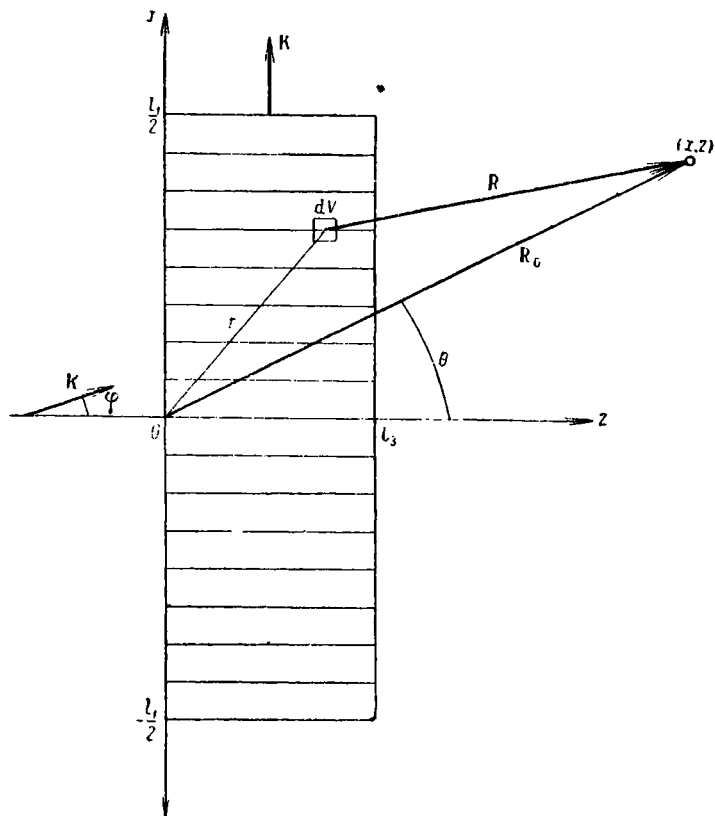
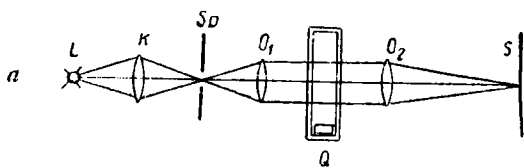


Рис. 124. К теории диффракции света на ультразвуковых волнах.

ческих постоянных твердых тел (ср. выше, § 30). Метод, разработанный Шефером и Бергманом,¹ заключается в следующем.

¹ L. Bergmann, *Der Ultraschall* (1944), гл. 4, *Naturwiss.* **24**, 492 (1936); Cl. Schaefer u. L. Bergmann, *Naturwiss.* **22**, 685 (1934); **23**, 799 (1935); *Rend. Acc. Naz. Lincei* **21**, 701 (1935).



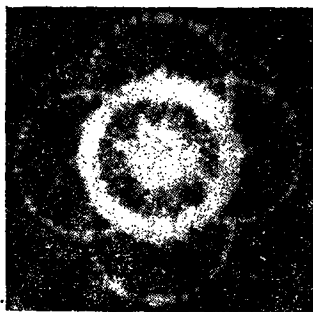
б



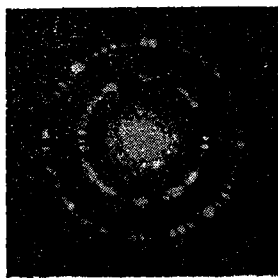
в



г



д



е

Рис. 125. Схема установки для наблюдения дифракции света на ультразвуковых волнах и различные случаи дифракции.

В прозрачном твердом теле, в котором имеются ультразвуковые колебания, представлены пространственные дифракционные решетки двух сортов — определяемые распространением продольных и поперечных звуковых волн. Дифракционная картина соответствует двум пространственным решеткам с разными периодами Λ_e и Λ_t . Если тело изотропно, то один снимок достаточен для определения всех упругих постоянных, так как двум решеткам отвечают два дифракционных круга, с радиусами, обратно пропорциональными Λ_e и Λ_t (ср. рис. 125, е). Эти величины, в свою очередь, определяются значениями упругих постоянных. Упругие постоянные анизотропных тел определяются из ряда снимков, полученных при различных направлениях распространения ультразвуковых и световых волн относительно осей симметрии кристалла. Упругооптические постоянные определяются из различия дифракционных картин света, поляризованного параллельно и перпендикулярно фазовой плоскости ультразвуковых волн. Подробности см. в оригинальной литературе.

Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский воспользовались теоретическим выражением для отношения интенсивностей дифракционных максимумов первого и нулевого порядков

$$\frac{J_1}{J_0} = \frac{\pi^2 l^2}{4\lambda_{0e}^2} \left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \left(\frac{\Delta \rho_0}{\rho} \right)^2,$$

с целью определения величины $\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)$ (ср. стр. 247). Здесь l — сечение ультразвукового пучка, $\Delta \rho_0$ — амплитуда ультразвуковых колебаний плотности

$$\Delta \rho = \Delta \rho_0 \cos(\Omega t - \vec{K}r).$$

Величина $\frac{\Delta \rho_0}{\rho}$ находится экспериментально из величины давления, создаваемого ультразвуком.¹

Перейдем теперь к рассмотрению динамооптического явления в ультразвуковом поле — акустического двойного лучепреломления. Ультразвуковые волны вызывают не только сжатия и разрежения, но и сдвиги, которые обуславливают

¹ Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский. Изв. АН, сер. физич. 14, 542 (1950).

ориентационный эффект. Рассмотрим этот процесс, исходя из положений вышеприведенной формальной теории.¹

Согласно (9,4) и (9,5), тензор анизотропии ζ_{ik} можно связать с тензором деформации u_{ik} посредством соотношения

$$\frac{1}{\tau} \zeta_{ik} = \lambda (u_{ik} - \frac{1}{3} u \delta_{ik}). \quad (9,73)$$

Это соотношение — статическое. Оно применимо для рассмотрения поведения жидкости в звуковом поле, если период звуковых колебаний велик по сравнению с временем релаксации τ . Если продольная волна распространяется вдоль оси x , то градиент скорости имеет то же направление. Следовательно, единственной отличной от нуля составляющей тензора деформации u_{ik} (9,1) будет

$$u_{11} = \frac{\partial v_x}{\partial x}$$

и мы имеем:

$$\zeta_{11} = \frac{2}{3} \lambda \tau u_{11}, \quad \zeta_{22} = \zeta_{33} = -\frac{1}{3} \lambda \tau u_{11}, \quad \zeta_{12} = \zeta_{23} = \zeta_{31} = 0. \quad (9,73a)$$

В тех местах, где жидкость расширяется, $\zeta_{11} > 0$ и молекулы ориентируются вдоль оси x , а в местах сжатия — в поперечных направлениях.

Если условие малости τ по сравнению с периодом звуковой волны не соблюдается, должны иметь место соотношения (ср. 9,3)

$$\frac{d\zeta_{11}}{dt} + \frac{1}{\tau} \zeta_{11} = \frac{2}{3} \lambda u_{11}, \quad \zeta_{22} = \zeta_{33} = -\frac{1}{2} \zeta_{11}. \quad (9,74)$$

Ищем решение (9,74) в виде

$$\zeta_{11} = \zeta_{11}^{(0)} e^{i\omega t},$$

где ω — частота звуковой волны. Имеем:

$$(i\omega + \frac{1}{\tau}) \zeta_{11} = \frac{2}{3} \lambda u_{11},$$

откуда

$$\zeta_{11} = \frac{2}{3} \frac{\lambda \tau u_{11}}{1 + i\omega \tau}, \quad (9,75)$$

¹ Я. И. Френкель, цит. соч., стр. 280.

т. е. мы встречаемся с релаксационными явлениями — ориентация молекул исчезает при условии $\tau \gg \frac{1}{\omega}$.

Анизотропия, созданная ориентацией молекул в звуковом поле, должна выразиться в появлении двойного лучепреломления, особенно значительного для световых волн с колебаниями электрического вектора в продольном и поперечном направлении по отношению к звуковым волнам. Это явление акустического двойного лучепреломления действительно удалось наблюдать Люка,¹ изучавшему поведение молекулярных вязких жидкостей (касторовое и льняное масло). В жидкостях с меньшей вязкостью (глицерин и т. д.) двойное лучепреломление не наблюдается. Еще ранее наблюдалось значительное двойное лучепреломление в коллоидных растворах и суспензиях, в которых имелись стоячие ультразвуковые волны. Более подробные исследования молекулярных жидкостей и коллоидных растворов приведены в работе Петралиа.² О весьма интересных работах В. Н. Цветкова мы расскажем дальше.

Рассмотрим кинематическую теорию акустического двойного лучепреломления, предложенную Петерлином.³ Согласно этой теории, акустическое двойное лучепреломление представляет собой динамооптическое явление Максвелла при градиенте скорости, зависящем от времени. Необходимо подчеркнуть, что основные положения, к которым приходит Петерлин, были еще до него сформулированы Я. И. Френкелем (см. выше). Пусть поле скорости звуковой волны дается выражением

$$v = v_x = A \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right). \quad (9,76)$$

Здесь c — скорость звука. Градиент

$$q = \frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{\omega A}{c} \sin \omega \left(t - \frac{x}{c} \right). \quad (9,77)$$

Если ω не слишком велика, то движение малого эллипсоида вращения в потоке (9,77) можно считать квазистатическим.

¹ R. Lucas C. R. 206, 827 (1938); J. Physique 10, 151 (1939).

² S. Petralia. Nuovo Cimento 17, 378 (1940).

³ A. Peterlin. Zbornik priir. dr. Ljubljana 2, 24 (1941); цит. соч. стр. 56.

Считая, что поле линейно, т. е. частицы малы по сравнению с длиной звуковой волны, $s_1, s_2 \ll \lambda = \frac{c}{\nu}$, находим следующее уравнение для угла ϑ ориентации частицы относительно оси x :

$$\dot{\vartheta} = -qb \sin \vartheta \cos \vartheta. \quad (9,78)$$

При учете броуновского движения находим следующую функцию распределения (ср. (9,27), обозначения прежние):

$$F = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{\omega Ab}{2cD} \frac{\sin \left[\omega \left(t - \frac{x}{c} \right) - \delta \right]}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{6D} \right)^2}} \left(\cos \vartheta - \frac{1}{3} \right) + \dots \right] \quad (9,79)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega}{6D},$$

откуда

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{n_z - n_x}{n} = \left(\frac{n^2 + 2}{n} \right)^2 \pi N_1 \frac{2(a_1 - a_2)}{15} \frac{\omega Ab}{cD} \times$$

$$\times \frac{\sin \left[\omega \left(t - \frac{x}{c} \right) - \delta \right]}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{6D} \right)^2}} = \eta \frac{\omega}{c} \cdot M \sqrt{\frac{2J}{\rho c}} \frac{\sin \left[\omega \left(t - \frac{x}{c} \right) - \delta \right]}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{6D} \right)^2}}. \quad (9,80)$$

Здесь M — постоянная Максвелла, J — интенсивность звуковой волны

$$J = \frac{1}{2} \rho A^2 c,$$

ρ — плотность жидкости.

Это выражение отличается от полученного Люка, ограничавшегося чисто гидродинамическим рассмотрением:

$$\frac{\Delta n}{n} = M \eta \frac{\partial v_x}{\partial x} = \eta \frac{\omega}{c} M \sqrt{\frac{2J}{\rho c}} \sin \omega \left(t - \frac{x}{c} \right), \quad (9,80a)$$

так как Люка не учитывал релаксационных явлений, связанных с броуновским движением. В согласии с теорией Френкеля, в формуле (9,80) фигурирует время релаксации

$$\tau = \frac{1}{6D}. \quad (9,81)$$

Максимальное значение двойного лучепреломления равно

$$(\Delta n)_{\max} = nM\eta \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{2J}{\rho c}} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}$$

и в качестве характеристической постоянной акустического двойного лучепреломления можно принять

$$K_a = \frac{\Delta n}{n\eta \sqrt{J}} = M \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{2}{\rho c}} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (9,82)$$

Строго говоря, следует говорить не об одном, а о двух типах релаксации. Наряду с вращательными колебаниями частоты молекула, находящаяся в поле ультразвуковой волны, испытывает еще действие периодических сжимающих и растягивающих сил, также изменяющихся с частотой ω . Этому второму процессу соответствует второе время релаксации τ_1 . Указанные фотоэластические релаксационные явления могут быть заметны в случае молекул полимеров.

Согласно Цветкову, двойное лучепреломление в коллоидных системах, находящихся в ультразвуковом поле, по своей физической природе существенно отлично от явлений в молекулярных жидкостях, изучавшихся Люка. Оно обусловлено статистической ориентацией нешарообразных частиц, направлением их наибольшей длины вдоль фронта звуковой волны. Причиной ориентации является различие в ускорениях, получаемых коллоидной частицей и окружающей ее жидкостью в ультразвуковом поле. Теорию этого явления см. у Ока.¹

В. Н. Цветков с сотрудниками провел ряд исследований акустического двойного лучепреломления в молекулярных жидкостях и растворах высокополимеров. Эти исследования позволили проверить справедливость теории Френкеля — Петерлина и определить времена релаксации τ для ряда веществ. Приводим принципиальную схему установки, примененной в последней работе В. Н. Цветкова и В. Е. Эскина² для изучения частотной зависимости эффекта (рис. 126).

Здесь PK — пьезокварц, O — кювета с образцом, D — приемник давления (одновременно измеряется интенсивность ультразвука), P — поляризатор, B — призма Волластона, A — анализатор, C — сосуд, форма которого определяется необходимостью избежать отра-

¹ S. Oka, Koll. Zs. 87. 37 (1939); Zs. Phys. 116, 632 (1940).

² В. Н. Цветков и В. Е. Эскин. ДАН 59, 1089 (1948); ЖЭТФ 18.614 (1948).

жения звука от стенок и рассматривать явление в проходящей волне. Измерение величины акустического дупреломления основано на принципе поляризационного фотометра: среднее квадратичное значение Δn определяется по интенсивности света, прошедшего через систему поляризатор — объект — анализатор.

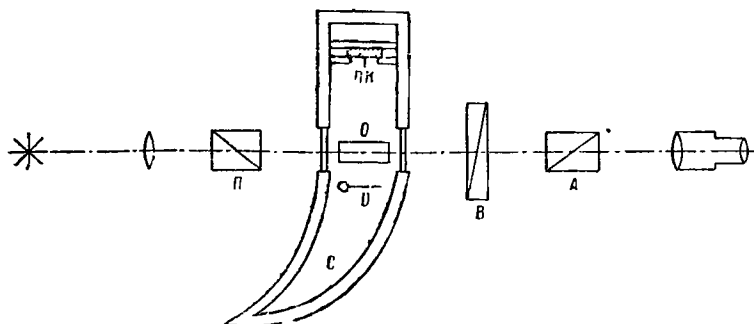


Рис. 126. Схема установки для наблюдения акустического двойного лучепреломления.

Значительный интерес представляет работа Цветкова и Маринина,¹ в которой предложен компенсационный метод измерения акустического двойного лучепреломления жидкостей. При этом жидкость, через которую бегут ультразвуковые волны, изучается в световом луче, модулируемом при помощи ячейки Керра, питаемой от того же генератора, что и пьезокварц. Вся система работает по принципу стробоскопа и позволяет измерять величину акустического двойного лучепреломления в любой точке поля — непосредственно в местах сгущений и разрежений, создаваемых звуковой волной. Так, удается показать, что знаки Δn в местах сгущения и разрежения противоположны. Эту работу следует считать прямым и однозначным доказательством изложенных представлений об акустическом двойном лучепреломлении. Подробности см. в оригинальной статье.

В первой работе Цветкова, Миндлинной и Макарова² были определены динамооптические постоянные ряда жидкостей при различных частотах ультразвука. Приводим таблицу важнейших результатов, полученных в этой работе (табл. 82).

Для растворов полимеров время релаксации, очевидно, значительно больше 10^{-6} сек. Это время релаксации характеризует возникновение оптической анизотропии в клубкообразной молекуле.

¹ В. Цветков и В. Маринин. ДАН 63, 653 (1948).

² В. Цветков, А. Миндлина и Г. Макаров. ЖЭТФ 16, 891 (1946).

ТАБЛИЦА 82

Жидкость	$M \cdot 10^{10} = \frac{\Delta n}{q\eta} \cdot 10^{10}$				η пуаз	τ
	$\nu = 0$	$\nu = 0,5 \cdot 10^6$	$\nu = 1,65 \cdot 10^6$	$\nu = 2,8 \cdot 10^6$		
Касторовое масло I .	3,0	—	1,27	0,38	14,1	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Кедровое масло . . .	2,9	—	1,6	0,81		
Сезамовое масло . . .	2,8	—	1,20	1,02	3,4	$5 \cdot 10^{-8}$
Подсолнечное масло	2,76	—	2,3	2,5		
Рыбий жир	2,8	—	2,7	2,9	0,67	
Трансформаторное масло	1,7	—	0,90	0,89	5,5	$\geq 10^{-6}$
Касторовое масло II	—	0,5	0,90	0,56		
Раствор полиизобути- лена	1,5	0	0	0	0,7	$\geq 10^{-6}$
Раствор полистирола	2,1	0	0	0		

В остальных случаях время релаксации может быть определено из отношения динамооптических постоянных при различных частотах

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\sqrt{1 + \omega_2^2 \tau^2}}{\sqrt{1 + \omega_1^2 \tau^2}}$$

В этой же работе была изучена температурная зависимость акустического двойного лучепреломления. Эффект падает с ростом температуры, но в значительно меньшей степени, чем в случае динамического двойного лучепреломления при $\omega = 0$.

В более детальном исследовании Цветкова и Эскина были проведены более точные количественные определения акустического двойного лучепреломления и времен релаксации в зависимости от вязкости. Результаты оказались в хорошем соответствии с изложенной теорией. Так, для этилциннамата расчет дает при $\omega = 7 \cdot 10^7$, $\Delta n = 4,5 \cdot 10^{-8}$, опыт — $\Delta n = 3 \cdot 10^{-8}$. Это совпадение следует признать достаточно хорошим, если учесть, что теоретические формулы относятся к идеальным условиям. Зависимость акустического двойного лучепреломления ряда жидкостей от частоты ультразвука, найденная в этой работе, также оказалась в хорошем соответствии с теорией Френкеля — Петерлиша. Для касторового масла с вязкостью $\eta = 9,1$ пуаз $\tau = 1,5 \cdot 10^{-7}$ сек, для вакуумного масла с вяз.

костью $\eta = 5,2$ пуаз $\tau = 4,5 \cdot 10^{-8}$ сек. Интересно, что время релаксации касторового масла, полученное методом поглощения радиоволн, весьма близко к найденному значению.

Очевидно, что явление акустического двойного лучепреломления отражает, в сущности говоря, те же самые процессы, которыми обусловлены флюктуации анизотропии в жидкости. В самом деле, как мы видели, можно представить флюктуации плотности в жидкости или кристалле, как результат прохождения через среду гиперзвуковых тепловых волн. То же самое справедливо и для флюктуаций анизотропии. Как показывает существование акустического двойного лучепреломления, бегущая звуковая волна действительно вызывает ориентацию анизотропных молекул в жидкости. Эти флюктуации анизотропии находят свое выражение в контуре и поляризации релеевской линии рассеянного света. Соответствующая теория, связывающая вид релеевской линии с динамооптическими свойствами среды, была развита М. А. Леоновичем. Мы уже говорили об этой работе выше (§ 3-1).

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 54. Введение. Магнитные свойства молекул

Все описанные нами в предыдущих главах явления молекулярной оптики тесно связаны с электрическими свойствами вещества. Мы видели, что основным свойством молекулы, определяющим рефракцию и рассеяние света, двойное лучепреломление вещества в кристаллическом состоянии или в силовом поле, является поляризуемость. Этим же свойством, наряду с дипольным моментом, определяется поведение вещества в электрическом поле; переход от оптической к статической поляризуемости осуществляется простой экстраполяцией значения первой величины к бесконечным длинам волны. Связь между оптическими и магнитными свойствами вещества далеко не столь очевидна и непосредственна. Магнитные свойства могут также быть охарактеризованы величинами, аналогичными электростатической поляризуемости и постоянному дипольному моменту — соответственно диамагнитной восприимчивостью и постоянным парамагнитным моментом. Однако в то время, как оптическая поляризуемость непосредственно связана с электростатической, — магнитная восприимчивость не имеет своего оптического выражения. Суть дела заключается в том, что в подавляющем большинстве случаев в оптических явлениях главную роль играют процессы электрического дипольного излучения или поглощения света: величина поляризуемости определяется частотами и вероятностями — силами осциллятора — соответствующих энергетических переходов. Совершенно аналогичным образом возможно излучение и поглощение магнитного диполя, однако интенсивности в этом случае значительно меньше, чем для электрического диполя.

Порядок величины отношения интенсивности магнитного дипольного излучения, так же, как и электрического квадрупольного излучения, к интенсивности электрического дипольного излучения составляет $\left(\frac{v}{c}\right)^2$, где v — скорость электрона в атоме, а c — скорость света. Поэтому, с процессами, относящимися к магнитному излучению, приходится встречаться лишь в тех оптических явлениях, в которых нельзя пренебречь отношением $\frac{s}{\lambda} \sim \frac{v}{c}$, где s — величина порядка размеров молекулы, а λ — длина волны. Мы уже говорили о таком процессе в связи с теорией рассеяния света на крупных частицах (стр. 236). Важнейшие явления такого рода — это естественная оптическая активность (гл. 11) и магнитное вращение плоскости поляризации — явление Фарадея, о котором мы будем говорить в этой главе.

Однако даже в этих случаях невозможно установить простое соотношение между магнитной восприимчивостью в статическом магнитном поле и интенсивностями и частотами оптических переходов для магнитного диполя. Дело в том, что лишь небольшая часть магнитной восприимчивости — так называемый независимый от температуры парамагнетизм может быть выражен дисперсионной формулой, аналогичной формуле для поляризуемости. Механизм диамагнитной восприимчивости вещества принципиально иной, и аналогия между диамагнитной восприимчивостью и электрической поляризуемостью имеет весьма ограниченное содержание.

В этой главе мы расскажем о двух важнейших магнитооптических явлениях — о двойном лучепреломлении вещества, помещенного в магнитное поле при распространении света поперек направления поля, и о явлении Фарадея. Очевидно, что теория первого явления должна быть сходной с теорией явления Керра или явления Максвелла. Магнитное поле играет здесь роль внешнего фактора, создающего анизотропию среды; оптические свойства частиц попрежнему характеризуются анизотропной оптической поляризуемостью, а поведение этих частиц в магнитном поле характеризуется их магнитоэлектрическими постоянными — магнитной восприимчивостью и парамагнитным моментом. Поэтому прежде чем перейти к изложению теории двойного лучепреломления в магнитном поле —

явления Коттон—Мутон—мы вкратце расскажем о магнитных свойствах молекул. Что касается явления Фарадея, то в нем магнитное поле влияет на оптические свойства молекул более глубоко и непосредственно. Теория этого последнего явления связывает его с явлением Зеемана, о котором также будет вкратце рассказано в этой главе.

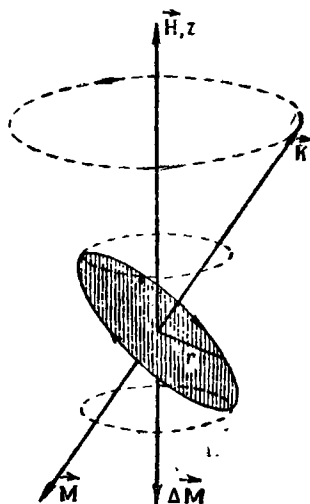


Рис. 127. Прецессия орбиты электрона в магнитном поле.

В классической электронной теории диамагнетизма электроны рассматриваются, как заряженные частицы (заряд $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$, $m_0 = 0,911 \cdot 10^{-27}$ г), обращающиеся по определенным орбитам вокруг ядра. Ограничимся сначала простейшим случаем одноатомного газа. Представим себе, что электрон в атоме обращается по круговой орбите с радиусом r . Введем наш атом в магнитное поле \vec{H} , направленное вдоль оси z (рис. 127). На электрон при этом будет действовать добавочная сила — сила Лоренца

$$\vec{K} = \frac{e}{c} [\vec{v} \vec{H}], \quad (10,1)$$

где \vec{v} — вектор скорости электрона при его движении по орбите.

Изменение движения электрона сведется при этом к наложению на невозмущенное полем движение добавочной прецессии всей орбиты вокруг оси z с частотой Лармора

$$\omega_L = -\frac{eH}{2mc}. \quad (10,2)$$

Доказательство этой теоремы — теоремы Лармора — читатель найдет в любом курсе электронной теории.¹

¹ Ср. И. Е. Тамм, Основы теории электричества. Гостехиздат, (1949), § 68.

В электронной оболочке атома имеются замкнутые токи, с которыми обязательно связан магнитный момент

$$\vec{M} = \frac{1}{2c} \int [\vec{r} \vec{v}] \rho dV. \quad (10,3)$$

Здесь \vec{r} — радиус-вектор, проведенный из центра (ядра атома) к элементу объема dV , \vec{v} — скорость электрона, ρdV — заряд элемента объема dV . Легко показать, что для линейного тока по круговой орбите это выражение сводится к

$$\vec{M} = \frac{JS}{c}, \quad (10,3a)$$

где S — площадь орбиты, J — сила тока ($= \frac{e v}{2\pi r}$). Так как в отсутствии внешнего магнитного поля молекулярные токи в атомах расположены совершенно хаотически, намагничение равно нулю. Оно становится отличным от нуля в магнитном поле вследствие появления добавочного магнитного момента, созданного прецессией. Прецессия создает у каждого объемного элемента заряда электронной оболочки атома ρdV добавочную скорость

$$\Delta \vec{v} = [\vec{\omega}_L \vec{r}] = - \frac{e}{2mc} [\vec{H} \vec{r}]. \quad (10,4)$$

Согласно (10,3), атом приобретает добавочный магнитный момент

$$\Delta \vec{M} = \frac{1}{2c} \int [\vec{r} \Delta \vec{v}] \rho dV = \frac{1}{2c} \int [\vec{r} [\vec{\omega}_L \vec{r}]] \rho dV. \quad (10,5)$$

В среднем только слагающая вдоль оси z этого магнитного момента будет отлична от нуля. Усредняя по периоду прецессии, находим

$$\overline{\Delta \vec{M}} = \frac{\omega_L}{2c} \int \overline{(x^2 + y^2)} \rho dV = \frac{1}{2c} Z \omega_L e \overline{(x^2 + y^2)}. \quad (10,6)$$

¹ Ср. И. Ф. Тамм, Основы теории электричества. Гостехиздат, (1949), § 57.

Здесь Z — число электронов в атоме, $(x^2 + y^2)$ — средний квадрат их расстояния от оси z . Подставляя (10,2), находим:

$$\overrightarrow{\Delta M} = -\frac{Ze^2}{4mc^2} \overline{(x^2 + y^2)} \vec{H}. \quad (10,6a)$$

Или, так как в среднем

$$\begin{aligned} \overline{x^2} &= \overline{y^2} = \frac{1}{3} \overline{r^2}, \\ \overrightarrow{\Delta M} &= -\frac{Ze^2}{6mc^2} \overline{r^2} \vec{H}. \end{aligned} \quad (10,6b)$$

Следовательно, диамагнитная восприимчивость атома равна

$$\chi = -\frac{Ze^2}{6mc^2} \overline{r^2}. \quad (10,7)$$

Для получения магнитной восприимчивости единицы объема нужно умножить (10,7) на N_1 . Формула (10,7) при подстановке в нее $r^2 \sim 10^{-16} \text{ см}^2$ дает правильный порядок величины χ . Согласно изложенной теории, принадлежащей Ланжевону, диамагнитная восприимчивость отрицательна и не зависит от температуры. Появление отрицательного намагничивания в результате прецессии Лармора следует, очевидно, рассматривать, как частное выражение общего закона индукции Г. Х. Ленца.

Необходимо подчеркнуть, что объяснение диамагнетизма недоступно строгой классической теории, в которой r^2 может принимать любые значения от 0 до ∞ . Усреднение, производимое методом классической статистики, дает значение χ равное нулю.¹ Отличная от нуля величина χ получается лишь вследствие дискретности возможных значений r , вытекающей из квантовой теории.

Квантовая механика приводит к выражению диамагнитной восприимчивости, совершенно аналогичному (10,7):

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_i \overline{r_i^2}. \quad (10,8)$$

¹ Ср. Ф. Блох, Молекулярная теория магнетизма, ОНТИ (1936), стр. 25.

Здесь суммирование производится по всем электронам. Среднее значение r_i^3 в основном электронном состоянии атома ψ_0 , для которого мы и определяем χ , находится по обычным правилам

$$\overline{r_i^3} = \int \psi_0^* r_i^3 \psi_0 d\tau.$$

Формула (10.8) справедлива для систем, обладающих сферической симметрией — для атомов. Последовательное применение метода возмущений дает для систем, лишенных такой симметрии (многоатомные молекулы), следующее выражение:

$$\chi = -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_i (\overline{x_i^2} | \overline{y_i^2}) + 2 \sum_{s \neq 0} \frac{|M_{s0}|^2}{\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_0}. \quad (10,9)$$

Выражение (10,9) содержит положительный член — парамагнетизм, независимый от температуры.¹ Здесь $|M_{s0}|^2$ — квадрат модуля матричного элемента магнитного момента атома, которым определяется интенсивность, „сила осциллятора“ спектральной линии, соответствующей магнитному дипольному переходу $s \rightarrow 0$, $\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_0$ — разность энергий уровней s и 0. Легко показать, что при сферической симметрии системы парамагнитный член в (10,9) обращается в нуль, так как в этом случае все $M_{s0} = 0$.

Мы видим, что парамагнитный член в (10,9) аналогичен выражению статической поляризуемости молекулы — он может быть переписан в виде

$$\frac{2}{h} \sum_{s \neq 0} \frac{f'_{s0}}{\omega_{s0}^3},$$

где

$$f'_{s0} = |M_{s0}|^2 \omega_{s0}.$$

Величина парамагнитного члена в (10,9) относительно мала. Порядок величины χ для молекул тот же, что и для атомов — 10^{-30} с.м.³. Несмотря на принципиальное отличие механизма поляризуемости и намагничивания, удастся установить простую связь между поляризуемостью и диамагнитной восприимчивостью атомов. Кирквуд, применяя вариационный

¹ Ф. Блох, цит. соч., стр. 28.

метод в теории возмущений квантовой механики, вывел для поляризуемости атома α выражение (2,42):

$$\alpha = \frac{4}{9Z} \left[\sum_i \overline{r_i^2} \right]^2 a_0^3. \quad (10,10)$$

Здесь Z — число электронов в атоме, a_0 — боровский радиус 0,529 Å. Здесь r_i — безразмерная величина. Так как, согласно (10,8), молярная диамагнитная восприимчивость определяется выражением

$$\chi_M = - \frac{e^2 N_A a_0^2}{6mc^2} \sum_i \overline{r_i^2}, \quad (10,8a)$$

находим

$$\chi_M = - \frac{e^2 N_A a_0^3}{4mc^2} \sqrt{Z\alpha}. \quad (10,11)$$

Расчет по формуле (10,11) дает хорошие результаты для благородных газов и водорода.

Таблица 83

Газ	Z	$\alpha \cdot 10^{24}$	$-\chi_M \rho \cdot 10^6$ (вычисл.)	$-\chi_M \rho \cdot 10^6$ (наблюд.)
He	2	0,205	0,000083	0,000078
Ne	10	0,390	0,00026	0,00028
Ar	18	1,63	0,00071	0,00075
Kr	36	2,45	0,00124	
Xe	54	4,00	0,00194	
H ₂	2	0,82	0,000170	0,000165

Очевидно, что для многоатомных молекул установление аналогичной связи между χ и α затруднительно.

Для молярных диамагнитных восприимчивостей молекул удается построить схему аддитивности, подобную применяемой для молекулярной рефракции. Эта схема была предложена Паскалем.¹ Оказалось возможным представить молярную вос-

¹ См. Селвуд, Магнетохимия. ИЛ (1949), стр. 59.

примчивость, как сумму атомных инкрементов χ_k , постоянных в большом числе соединений, и „конститутивного“ слагаемого l :

$$\chi_M = \sum_k \chi_k + l. \quad (10.12)$$

Приводим таблицу некоторых атомных инкрементов и конститутивных слагаемых (табл. 84).

ТАБЛИЦА 84

Инкременты			
H	-2,93	S	-15,0
C	-6,00	Se	- 23
N в открытых цепях . .	-5,57	Te	-37
N в кольцах	-4,61	P	-26,3
O спирт, эфир	-4,61	As	-43
O в C=O-группе	+1,7	Li	- 4,2
F	-11,5	Na	- 9,2
Cl	-20,1	K	-18,5
Br	-30,6	Mg	-10
I	-45	Al	-13

Конститутивные слагаемые

C=C	+5,45	бензолн.	-1,45
C≡C	+0,8	кольцо	
N=N	+1,85	нафталин	-8,1
C=N	+8,15	циклогексан	+3,0
C≡N	+0,8	циклогексадиен	+10,6
C=C-C=C	+10,6		

Расчеты, выполненные с помощью этой системы постоянных, дают неплохие результаты. Так, для молекулы $(C_6H_5)_2C=CH_2$ расчет дает $\chi_M = -117,57 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$, опыт $-\chi_M = -117,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$, для $C_6H_5NHNH_2$ — расчет дает $\chi_M = -71,04$, опыт $-70,75$. Тем не менее, нельзя считать эти и многочисленные другие совпадения доказательством аддитивности диамагнитных восприимчивостей, поскольку они достигаются введением большого числа конститутивных слагаемых.

Диамagnetная восприимчивость, подобно рефракции, мало меняется с изменением агрегатного состояния вещества.¹

Подавляющее большинство веществ обладает независимой от температуры диамagnetной восприимчивостью. Как известно, лишь те атомы имеют постоянный парамагнитный момент в отсутствие магнитного поля, у которых суммарный спин или суммарное орбитальное квантовое число отлично от нуля. В этом случае магнитный момент атома выражается формулой

$$\mu = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B. \quad (10,13)$$

Здесь J — квантовое число полного момента количества движения, представляющего векторную сумму орбитального и спинового момента:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Величина g — фактор Ланде

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (10,14)$$

и μ_B — магнетон Бора

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,174 \cdot 10^{-21} \text{ гаусс} \cdot \text{см}^3. \quad (10,15)$$

Обычно приходится иметь дело со спиновым магнетизмом. Большинство многоатомных молекул находится в синглетном состоянии, их суммарный спин равен нулю, они не имеют постоянного магнитного момента и, следовательно, диамagnetны. Наличие парамагнетизма у гомеоплярного соединения свидетельствует, тем самым, о ненасыщенности валентностей (свободные радикалы). Парамагнетизм ионных соединений (в частности редкоземельных) и соединений комплексных является важным критерием их строения и природы химических связей.

Механизм парамагнитной восприимчивости, определяемой постоянным моментом, сводится, как это было впервые

¹ Я. Шур. УФН 20, 410 (1938); Г. Янус и Я. Шур. Sow. Phys. 5, 19, 1935; 7, 501 (1935); 11, 194 (1937).

показано Ланжевенем, к ориентации магнитных моментов в поле \vec{H} . Этой ориентации препятствует тепловое движение. Усреднение, проводимое с учетом пространственного квантования, дает при обычных температурах

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3kT}. \quad (10,16)$$

Эта формула справедлива для атомов. Для молекул соотношения значительно сложнее, существенно завися от энергии связи между спиновым и орбитальным моментом и от соотношения между величиной мультиплетного расщепления и энергией kT . Дальнейшие подробности см. в специальной литературе.¹

§ 55. Анизотропия диамагнитной восприимчивости

Подобно поляризуемости, величина диамагнитной восприимчивости имеет тензорный характер. В обычных измерениях диамагнетизма мы встречаемся, очевидно, со средним значением этого тензора второго ранга

$$\chi_M = \frac{1}{3} N_A (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3), \quad (10,17)$$

так как молекулы в газе или в жидкости ориентированы беспорядочно.

Знание отдельных главных составляющих несомненно представляет большой интерес. Мы видели, как важно для изучения строения вещества определение отдельных составляющих тензора поляризуемости. Оно осуществляется при помощи изучения явления Керра и поляризации рассеянного света.

Аналогом явления Керра в магнитном поле служит явление Коттон—Мутона. Оно, однако, наблюдается значительно труднее и до сих пор применялось для определения анизотропии χ лишь в немногих случаях (см. ниже). Аналога рассеянию света в магнитных явлениях нет, по причинам, указанным выше. Практически единственным в настоящее время

¹ Ф. Блох, цит. соч.; Сел в уд, Магнетохимия, ИЛ (1949).

способом исследования анизотропии диамагнитной восприимчивости является прямое измерение магнитной проницаемости монокристаллов вдоль различных направлений. Значения анизотропии, найденные для молекулярных кристаллов, могут быть связаны с анизотропией χ образующих эти кристаллы молекул. Естественно, что анизотропные диамагнитные восприимчивости молекул, измеренные таким образом, известны для более сложных молекул, в то время как анизотропные оптические (и статические) поляризуемости определены, напротив, главным образом для соединений простого состава, поддающихся изучению в газовой фазе. Анизотропная диамагнитная восприимчивость определялась для кварца, некоторых ионных кристаллов, для графита, цинка и висмута, а также для ряда ароматических соединений. Результаты, полученные для этой последней группы веществ, заслуживают особого внимания.

Как уже сказано, опыт даст восприимчивости кристалла вдоль его главных направлений. Для того чтобы перейти от этих величин к значениям главных восприимчивостей молекул (предполагается, что тензор диамагнитной восприимчивости кристалла равен тензорной сумме восприимчивостей молекул), необходимо знать расположение молекул в элементарной ячейке кристалла. Для этого необходимо привлечь данные рентгеновского структурного анализа.

Приводим некоторые результаты таких исследований (табл. 85).






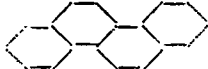
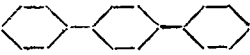
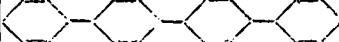
Значение χ_3 характеризует диамагнитную восприимчивость в направлении, перпендикулярном к плоскости бензольных колец. Мы видим, что во всех приведенных случаях оно значительно больше, чем величины χ_1 , χ_2 в плоскости кольца. Анизотропия, которую мы выражаем условно величиной

$$\Delta\chi = \chi_3 - \frac{\chi_1 + \chi_2}{2},$$

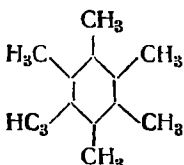
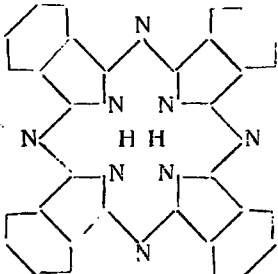
в общем быстро возрастает с увеличением числа бензольных ядер.

Величина $\Delta\chi$ для ароматических соединений весьма велика. Тот факт, что в этих случаях χ_3 много больше χ_1 и χ_2 , объясняется специфическими свойствами ароматических колец и служит ярким выражением этих свойств.

Таблица 85

Вещество	Структурная формула	Молярные восприимчивости			
		$\chi_1 \cdot 10^6$	$\chi_2 \cdot 10^6$	$\chi_3 \cdot 10^6$	$\left(\chi_3 - \frac{\chi_1 + \chi_2}{2} \right) \cdot 10^6$
Бензол		37	37	91	54
Нафталин . .		56,1	53,9	169,0	114
Антрацен . .		75,8	62,6	251,8	183
Фенантрин . .		46	53	273	223
Пирен		74	74	240	166
Хризен		88,0	83,3	310,8	225
л-дифенил-бензол		96,8	88,1	271,3	179
п-дифенил-бифенил		122	110	372	256

Продолжение

Вещество	Структурная формула	Молярные вос- приимчивости			
		$-\chi_1 \cdot 10^6$	$-\chi_2 \cdot 10^6$	$-\chi_3 \cdot 10^6$	$-\left(\frac{\chi_1 + \chi_2}{2} - \chi_3\right) \cdot 10^6$
Гексаметил- бензол . .		101,1	102,7	163,8	61,9
Фталоцианин		165	120	982	839

Эренфест¹ предположил, что anomalно большое значение χ_v для бензола объясняется свободным движением электронов по бензольному кольцу, играющему роль замкнутой орбиты. Развивая эту идею, Паулинг² предложил метод расчета χ_v и $\Delta\chi$ для конденсированных ароматических систем. Будем рассматривать бензольное кольцо, как замкнутый сверхпроводник. Сила тока, индуцируемого магнитным полем в таком сверхпроводнике, пропорциональна напряженности

¹ P. Ehrenfest, *Physica*, **5**, 338 (1925); *Zs. Phys.* **58**, 719 (1929).

² L. Pauling, *Journ. Chem. Phys.* **4**, 673 (1936).

поля и площади, охватываемой сверхпроводником, и обратно пропорциональна длине сверхпроводника. Имеем:

$$i \sim \frac{SH}{l}. \quad (10,18)$$

Это соотношение является следствием основного уравнения для сверхпроводника, заменяющего в этом случае закон Ома:¹

$$\text{rot } \vec{\Delta j} = -\frac{1}{c} \vec{H}, \quad (10,19)$$

где

$$\Lambda = \frac{m}{ne^2}. \quad (10,20)$$

n — число электронов на единицу длины сверхпроводника. В интегральной форме

$$\Delta c \oint j_s ds = - \iint H_n dS, \quad (10,19a)$$

откуда следует (10,18). Индуцированный магнитный момент равен

$$M = \frac{Si}{c} \sim \frac{S^2 H}{l} \quad (10,21)$$

и, следовательно,

$$\chi = \frac{S^2}{lc\Lambda}. \quad (10,22)$$

Считая, что значение $\Delta\chi$ бензола целиком определяется его сверхпроводимостью, находим из опытного значения $\Delta\chi$

$$c\Lambda = 1,12 \cdot 10^6 \text{ сек см}^{-1}.$$

Если принять за электроны сверхпроводимости шесть π -электронов бензола и учесть, что длина связи C—C в бензоле составляет $1,39 \cdot 10^{-8}$ см, получим

$$n = \frac{6}{6 \cdot 1,39 \cdot 10^{-8}},$$

откуда

$$c\Lambda = \frac{mc}{ne^2} = 1,66 \cdot 10^6 \text{ сек см}^{-1}.$$

Совпадение удовлетворительное.

¹ Ср. В. Л. Гинзбург. Сверхпроводимость. Изд. АН (1947); F. London и H. London. Proc. Roy. Soc. A 149, 71 (1935).

В конденсированных системах мы имеем дело с гораздо более сложной цепью сверхпроводника. Токи в этих цепях разветвляются по законам Кирхгоффа. Так, картина распределения токов в антраcene следующая (рис. 128).

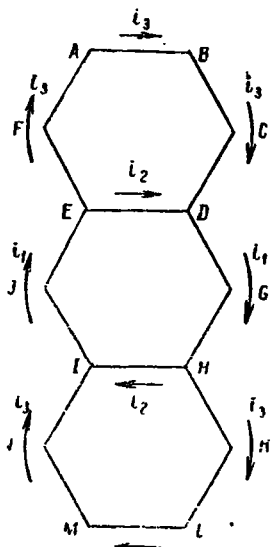


Рис. 128. Токи в молекуле антрацена.

Примем за единицу площади одну шестую площади бензольного кольца, а за единицу длины — длину одной связи C—C. Индуцируемая магнитным полем $H = 1$ электродвижущая сила равна, согласно (10,18),

$$S = il.$$

В контуре $ABCDEFA$ имеем

$$6 = 5i_3 - i_2$$

и в контуре $IJEDGHI$

$$6 = 4i_1 + 2i_2.$$

Кроме того, по закону Кирхгоффа

$$i_1 = i_2 + i_3,$$

откуда находим

$$i_1 = \frac{24}{17}, \quad i_2 = \frac{3}{17}, \quad i_3 = \frac{21}{17}.$$

Результирующий магнитный момент (10,21) складывается из момента контура $ABCDGHIJEF$, охватываемого током i_3 и контура $EDGHIJE$, охватываемого током i_2 . Согласно (10,21),

$$M = 3 \cdot \frac{21}{17} + 1 \cdot \frac{3}{17} = \frac{66}{17}.$$

Аналогичный расчет для нафталина дает $M = \frac{12}{5}$.






Очевидно, что мы определили M в единицах индуцированного момента бензола. При этом нужно ввести еще две поправки — первую σ , характеризующую число π -электронов, приходящееся на единицу длины, и вторую f , определяющую отклонение траектории электрона от круга. Для бензола $f = 1,29$, $\sigma = 1$, для антрацена $f = 1,23$, $\sigma = \frac{14}{16}$.

Таким образом находятся величины $\Delta\chi$. Для определения значений χ_1 и χ_2 можно воспользоваться вышеизложенными соображениями аддитивности. Величина χ_3 находится из соотношения

$$\chi_3 = \chi_1 + \Delta\chi.$$

При этом тензор χ считается обладающим аксиальной симметрией ($\chi_1 = \chi_2 = \frac{\chi_1 + \chi_2}{2}$), что, как это видно из табл. 85, достаточно близко к действительности. Расчет, основанный на этих простых соображениях, дает достаточно хорошие результаты (см. табл. 86).

ТАБЛИЦА 86

Молекула	Структурная формула	Число беззольных ядер	$\Delta\chi$			
			опыт	Паулинг	Лондон	Брукс
Бензол . . .		1	(1)	(1)	(1)	(1)
Нафталин .		2	2,11	2,40	2,19	2,23
Дифенил . .		2	2,20	2,00	2,21	3,42
Антрацен .		3	3,38	3,88	3,45	3,54
Фенантрен .		3	3,07	3,88	3,19	3,06
Пирен . . .		4	4,31	6,92	4,46	4,75

Ф. Лондон¹ провел квантовомеханический расчет этих же значений χ_3 , учитывая обмен электронов между соседними атомами

¹ F. London, Journ. Chem. Phys. 5, 837 (1937); Journ. de Physique 8, 397 (1937).

кольца. Согласно этой работе, избыточный диамагнетизм, связанный с межатомными токами, возникает именно вследствие такого обменного взаимодействия. При этом необходимым условием является нечетность числа электронов, приходящихся на один валентный штрих. Избыточный диамагнетизм аналогичен диамагнетизму электронного газа в металле (Ландау). Результаты расчетов Лондона несколько лучше, чем результаты Паулинга. Позднее Брукс¹ уточнил эти вычисления, пользуясь методом молекулярных орбит с учетом ионных состояний ароматических систем и интегралов неортогональности. Как это часто бывает в квантовой химии, уточнение привело не к улучшению, а к ухудшению совпадения вычисленных и опытных величин. Приводим сводную таблицу величин $\Delta\chi$ ароматических соединений, отнесенных к $\Delta\chi$ бензола (табл. 86).

Обращает на себя внимание тот факт, что все методы расчета, начиная с классического простого метода Паулинга, приводят к удовлетворительным результатам, несмотря на большое количество допущений. Это заставляет думать, что относительные анизотропии сводятся к чисто геометрическим величинам, учет которых, в общем, мало зависит от применяемой методики вычислений. Действительно, наблюдаемые анизотропии мало отличаются от анизотропии бензола, умноженной на число бензольных ядер в молекуле.

Описанные явления и их теоретическое рассмотрение представляют значительный интерес, так как здесь мы встречаемся с весьма специфичными свойствами ароматических соединений, изучение которых представляет вполне определенную физическую проблему. Эти свойства находятся в тесной связи с другими неаддитивными свойствами молекул ароматических соединений — экзальтацией рефракций, аномально высокими интенсивностями в спектрах комбинационного рассеяния и т. д. Аномальный диамагнетизм связан с молекулярно-оптическими свойствами ароматических соединений. Мы еще вернемся к этим свойствам в главе 12.

§ 56. Явление Зеемана. Общая теория поведения молекул в магнитном поле

После того, как мы вкратце охарактеризовали общие магнитные свойства вещества, мы перейдем к рассмотрению влияния магнитного поля на оптические явления. Магнитное поле непосредственно сказывается на спектре атома или молекулы, вызывая расщепление и специфическую поляризацию спектральных линий и полос (явление Зеемана, 1896).

¹ Brooks. Journ. Chem. Phys. 8, 939 (1940); 9, 463 (1941).

Именно это явление лежит в основе объяснения двух главных магнитооптических эффектов — магнитного вращения плоскости поляризации (явление Фарадея) и магнитного двойного лучепреломления (явление Коттон—Мутона).

Классическая электронная теория явления Зеемана тесно связана с теорией диамагнетизма. Рассмотрим уравнение движения электрона — гармонического осциллятора, подвергающегося действию лорентцовой силы (10,1) магнитного поля \vec{H} . Имеем:

$$m\ddot{r} + kr\dot{r} = \frac{e}{c} [\dot{r}\vec{H}]. \quad (10,23)$$

Умножив на $\frac{c}{m}$, имеем:

$$\ddot{p} + \omega_0^2 \dot{p} - \frac{e}{mc} [\dot{p}\vec{H}] = 0; \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m} \quad (10,23a)$$

или в составляющих

$$\left. \begin{aligned} \ddot{p}_x + \omega_0^2 p_x - 2\omega_L \dot{p}_y &= 0 \\ \ddot{p}_y + \omega_0^2 p_y + 2\omega_L \dot{p}_x &= 0 \\ \ddot{p}_z + \omega_0^2 p_z &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (10,23б)$$

Здесь ω_L — ларморова частота (10,2). Третье уравнение имеет решение, независимое от поля — колебание с частотой ω_0 . Решения первого и второго уравнений ищем в виде

$$p_x = p_x^{(0)} e^{i\omega t}, \quad p_y = p_y^{(0)} e^{i\omega t}. \quad (10,24)$$

Частота ω удовлетворяет уравнению

$$\begin{vmatrix} \omega_0^2 - \omega^2 & -2i\omega_L \omega \\ 2i\omega_L \omega & \omega_0^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (10,25)$$

следовательно, получаем два значения частот ω :

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 \mp \omega_L^2} \pm \omega_L \quad (10,25a)$$

или, приближенно (при малых H , $\omega_L \ll \omega_0$),

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_L = \omega_0 \mp \frac{e}{2mc} H. \quad (10,25б)$$

Подставляя значения (10,23а), находим формы колебаний

$$\frac{p_y^{(0)}}{p_x^{(0)}} = \pm i, \quad (10,26)$$

т. е. колебания с частотами, измененными действием поля, циркулярно поляризованы влево и вправо. На рис. 129, а показана картина, которую должен увидеть наблюдатель, смотрящий на спектральные линии в направлении $-H$, совпадающем с $-z$, на рис. 129, б — картина при поперечном наблюдении.

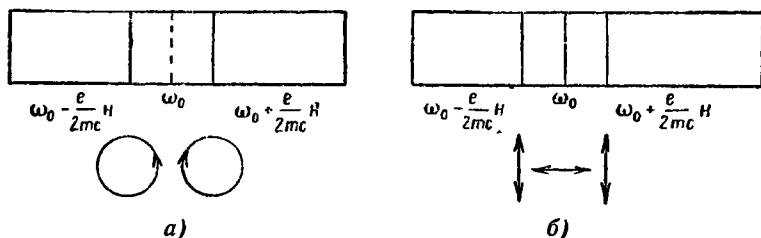


Рис. 129. Явление Зеемана.

Столь простая картина расщепления наблюдается лишь в немногих случаях. Для большинства линий получается многокомпонентное расщепление, которое удастся объяснить лишь с помощью квантовой теории.¹ Квантовая механика показывает, что картина расщепления, аналогичная вытекающей из классической теории, получается лишь для синглетных уровней, соответствующих нулевому спину. Это так называемый нормальный эффект Зеемана. Численные значения частот, получаемые в квантовой теории, совпадают в этом случае с классическими.

Имеем для поперечного наблюдения:

$$\omega = \omega_0 + \frac{eH}{2mc} (M' - M''). \quad (10,27)$$

M' , M'' — магнитное квантовое число, характеризующее возможные значения проекции полного момента количества движения

¹ Ср. Д. Блохинцев, Введение в квантовую механику. 1949. Э. В. Шпольский, Атомная физика. Гостехиздат, 1950.

атома на направление магнитного поля. Теория дает правило отбора

$$\Delta M = M' - M'' = \pm 1, 0, -1 \quad (10,28)$$

и, следовательно, нормальный триплет.

Если атом обладает некомпенсированным спином, наблюдается сложное многокомпонентное расщепление спектральных линий — „аномальный“ эффект Зеемана. Имеем:

$$\omega = \omega_0 + \frac{eH}{2mc} \{M_{J'} g_{J'} - M_{J''} g_{J''}\}, \quad (10,29)$$

где g — фактор Ланде (10,14), а M_J пробегает все значения от $-J$ до $+J$. Число компонент зависит, тем самым, от квантовых чисел комбинирующих уровней и от значений факторов Ланде.

Таким образом, магнитное поле оказывает непосредственное воздействие на частоты и интенсивности спектральных линий и, следовательно, на поляризуемость молекулы. Необходимо подчеркнуть, что построение классической теории электрического аналога эффекта Зеемана — эффекта Штарка для электрона, рассматриваемого как гармонический осциллятор, невозможно.

Продольный эффект Зеемана (луч света распространяется вдоль оси z — направления магнитного поля) сводится в классической теории к расщеплению каждой частоты на две. Для волн с левой круговой поляризацией среда приобретает частоту поглощения $\omega_0 - \frac{eH}{2mc}$, для волны с правой поляризацией — частоту поглощения $\omega_0 + \frac{eH}{2mc}$ вместо общей для света любой поляризации частоты ω_0 в отсутствии магнитного поля. Здесь речь идет об обращенном продольном эффекте Зеемана, обращенном, так как мы рассматриваем поглощение, а не испускание света. Таким образом, среда, помещенная в магнитное поле, в продольном направлении приобретает различные поляризуемости для правой и левой волны. Мы увидим, что это должно привести к повороту плоскости поляризации.

В поперечном явлении Зеемана (рис. 129, б) мы получаем триплетное расщепление. Для направления колебаний световой волны, параллельного полю, собственные частоты молекул

не меняются под действием поля и, следовательно, поляризуемость и показатель преломления среды остаются такими же, как и в отсутствии поля. Напротив, для волны, колеблющейся перпендикулярно \vec{H} , получается расщепление частот — изменение поляризуемости и показателя преломления. Следовательно, среда становится двоякопреломляющей.

Мы видим, что при помощи явления Зеемана удается объяснить и явление Фарадея и явление Коттон — Мутона. Перейдем теперь к общей формальной теории оптических свойств среды в магнитном поле.¹ Установив, что, вообще говоря, поле изменяет поляризуемость молекулы, разложим составляющие тензора оптической поляризуемости $A_{\sigma\tau}$ в ряд по степеням H . Ограничиваясь членами второго порядка, получим выражение, совершенно аналогичное (7,14):

$$A_{\sigma\tau} = a_{\sigma\tau} + \sum_{\rho} a_{\sigma\tau, \rho} H_{\rho} + \frac{1}{2} \sum_{\rho, \nu} a_{\sigma\tau, \rho\nu} H_{\rho} H_{\nu} + \dots, \quad (10,30)$$

где

$$a_{\sigma\tau, \rho} = \frac{\partial a_{\sigma\tau}}{\partial H_{\rho}}, \quad a_{\sigma\tau, \rho\nu} = \frac{\partial^2 a_{\sigma\tau}}{\partial H_{\rho} \partial H_{\nu}}.$$

Нетрудно видеть, что и все остальные соотношения совершенно аналогичны соотношениям главы 7 (стр. 415), с тем отличием, что роль электрического поля \vec{E} играет магнитное поле \vec{H} , роль статических поляризуемостей $a_{\sigma\tau}^{(0)}$ и составляющих постоянного электрического дипольного момента $p_{\sigma}^{(0)}$ играют, соответственно, составляющие тензора диамагнитной восприимчивости $\chi_{\sigma\tau}$ и вектора парамагнитного момента μ_{σ} . Однако, в отличие от явления Керра, мы на этот раз не можем пренебречь членами $A_{\sigma\tau}$ (10,30), связанными с прямым действием поля на поляризуемость. В силу сказанного выше об эффекте Зеемана, эти члены могут играть важную роль. Различие между электрическим и магнитным полем весьма существенно. Как мы видели, в случае электрического поля любая плоскость, проведенная через направление поля, является плоскостью симметрии. В случае магнитного поля \vec{H} таких плоскостей симметрии нет. Следовательно, $\bar{A}_{xy} = -\bar{A}_{yx}$ может быть

¹ Ср. М. Борн, Оптика, § 77.

отличным от нуля. Так как для консервативной системы $a_{\sigma\tau} = a_{\tau\sigma}$,¹ то это означает, что $a_{\sigma\tau, \rho} = \frac{\partial a_{\sigma\tau}}{\partial H_\rho}$ может отличаться от нуля. Различие в свойствах симметрии \vec{F} и \vec{H} и, следовательно, $\frac{\partial a_{\sigma\tau}}{\partial F_\rho}$ и $\frac{\partial a_{\sigma\tau}}{\partial H_\rho}$ объясняется тем, что \vec{F} — полярный, \vec{H} — аксиальный вектор, т. е. асимметрический тензор второго ранга. Иными словами, в случае электрического поля, тензор $a_{\sigma\tau, \rho}$ трансформируется как произведение симметрического тензора второго ранга и вектора, а в случае магнитного поля, как произведение симметрического тензора второго ранга и асимметрического тензора второго ранга. Действительно, вводя скалярный и векторный потенциалы, напишем

$$\begin{aligned}\vec{F} &= -\text{grad } \varphi \\ \vec{H} &= \text{rot } \vec{A}.\end{aligned}$$

Вычислим величины $a_{\xi\eta, \zeta}$ для случая электрического и для случая магнитного поля. Исходим из того, что $a_{\xi\eta} = a_{\eta\xi}$. В электрическом поле

$$a_{\xi\eta, \zeta} = \frac{\partial a_{\xi\eta}}{\partial F_\zeta} = - \frac{\partial a_{\xi\eta}}{\partial \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right)} = - \frac{\partial a_{\eta\xi}}{\partial \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right)} = a_{\eta\xi, \zeta}.$$

В магнитном поле

$$a_{\xi\eta, \zeta} = \frac{\partial a_{\xi\eta}}{\partial H_\zeta} = \frac{\partial a_{\xi\eta}}{\partial \left(\frac{\partial A_\eta}{\partial \xi} - \frac{\partial A_\xi}{\partial \eta}\right)}$$

и перестановка индексов ξ и η дает

$$a_{\eta\xi, \zeta} = \frac{\partial a_{\eta\xi}}{\partial \left(\frac{\partial A_\xi}{\partial \eta} - \frac{\partial A_\eta}{\partial \xi}\right)} = - \frac{\partial a_{\xi\eta}}{\partial \left(\frac{\partial A_\eta}{\partial \xi} - \frac{\partial A_\xi}{\partial \eta}\right)} = - a_{\xi\eta, \zeta}.$$

¹ Это строго выполняется, если молекула не обладает оптической активностью (ср. гл. II) и справедливо в первом приближении, в котором мы пренебрегаем величинами порядка отношения размеров молекулы к λ .

Следовательно, в то время, как электрооптические эффекты должны быть пропорциональны F^2 (линейные члены выпадают), можно ожидать независимого от температуры линейного магнитооптического эффекта. Ввиду эрмитовости тензора (10,30) тензор $a_{\sigma\tau, \rho}$ является асимметричным и мнимым.

§ 57. Теория явления Фарадея

Рассмотрим теперь влияние магнитного поля на свет, распространяющийся в среде вдоль направления поля — оси z . Соответствующий эксперимент был проведен Фарадеем в 1846 г., обнаружившим, что если входящий в магнитное поле свет линейно поляризован, то после прохождения поля плоскость поляризации оказалась повернутой на некоторый угол ϑ . Это замечательное открытие сыграло большую роль в развитии оптики. Фарадей, всю жизнь искавший связи между различными формами движения материи, сам придавал обнаруженному им явлению большое значение, записав в своем дневнике: „Мне наконец удалось намагнитить и наэлектризовать луч света и осветить магнитную силовую линию“. ¹ Конечно, здесь речь идет не о „намагничивании светового луча“, но о влиянии магнитного поля на среду, через которую распространяется свет. Фарадей установил, что угол поворота плоскости поляризации ϑ пропорционален первой степени напряженности поля H и толщины слоя l вещества, помещенного в поле

$$\vartheta = RHl. \quad (10,31)$$

Таким образом, эффект линейен. Он может быть легко объяснен при помощи формул (7,16) - (7,16г). Ограничимся, в соответствии с (10,31), линейными членами. Имеем вектор электрической индукции световой волны:

$$\left. \begin{aligned} D_x &= \epsilon_{xx}E_x + \epsilon_{xy}E_y + \epsilon_{xz}E_z \\ D_y &= \epsilon_{yx}E_x + \epsilon_{yy}E_y + \epsilon_{yz}E_z \\ D_z &= \epsilon_{zx}E_x + \epsilon_{zy}E_y + \epsilon_{zz}E_z \end{aligned} \right\} \quad (10,32)$$

¹ М. Фарадей. Избранные работы по электричеству. ГОНТИ (1939), стр. 224.

где (для газа)

$$\begin{aligned}\epsilon_{xx} &= 1 + 4\pi N_1 \bar{A}_{xx} = 1 + 4\pi N_1 \bar{A}_{yy} = \epsilon_{yy} = \epsilon_x \\ \epsilon_{xy} &= 4\pi N_1 \bar{A}_{xy} = -4\pi N_1 \bar{A}_{yx} = -\epsilon_{yx} = -ie' \\ \epsilon_{xz} &= \epsilon_{zx} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{zy} = 0 \\ \epsilon_{zz} &= 1 + 4\pi N_1 \bar{A}_{zz} = \epsilon_z.\end{aligned}$$

Ввиду эрмитовости $A_{\sigma\tau}$ (10,30), составляющие $\epsilon_{xy} = -\epsilon_{yx}$ мнимые. С точностью до линейных членов имеем:

$$\left. \begin{aligned}D_x &= \epsilon E_x - ie' E_y \\ D_y &= ie' E_x + \epsilon E_y \\ D_z &= \epsilon E_z\end{aligned} \right\} \quad (10,33)$$

причем ϵ совпадает со своим значением в отсутствии поля. Что касается ϵ'

$$\epsilon' = ie_{xy} = 4\pi i N_1 \bar{A}_{xy}.$$

ϵ' — величина вещественная.

Для плоской волны, распространяющейся вдоль оси z , имеем

$$\begin{aligned}D_x &= n^2 E_x \\ D_y &= n^2 E_y \\ D_z &= 0.\end{aligned}$$

Получаем систему уравнений

$$\left. \begin{aligned}(\epsilon - n^2) E_x - ie' E_y &= 0 \\ ie' E_x + (\epsilon - n^2) E_y &= 0,\end{aligned} \right\} \quad (10,34)$$

разрешимую при условии равенства нулю определителя:

$$\begin{vmatrix} \epsilon - n^2 & -ie' \\ ie' & \epsilon - n^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (10,34a)$$

Мы получаем вместо одного значения n^2 два значения

$$n^2 = \epsilon \pm \epsilon', \quad (10,35)$$

т. е. имеются две разные скорости распространения луча света вдоль направления поля. Посмотрим, какие формы колебаний

световой волны соответствуют этим значениям n^2 . Подставляя первое решение

$$n_-^2 = \epsilon + \epsilon'$$

в уравнения (10,34), находим:

$$\frac{E_y}{E_x} = i. \quad (10,36)$$

Подставляя

$$n_+^2 = \epsilon - \epsilon',$$

находим:

$$\frac{E_y}{E_x} = -i. \quad (10,36a)$$

Мы получили две волны, поляризованные по кругу влево (10,36) и вправо (10,36a). Мы видим, что эти волны распространяются с различной скоростью. Таким образом, среда приобрела свойство кругового двойного лучепреломления, характеризуемого разностью показателей преломления n_- и n_+ . Имеем

$$\Delta n = n_- - n_+ \cong \frac{n_-^2 - n_+^2}{2n} = \frac{\epsilon'}{n}. \quad (10,37)$$

Покажем теперь, что различие в скоростях распространения правой и левой волны должно привести к повороту плоскости поляризации. Это очевидно из наглядных соображений. Всякую линейно поляризованную волну можно представить как наложение двух волн одинаковой амплитуды, поляризованных по кругу вправо и влево. Направление поляризации зависит от разности фаз правой и левой волны. Если в результате прохождения луча света через какую-либо среду эта разность фаз изменится, то плоскость поляризации должна повернуться. Проведем соответствующий расчет. Опишем правую волну выражением

$$D_+ = D_x + iD_y \quad (10,38)$$

и левую

$$D_- = D_x - iD_y. \quad (10,38a)$$

Это „нормальные колебания“ нашей волны. Условие $D_+ = 0$ дает $D_y = iD_x$ и равносильное ему (10,36), условие $D_- = 0$

дает $D_y = -iD_x$ и равносильное ему (10,36а). Пусть вначале, при входе в слой вещества, находящийся в магнитном поле, электрический вектор волны с амплитудой 1 колеблется вдоль оси x , т. е.

$$D_x = 1, \quad D_y = 0, \quad D_+ = D_- = 1. \quad (10,39)$$

По выходе из слоя толщины l имеем амплитуды

$$D_+ = e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n_+ l}, \quad D_- = e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n_- l} \quad (10,40)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} D_x &= \frac{1}{2}(D_+ + D_-) = \frac{1}{2}(e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n_+ l} + e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n_- l}) = \\ &= \frac{1}{2} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n l} (e^{\frac{2\pi i}{\lambda_0} (n - n_+) l} + e^{\frac{2\pi i}{\lambda_0} (n - n_-) l}). \end{aligned} \quad (10,41)$$

Приближенно

$$n - n_+ = \frac{\epsilon'}{2n}, \quad n - n_- = -\frac{\epsilon'}{2n}. \quad (10,42)$$

Следовательно,

$$D_x = \frac{1}{2} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n l} (e^{\frac{\pi i}{\lambda_0 n} \epsilon' l} + e^{-\frac{\pi i}{\lambda_0 n} \epsilon' l}) = e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n l} \cos \frac{\pi \epsilon'}{\lambda_0 n} l. \quad (10,41a)$$

Аналогичным образом,

$$\begin{aligned} D_y &= \frac{1}{2i}(D_+ - D_-) = \frac{1}{2i}(e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n_+ l} - e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n_- l}) = \\ &= \frac{1}{2i} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n l} (e^{\frac{2\pi i}{\lambda_0} (n - n_+) l} - e^{\frac{2\pi i}{\lambda_0} (n - n_-) l}) = \\ &= e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n l} \sin \frac{\pi \epsilon'}{\lambda_0 n} l, \end{aligned} \quad (10,416)$$

откуда

$$\frac{D_y}{D_x} = \operatorname{tg} \left(\frac{\pi \epsilon'}{\lambda_0 n} l \right) = \operatorname{tg} \vartheta, \quad (10,43)$$

т. е. плоскость поляризации повернулась на угол

$$\vartheta = \frac{\pi \epsilon'}{\lambda_0 n} l = \frac{\pi}{\lambda_0} \Delta n l = \frac{\omega}{c} \Delta n l. \quad (10,43a)$$

Таким образом, мы истолковали закон Фарадея (10,31). Постоянная R (так называемая постоянная Верде) равна

$$R = \frac{\vartheta}{Hl} = \frac{\pi \epsilon'}{n \lambda_0 H}. \quad (10,44)$$

В силу вышеизложенного (тензор $a_{\sigma\tau}$ вещественен и симметричен), в величину ϵ' , пропорциональную $\overline{A_{xy}}$, входит только температурно-независимая часть, определяемая прямым воздействием магнитного поля на поляризуемость. Имеем, согласно (7,16в),

$$R = \frac{4\pi^2 i N_1}{6n\lambda_0} (a_{\xi\eta, \zeta} - a_{\eta\xi, \zeta} + a_{\eta\zeta, \xi} - a_{\zeta\eta, \xi} + a_{\zeta\xi, \eta} - a_{\xi\zeta, \eta}). \quad (10,45)$$

Величина, стоящая в скобках, мнимая, следовательно R вещественна. В случае жидкости (10,45) должно быть еще умножено на лорентцов фактор внутреннего поля $\frac{n^2 + 2}{3}$.

Таким образом, явление Фарадея целиком сводится к прямому воздействию магнитного поля на поляризуемость молекулы, т. е. к обратному явлению Зеемана. Пользуясь элементарной классической теорией, нетрудно непосредственно выразить постоянную Верде через универсальные постоянные. Мы видели, что продольный нормальный эффект Зеемана сводится к расщеплению спектральной линии с частотой ω на две линии с частотами $\omega - \omega_L$ и $\omega + \omega_L$. Первой соответствует волна, поляризованная влево по кругу, второй — поляризованная вправо. Скорости распространения этих двух волн оказываются различными. Очевидно, что

$$\Delta n = n_- - n_+ = \frac{\epsilon'}{n} = n_{\omega + \omega_L} - n_{\omega - \omega_L}$$

и, с точностью до членов, линейных относительно ω_L (т. е. линейных относительно H), имеем, согласно (10,2),

$$\Delta n = 2 \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{\omega_L = 0} \omega_L = - \frac{eH}{mc} \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{\omega_L = 0}, \quad (10,46)$$

откуда, согласно (10,43а),

$$\vartheta = \frac{\omega \omega_L l}{c} \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} \right)_{\omega_L = 0} \quad (10,47)$$

и, так как

$$\frac{\partial n}{\partial \omega} = -\frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \frac{\partial n}{\partial \lambda_0},$$

получаем

$$\Delta n = \frac{\epsilon'}{n} = -\frac{|e| H \lambda_0^2}{2\pi m c^2} \frac{\partial n}{\partial \lambda_0} \quad (10,46a)$$

и, подставляя в (10,47), получим формулу Беккереля

$$R = -\frac{|e| \lambda_0}{2m c^2} \frac{\partial n}{\partial \lambda_0}. \quad (10,48)$$

Знак магнитного вращения плоскости поляризации оказывается определяемым знаком производной $\frac{\partial n}{\partial \lambda_0}$.

Легко видеть, что при перемене направления луча света на обратное по отношению к направлению поля или, что то же самое, при перемене знака H при прочих неизменных условиях — знак вращения ϑ изменится на обратный. Поэтому если поставить в конце пути луча зеркало и, тем самым, заставить луч пройти слой вещества l в поле туда и обратно, вращение плоскости поляризации удвоится.

С этим фактом связан любопытный парадокс, общее решение которого было дано Релеем¹ и проанализировано исчерпывающим образом Л. И. Мандельштамом.² Представим себе, что на пути l луча света в среде, находящейся в магнитном поле, плоскость поляризации поворачивается вправо на 45° . Пусть луч света попадает в такую среду, пройдя через николю 1 . Выйдя из среды с плоскостью поляризации, повернутой вправо на 45° , луч попадает в николю 2 , который мы повернем на 45° влево по отношению к николю 1 . Тогда свет не пройдет через николю 2 . Наоборот, если при указанной установке николей сначала пропустить свет через николю 2 , и затем через среду, то свет пройдет через николю 1 полностью. Таким образом, данная установка пропускает луч света слева направо, но не справа налево или наоборот. Установка представляет собой „световой вентиль“. Налицо нарушение закона обратимости оптики и, тем самым, нарушение второго начала термодинамики. В самом деле, рассмотрим следующую систему, находящуюся в адиабатической оболочке: тело A , николю 1 , слой вещества в магнитном поле,

¹ Rayleigh. Sci. Pap. 2, 360; 4, 555; Nature 64, 577 (1901).

² Л. И. Мандельштам. Полное собр. трудов 5, 86 (1950).

вращающий вправо на 45° , николю 2, тело B (рис. 130). Тела A и B находятся до включения магнитного поля при одинаковой температуре. Пусть николю 2 повернут по отношению к николю 1 на 45° вправо. В направлении $A \rightarrow B$ от тела A к телу B пройдет половина радиации; прошедшая через николю половина радиации, претерпевшая в николе 1 полное внутреннее отражение, может быть при помощи зеркала a возвращена телу A . Напротив, свет от тела B не сможет при данной установке пройти через оба николя и достичь

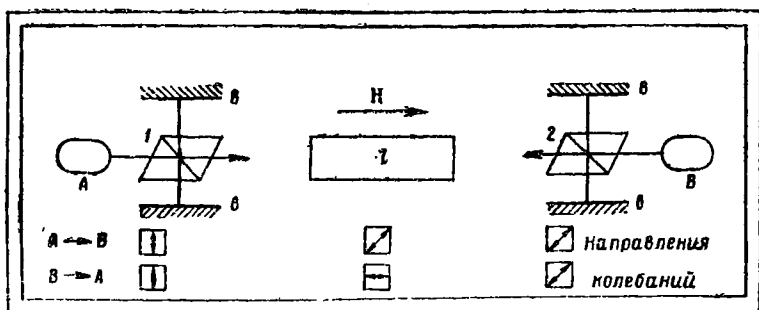


Рис. 130. К парадоксу Вина — Релея.

тела A — можно думать, что при помощи зеркал, расположенных соответствующим образом, удастся вернуть телу B всю его радиацию (Вин). Следовательно, тело B получит втрое больше лучистой энергии, чем тело A — всю свою радиацию и половину радиации тела A . Тело B нагреется в нарушение второго начала термодинамики.

Релей показал, однако, что невозможно предложенным способом вернуть телу B всю его радиацию. Вторая ее половина, которая после прохождения николя 2 претерпевает полное внутреннее отражение в николе 1 и затем возвращается своим путем, не будет пропущена николем 2, но также претерпит полное внутреннее отражение. Будучи возвращена обратно перпендикулярно расположенным зеркалом и вновь пройдя через вращающую на 45° намагниченную среду, эта радиация сможет пройти николю 1 и поглотиться телом A , но не телом B . Следовательно, и тело A и тело B получают одинаковое количество лучистой энергии.

Фарадей с успехом применил описанное свойство для усиления наблюдаемого эффекта, заставив луч света многократно пройти через среду в прямом и обратном направлении, поместив для этой цели вещество в сосуд с отражающими стенками.

Рассмотрим теперь классическую электронную теорию явления Фарадея более подробно.¹ Составим уравнения движения электрона — гармонического осциллятора, находящегося под действием магнитного поля $H = H_z$ и поля световой волны с составляющими E_x и E_y . Общее уравнение для s -того электрона имеет вид

$$m\ddot{\vec{r}}_s + \dot{\gamma}\dot{\vec{r}}_s + k\vec{r}_s = \frac{e}{c} [\dot{\vec{r}}_s \vec{H}] + e\vec{E}', \quad (10,49)$$

где

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} = \frac{n^2 + 2}{3} \vec{E}.$$

В составляющих

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{x}_s + \dot{\gamma}_s \dot{x}_s + k_s x_s - \frac{e}{c} H y_s &= eE'_x \\ m\ddot{y}_s + \dot{\gamma}_s \dot{y}_s + k_s y_s + \frac{e}{c} H x_s &= eE'_y \\ m\ddot{z}_s + \dot{\gamma}_s \dot{z}_s + k_s z_s &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (10,49a)$$

Ищем для волны с частотой ω , $\vec{E}' = \vec{E}'^{(0)} E^{i\omega t}$ решение в виде $\vec{r}_s = \vec{r}_s^{(0)} e^{i\omega t}$. Подставляя в (10,49a), получаем:

$$\left. \begin{aligned} (-m\omega^2 + i\dot{\gamma}_s \omega + k_s) \dot{x}_s - i \frac{e}{c} \omega H y_s &= eE'_x \\ i \frac{e}{c} \omega H x_s + (-m\omega^2 + i\dot{\gamma}_s \omega + k_s) y_s &= eE'_y \end{aligned} \right\} \quad (10,49б)$$

Для z -овой составляющей нет вынужденного колебания. Обозначив

$$-m\omega^2 + i\dot{\gamma}_s \omega + k_s = \beta_s \quad \text{и} \quad -\frac{e}{c} \omega H = \delta,$$

получаем:

$$\left. \begin{aligned} \beta_s x_s + i\delta y_s &= eE'_x \\ -i\delta x_s + \beta_s y_s &= eE'_y \end{aligned} \right\} \quad (10,49в)$$

¹ Ср. R. Ladenburg. Müller—Pouillet's Lehrbuch der Physik B 2, стр. 2119, Vieweg, Braunschweig (1929).

Составим комбинации $e(E'_x \pm iE'_y)$. Имеем:

$$(\beta_s \pm \delta)(x_s \pm iy_s) = e(E'_x \pm iE'_y) \quad (10,49г)$$

и одновременно, так как

$$\vec{P} = N_1 \sum_s f_s e \vec{r}_s = \frac{\tilde{n}^2 - 1}{4\pi} \vec{E} = \frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \frac{3}{4\pi} \vec{E}',$$

$$P_x \pm iP_y = N_1 \sum_s f_s e (x_s \pm iy_s) = \frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \frac{3}{4\pi} (E'_x \pm iE'_y). \quad (10,50)$$

Сопоставляя (10,50) и (10,49г) и добавляя члены, соответствующие колебаниям, на которые магнитное поле практически не влияет (малые скорости), получаем:

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 e^2 \left\{ \sum_s \frac{f_s}{\beta_s \pm \delta} + \sum_r \frac{f_r}{\beta_r} \right\}. \quad (10,51)$$

r — индексы для ядерных, инфракрасных колебаний. \tilde{n} — комплексно, так как мы учли затухание $\dot{\gamma}_r$. Мы получили аналог формулы Лорентц—Лоренца — выражения для показателя преломления n_- правой волны $E_x - iE_y$ и n_+ — левой волны $E_x + iE_y$:

$$\frac{\tilde{n}_{\mp}^2 - 1}{\tilde{n}_{\mp}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \frac{e^2}{m} \left\{ \sum_s \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2 + i \frac{\gamma_s}{m} \omega \pm \frac{e}{mc} \omega H} + \sum_r \frac{f_r}{\omega_r^2 - \omega^2 + i \frac{\gamma_r}{m} \omega} \right\}. \quad (10,51a)$$

Или, так как $\frac{e}{2mc} H = -\omega_L$ (10,2), пренебрегая затуханием, найдем:

$$\frac{n_{\pm}^2 - 1}{n_{\pm}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \frac{e^2}{m} \left\{ \sum_s \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2 \pm 2\omega_L \omega} + \sum_r \frac{f_r}{\omega_r^2 - \omega^2} \right\}. \quad (10,51б)$$

Угол поворота ϑ (10,43а) равен

$$\vartheta = \frac{\omega l}{2c} (n_- - n_+) = \frac{\omega l}{4nc} (n_-^2 - n_+^2).$$

Примем $(n_+^2 + 2)(n_-^2 + 2) \cong (n^2 + 2)^2$ и вычислим разность

$$\frac{n_-^2 - 1}{n_-^2 + 2} - \frac{n_+^2 - 1}{n_+^2 + 2} = \frac{3}{(n^2 + 2)^2} (n_-^2 - n_+^2) = \\ = \frac{16\pi}{3} N_1 \frac{e^2}{m} \sum_s \frac{f_s \omega_L \omega}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2 - 4\omega_L^2 \omega^2}. \quad (10,52)$$

Члены, соответствующие ядерным колебаниям, сократились. Следовательно,

$$\mathfrak{D} = \frac{\omega^2 \omega_L}{cn} 4\pi \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 N_1 \frac{e^2}{m} \sum_s \frac{f_s}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2 - 4\omega_L^2 \omega^2}. \quad (10,53)$$

Это соотношение, выражающее дисперсию \mathfrak{D} , справедливо для области ω , удаленной от собственных полос поглощения при не слишком большом вращении и при условии, что для всех электронов имеет место одинаковый нормальный эффект Зеемана. Формула Беккереля (10,48) лишь приближенно совпадает с (10,53). В самом деле, вычислим $\left(\frac{\partial n}{\partial \omega}\right)_{\omega_L=0}$, исходя из (10,51б). Имеем:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \omega}\right)_{\omega_L=0} = \frac{\omega}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 4\pi N_1 \frac{e^2}{m} \left\{ \sum_s \frac{f_s}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2} + \sum_r \frac{f_r}{(\omega_r^2 - \omega^2)^2} \right\},$$

откуда

$$\mathfrak{D} = \frac{\omega \omega_L}{c} \left(\frac{\partial n}{\partial \omega}\right)_{\omega_L=0} = \frac{\omega^2 \omega_L}{nc} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 4\pi N_1 \frac{e^2}{m} \times \\ \times \left\{ \sum_s \frac{f_s}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2} + \sum_r \frac{f_r}{(\omega_r^2 - \omega^2)^2} \right\}. \quad (10,54)$$

Это выражение совпадает с (10,53), если мы пренебрежем в (10,54) членом, относящимся к ядерным колебаниям, и в (10,53) величиной $4\omega_L^2 \omega^2$ по сравнению с $(\omega_s^2 - \omega^2)^2$. Последнее возможно в области, удаленной от зееманова дублета.

Рассмотрим теперь соотношения, осуществляющиеся вблизи отдельной линии поглощения с частотой ω_0 и силой осциллятора f_0 . Примем (для газа) $n^2 + 2 \cong 3$. Вблизи линии погло-

щения, когда $\omega_0 - \omega$ мало, можно принять $\omega_0^2 - \omega^2 = 2\omega(\omega_0 - \omega)$. Подставляя в (10,53) и ограничиваясь одним членом суммы, находим:

$$\vartheta = \frac{\pi l}{cn} \frac{e^2}{m} \frac{f_0 \omega_L}{(\omega_0 - \omega)^2 - \omega_L^2}. \quad (10,55)$$

Это соотношение справедливо вне области собственного поглощения ($\frac{\gamma}{m} \ll \omega_0 - \omega \pm \omega_L$). Мы видим, что вблизи линии поглощения ϑ принимает особенно большие значения, причем ход ϑ симметричен по отношению к ω_0 (явление Макалузо—

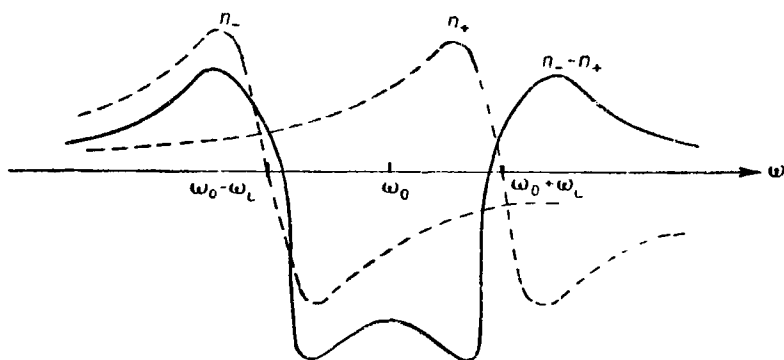


Рис. 131. Дисперсия n_+ , n_- и Δn .

Корбино).¹ На рис. 131 показан ход n_+ , n_- и Δn в области полосы поглощения. Внутри самой линии поглощения имеет место соотношение

$$\vartheta = \frac{2\pi l}{cn} \frac{e^2}{m} f_0 \left\{ \frac{\omega - \omega_0 - \omega_L}{4(\omega - \omega_0 - \omega_L)^2 + \frac{\gamma^2}{m^2}} - \frac{\omega - \omega_0 + \omega_L}{1(\omega - \omega_0 + \omega_L)^2 + \frac{\gamma^2}{m^2}} \right\}, \quad (10,56)$$

¹ D. Macaluso и O. Corbino, Nuovo Cimento 8, 257 (1893), 9, 381 (1899).

переходящее в (10,55) при $\gamma/m \rightarrow 0$. Очевидно, что измеряя ход ϑ вблизи линии поглощения, мы можем, согласно (10,55), определить важную постоянную — силу осциллятора f_0 . Такого рода исследование было проведено М. Л. Вейнгером.¹

Сопоставим теперь электронную теорию явления Фарадея с формальной теорией, которая привела нас к формуле (10,45).²

Уравнения движения (10,49а) можно для отдельного электрона переписать в виде

$$\left. \begin{aligned} \ddot{p}_x + \frac{\gamma}{m} \dot{p}_x + \omega_0^2 p_x + 2\omega_L p_y &= \frac{e^2}{m} f E'_x \\ \ddot{p}_y + \frac{\gamma}{m} \dot{p}_y + \omega_0^2 p_y - 2\omega_L p_x &= \frac{e^2}{m} f E'_y \end{aligned} \right\} \quad (10,57)$$

Обозначим

$$p_x \pm i p_y = p_{\pm}, \quad E_x \pm i E_y = E'_{\pm}.$$

Имеем решения (ср. (10,52г))

$$\left. \begin{aligned} p_+ &= \frac{\frac{e^2}{m} f E'_+}{\omega_0^2 - \omega^2 + \omega \left(2\omega_L + i \frac{\gamma}{m} \right)} = \alpha_+ E'_+ \\ p_- &= \frac{\frac{e^2}{m} f E'_-}{\omega_0^2 - \omega^2 - \omega \left(2\omega_L - i \frac{\gamma}{m} \right)} = \alpha_- E'_-, \end{aligned} \right\} \quad (10,58)$$

откуда

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{1}{2} (\alpha_+ E'_+ + \alpha_- E'_-) = \frac{1}{2} \{ \alpha_+ (E'_x + i E'_y) + \\ &+ \alpha_- (E'_x - i E'_y) \} = \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2} E'_x + i \frac{\alpha_+ - \alpha_-}{2} E'_y = \\ &= A_{xx} E'_x + A_{xy} E'_y \end{aligned} \quad (10,59)$$

¹ М. Л. Вейнгер. ЖРФХО 59, 341 (1927). Труды ГОИ (1931).

² М. Борн, Оптика, § 96.

и аналогично

$$\begin{aligned} p_y &= \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{2} E'_x - i \frac{\alpha_+ - \alpha_-}{2} E'_y = \\ &= A_{yx} E'_x + A_{yy} E'_y. \end{aligned} \quad (10,59a)$$

Так как атомы изотропны, $A_{xx} = \bar{A}_{xx}$ и т. д.

Имеем, следовательно, пренебрегая затуханием и считая $4\omega^2\omega_L^2 \ll (\omega_0^2 - \omega^2)^2$,

$$\begin{aligned} A_{xx} &= A_{yy} = \frac{1}{2} (\alpha_+ + \alpha_-) = \frac{e^2}{m} \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2} \\ A_{xy} &= -A_{yx} = \frac{i}{2} (\alpha_+ - \alpha_-) = \\ &= -i \frac{e^2}{m} \frac{2f\omega\omega_L}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} = i \frac{e^3}{m^2 c} \frac{f\omega H}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}. \end{aligned}$$

Следовательно, согласно (7,16в),

$$a_{xy, z} - a_{yx, z} = 6i \frac{e^3}{m^2 c} \frac{f\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} = \frac{\partial a_{xy}}{\partial H_z} - \frac{\partial a_{yx}}{\partial H_z}$$

и

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{R\lambda_0 H}{\pi} = \frac{4\pi l N_1 H}{6n} (a_{xy, z} - a_{yx, z}) = \\ &= -\frac{4\pi N_1 H}{n} \frac{e^3}{m^2 c} \frac{f\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}. \end{aligned} \quad (10,60)$$

Все эти соотношения, получаемые в классической электронной теории, строго говоря, справедливы лишь для атомарных газов, в атомах которых имеет место нормальный эффект Зеемана. Для молекул изложенная теория и, в частности, формула Беккереля (10,48а) дает только правильный порядок величины эффекта. Это демонстрируется следующей таблицей, в которой приведены значения $\frac{e}{m}$, полученные из экспериментальных данных с помощью формулы Беккереля (табл. 87).

ТАБЛИЦА 87

Вещество	$\frac{e}{\mu c} \cdot 10^{-7}$	% ИСТИННОГО ЗНАЧЕНИЯ	Вещество	$\frac{e}{\mu c} \cdot 10^{-7}$	% ИСТИННОГО ЗНАЧЕНИЯ
H ₂	1,75	99	C ₆ H ₆	0,99	56
O ₂	1,11	63	C ₆ H ₅ NH ₂	0,94	53
CO ₂	1,00	56	C ₆ H ₅ N	0,95	54
H ₂ O	1,58	89		0,76	43
CH ₃ OH	1,08	61	C ₆ H ₅ NO ₂	0,435	25
C ₂ H ₅ OH	1,15	65	NaCl	1,51	85
C ₆ H ₁₄	1,10	62	Сильвин	1,42	80
(C ₂ H ₅) ₂ O	1,11	63	Флюорит	1,21	68
CH ₃ COOH	0,98	55	Кварц	1,31	74
CH ₃ COOCH ₃	0,99	56	NaClO ₄	0,56	31
(CH ₃) ₂ CO	1,03	58			

§ 58. Парамагнитное вращение. Квантовомеханическая теория явления Фарадея

В большинстве случаев, теория которых рассмотрена выше, постоянная Верде положительна. Вращение плоскости поляризации, с $R > 0$ называется положительным — оно происходит в том же направлении относительно магнитного поля, в каком протекал бы индуцированный этим полем электрический ток. Однако у некоторых веществ имеет место отрицательное вращение. Сюда относятся такие парамагнитные вещества, как растворы солей железа, кристаллические соли редких земель. В то же время такие парамагнитные вещества, как соли Co, Ni, Mn, кислород, тонкие ферромагнитные слои металлических Fe, Co, Ni, обнаруживают положительное вращение, а диамагнитный TiCl₄ — отрицательное. Отрицательное вращение наблюдается вблизи некоторых полос поглощения в спектре молекулярного иода J.. Известны случаи, в которых знак вращения различен для видимого и ультрафиолетового света (соли Co). Исследования поведения веществ, обнаруживающих отрицательное вращение (соли редких земель и т. д.) при низких температурах, показывают, что отрицательное вращение всегда сильно зависит от температуры и быстро убывает с ее ростом. Это обстоятельство заставляет считать отрицательное вращение связанным с парамагнитным моментом вещества. Оно выражается

феноменологически вторым членом формулы (7,16в), следовательно пропорционально H , составляющим вектора парамагнитного момента и обратно пропорционально температуре. Однако действительное понимание явления возможно только на основе квантово-механической теории.¹

С точностью до линейных членов энергия атома в магнитном поле выражается формулой

$$\mathcal{E}(x, j) = \mathcal{E}_0(x, j) + \mu_B m | \vec{H} |, \quad (10,61)$$

где x — главное квантовое число, j — квантовое число, характеризующее сумму спинового и орбитального моментов количества движения, m — магнитное квантовое число, μ_B — магнетон Бора (10,15). Согласно теории возмущений квантовой механики, разность показателей преломления для правой и левой волны выражается следующим образом:

$$-\Delta n = \frac{4\pi}{n} \kappa,$$

где для основного электронного состояния атома $x = 0$, m , j_0

$$\kappa_m^{(0, j_0)} = 2 \frac{\omega}{\hbar} \sum_{x', j', m'} \frac{(m - m') | p_{m'm}^{(x', j'; 0, j_0)} |^2}{\omega^{(0, j_0; x', j')}^2 - \omega^2}. \quad (10,62)$$

Штрихованные значения x' , j' , m' соответствуют квантовым числам возбужденных состояний. В числителе стоит матричный элемент дипольного момента. Благодаря действию поля резонансный знаменатель оказывается измененным:

$$\frac{1}{\omega^{(0, j_0; x', j')}^2 - \omega^2} = \frac{1}{\omega_0^{(0, j_0; x', j')}^2 - \omega^2} \times \left\{ 1 - \mu_B H \frac{2}{\hbar} \frac{\omega_0^{(0, j_0; x', j')} (m - m')}{\omega_0^{(0, j_0; x', j')}^2 - \omega^2} \right\}, \quad (10,63)$$

где ω_0 — невозмущенное значение частоты. Таким образом, κ распадается на две части:

$$\begin{aligned} \kappa_m^{(0, j_0)} &= \kappa_m' (0, j_0) - \kappa_m'' (0, j_0) = \frac{2\omega}{\hbar} \sum_{x', j', m'} \frac{(m - m') | p_{m'm}^{(x', j'; 0, j_0)} |^2}{\omega_0^{(0, j_0; x', j')}^2 - \omega^2} - \\ &= \frac{4\mu_B H \omega}{\hbar^2} \sum_{x', j', m'} \frac{(m - m')^2 | p_{m'm}^{(x', j'; 0, j_0)} |^2 \omega_0^{(0, j_0; x', j')}}{(\omega_0^{(0, j_0; x', j')}^2 - \omega^2)^2}. \quad (10,64) \end{aligned}$$

¹ М. Борн и Р. Йордан, *Elementare Quantenmechanik*, § 49.

Наблюдаемые значения χ' и χ'' ($\chi = \chi' + i\chi''$) выражаются через (10,64) так:

$$\chi' = N_1 \frac{\sum_m \chi'_m(0, j_0) e^{-\frac{m\mu_B H}{kT}}}{\sum_m e^{-\frac{m\mu_B H}{kT}}} \quad (10,65)$$

и аналогичное выражение для χ'' . Рассмотрим второй член суммы (10,64).

Правило отбора для магнитного квантового числа дает

$$\Delta m = m' - m = 0, \pm 1.$$

Следовательно, в сумме χ'' будут фигурировать только члены с

$$(m' - m)^2 = 1$$

$$\chi''_m(0, j_0) = H \frac{4\omega\mu_B}{\hbar^2} \sum_{x', j'} \frac{\omega_0^{(x', j'; 0, j_0)}}{(\omega_0^{(x', j'; 0, j_0)} \pm \omega)^2} \sum_{m'} |P_{m'm}^{(x', j'; 0, j_0)}|^2 \quad (10,66)$$

Это выражение уже содержит H , как множитель. Поскольку мы ограничиваемся линейными членами относительно H , мы можем за-

менить $e^{-\frac{m\mu_B H}{kT}}$ в суммах (10,65) единицей. Следовательно, в этом приближении парамагнитные свойства атома в выражении для χ'' не фигурируют. После несложных преобразований получаем окончательно

$$\chi'' = \frac{N_1 e^3 H}{m_0^2 c} \omega \sum_{x', j'} \frac{f(x', j'; 0, j_0)}{(\omega_0^{(x', j'; 0, j_0)} \pm \omega)^2}. \quad (10,67)$$

Это выражение совершенно аналогично полученному выше с помощью классической электронной теории и не содержит квантовой постоянной. В самом деле, для этой доли χ''

$$\Delta\chi'' = -\frac{4\pi}{n} \chi'' = -\frac{4\pi N_1 H}{n} \frac{e^3}{m_0^2 c} \omega \sum_{x', j'} \frac{f(x', j'; 0, j_0)}{(\omega_0^{(x', j'; 0, j_0)} \pm \omega)^2},$$

что совпадает с (10,60). Таким образом, мы получили квантово-механическое выражение для диамагнитного вращения, независимого от температуры и имеющего положительный знак. Обратимся

к члену χ' . В этом случае необходимо представить факторы $e^{-\frac{m\mu_B H}{kT}}$ в виде

$$e^{-\frac{m\mu_B H}{kT}} \cong 1 - \frac{m\mu_B H}{kT}$$

и учесть в выражении $\chi'_m(0, j)$ все возможные разрешенные переходы, а именно:

$$j_0 \rightarrow j_0 + 1, \quad j \rightarrow j_0, \quad j_0 \rightarrow j_0 - 1$$

$$m \rightarrow \begin{cases} m + 1 \\ m \\ m - 1 \end{cases}$$

В $\chi'_m(0, j)$ будут фигурировать члены с $m' - m = 1$ и $m' - m = -1$. Переходам $j_0 \rightarrow j_0 + 1, j_0, j_0 - 1$ соответствуют различные силы осцилляторов. Окончательное выражение для $\chi'_0(m=0)$ имеет вид

$$\chi'_0 = \frac{3N_1 e^2 \omega}{j_0(j_0 + 1) m_0} \sum_{x'} \left\{ \frac{f(x', j_0; 0, j_0)}{(\omega(x', j_0; 0, j_0)^2 - \omega^2) \omega(x', j_0; 0, j_0)} - \right.$$

$$- j_0 \frac{f(x', j_0 + 1; 0, j_0)}{(\omega(x', j_0 + 1; 0, j_0)^2 - \omega^2) \omega(x', j_0 + 1; 0, j_0)} +$$

$$\left. + (j_0 + 1) \frac{f(x', j_0 - 1; 0, j_0)}{(\omega(x', j_0 - 1; 0, j_0)^2 - \omega^2) \omega(x', j_0 - 1; 0, j_0)} \right\} \quad (10,68)$$

и

$$\chi' = \chi'_0 \frac{\sum_{m'} (-m') e^{-\frac{m'\mu_B H}{kT}}}{\sum_{m'} e^{-\frac{m'\mu_B H}{kT}}} = \chi'_0 \frac{H}{3kT} \mu_B j_0 (j_0 + 1). \quad (10,69)$$

χ' обращается в нуль при $j_0 = 0$, следовательно, отлично от нуля только для парамагнитных веществ, причем температурная зависимость χ' такая же, как и у парамагнитного момента. Знак χ' зависит от того, что больше ω или $\omega(x', 0)$ и от квантового числа j_0 .

Исходя из принципа соответствия, можно получить сходные результаты и в модельной электронной теории. Если атомы обладают парамагнитным моментом, то их ориентация в поле приводит к тому, что они неодинаково реагируют на свет, поляризованный по кругу вправо или влево. Это определяется тем, что вектор парамагнитного

момента представляет собой антисимметричный тензор второго ранга — его направление в электронной теории зависит от направления обращения электрона по орбите. Ясно, что если поле вызвало ориентацию парамагнитных моментов, в среде имеется неодинаковое число атомов, в которых электроны обращаются по орбитам по и против часовой стрелки. Следовательно, такая среда различным образом реагирует на правую и левую волну. Мы можем тем самым приписать веществу различные силы осцилляторов f_+ и f_- для правой и левой волны. Пусть магнитный момент атома μ , тогда число атомов, моменты которых образуют с осью H углы от θ до $\theta + d\theta$, равно

$$e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} \sin \theta d\theta \cong \left(1 + \frac{\mu H}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta. \quad (10,70)$$

Можно положить, что разность $f_- - f_+$ пропорциональна разности между числом атомов, ориентированных антипараллельно и параллельно полю

$$N_1(f_- - f_+) = N_1 f \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(e^{-\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} - e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} \right) \times \\ \times \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{2N_1 f \mu H}{3 kT}. \quad (10,71)$$

Под интеграл введен дополнительный множитель $\cos \theta$, чтобы учесть, что электроны тем сильнее реагируют на свет, поляризованный по кругу, чем меньше θ . Теперь мы можем модифицировать соотношение (10,52), учитывая различие в силах осцилляторов:

$$\frac{n_-^2 - 1}{n_-^2 + 2} - \frac{n_+^2 - 1}{n_+^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \frac{e^2}{m} \left\{ \sum_s \frac{f_{s-}}{\omega_s^2 - \omega^2 - 2\omega_L \omega} - \right. \\ \left. - \sum_s \frac{f_{s+}}{\omega_s^2 - \omega^2 + 2\omega_L \omega} \right\} = \frac{4\pi}{3} N_1 \frac{e^2}{m} \left\{ 2\omega \sum_s \frac{\omega_L (f_{s-} + f_{s+})}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2 - 4\omega_L^2 \omega^2} + \right. \\ \left. + \sum_s \frac{(\omega_s^2 - \omega^2)(f_{s-} - f_{s+})}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2 - 4\omega_L \omega^2} \right\}. \quad (10,72)$$

Первая сумма дает нам, если мы положим $f_{s-} + f_{s+} = 2f_s$, прежние соотношение (10,52) для диамагнитного явления Фарадея. Вторая сумма приводит к значению угла вращения (10,53), равному

$$\vartheta' = \frac{\omega l \pi}{c n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 N_1 \frac{e^2}{m} \sum_s \frac{(\omega_s^2 - \omega^2)(f_{s-} - f_{s+})}{(\omega_s^2 - \omega^2)^2 - 4\omega_L^2 \omega^2} \cong \\ \cong \frac{\omega l \pi}{c n} \frac{2\mu H}{3kT} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 N_1 \frac{e^2}{m} \sum_s \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2}. \quad (10,73)$$

Величина ϑ' при обычных температурах значительно меньше ϑ . Наиболее существенным результатом и квантовомеханического и модельного рассмотрения парамагнитного эффекта является отличие дисперсионной зависимости от дисперсионной зависимости эффекта диамагнитного. Мы видим, что ϑ' имеет разные знаки в коротковолновой и длинноволновой стороне линии поглощения. Классическая теория дает $f_- > f_+$ и, следовательно, $\vartheta' < 0$ для $\omega > \omega_B$. Квантовая механика показывает, что возможен и обратный случай. Во всяком реальном веществе с $\mu \neq 0$ представлены оба эффекта и, следовательно, наблюдаемая картина дисперсионной зависимости представится изложением двух зависимостей.

Теория парамагнитного вращения плоскости поляризации развивалась в работах Я. Дорфмана¹ и Я. Френкеля² еще до создания волновой механики. В этих работах были заложены основы современной физической теории явления, которую еще никак нельзя считать построенной до конца, ввиду трудностей интерпретации фактов, относящихся к конкретным веществам.

§ 59. Рассмотрение опытных данных

Явление Фарадея наблюдается сравнительно легко. На рис. 132 приведена принципиальная схема установки.

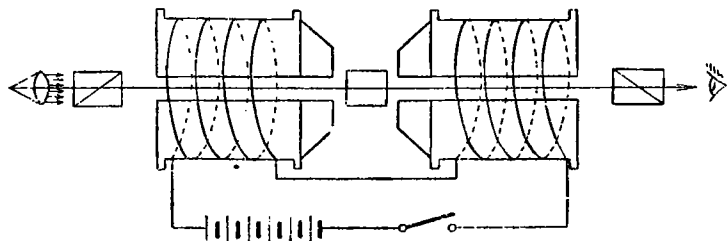


Рис. 132. Схема установки для наблюдения явления Фарадея.

Численное значение постоянной Верде для воды

$$R = 0,04347' - 0,00000737 \text{ } \rho \text{ } ^\circ \text{C}$$

и для сероуглерода

$$R = 0,01311 - 0,000000040 \text{ } \rho \text{ } ^\circ \text{C} - 0,0000000040 \text{ } \rho^2 \text{ } ^\circ \text{C},$$

т. е. вращение в этих случаях практически независимо от температуры. Следовательно, при $H = 10000$ гаусс и $l = 1$ см

¹ Я. Г. Дорфман, Zs. Phys. 17, 93 (1923).

² Я. И. Френкель, Zs. Phys. 36, 234 (1926); 36, 621 (1926).

вращение CS_2 при 0° и $\lambda 589 \text{ м}\mu$ составит $7^\circ 14,7'$. Естественно, что для газов получаются значительно меньшие величины. Однако и в этих случаях вращение удалось наблюдать. Приводим таблицу постоянных Верде, измеренных при разных длинах волн (табл. 88).

ТАБЛИЦА 88

λ	656 $\text{м}\mu$	589 $\text{м}\mu$	486 $\text{м}\mu$	
H_2O (25°)	0,0102'	0,0130'	0,0196'	} $l = 1 \text{ см}$ $H = 1 \text{ гаусс}$
CS_2 (25°)	0,0319	0,0415	0,0667	
кварц	0,0136	0,0166	0,0250	
O_2	0,0484'	0,0559'	0,0721'	} 1 атм. 10^4 гаусс
H_2	0,0430	0,0537	0,0805	
CO_2	0,0691	0,0862	0,1286	
Железо	217°	195°	145°	} $l = 10^{-3} \text{ см}$ $1,5 \cdot 10^4 \text{ гаусс}$
Никель	92°	75°	64°	

Очень большие значения вращения для тонких слоев ферромагнитных веществ пропорциональны не величине H , но величине B . В этом случае представлен значительный парамагнитный эффект. Как мы уже указывали, сильный парамагнетизм имеет место в кристаллах соединений редкоземельных элементов. Эти соединения характеризуются весьма резкими спектральными линиями, что определяется защищенностью внутренних электронных оболочек атомов редкоземельных элементов, а именно в этих внутренних оболочках и происходят соответствующие электронные переходы.¹ Поэтому изучение эффекта Зеемана в этих случаях гораздо проще, чем у других соединений. Мы здесь имеем дело со спектрами, практически не отличающимися от атомных. Эффект Зеемана для узких линий редкоземельных элементов является аномальным; согласно изложенной теории, мы должны в этих случаях наблюдать парамагнитное вращение, сильно

¹ Ср. М. А. Ельяшевич, Спектры атомов редких земель. Изд. ЛГУ (1940).

зависящее от температуры. Этот вывод подтверждается опытами, проведенными при низких температурах, в частности вблизи температуры ожигения He ($4,2^\circ\text{K}$). Действительно, оказывается, что магнитное вращение отрицательно и быстро растет с понижением температуры, приблизительно по закону $\frac{C}{T}$.

Таблица 89

**Магнитное вращение кристалла тизонита (соединение
Ce, La, Nd, Pr)**

для $l = 1$ мм и $H = 10^4$ гаусс

$\lambda, \text{Å}$	6391	5461	4850	4358	4150	4046	3800
$-\vartheta$ при $20,4^\circ\text{K}$	59°	$83,5^\circ$	113°	153°	176°	190°	230°
$\vartheta_{20,4}/\vartheta_{201}$		13,1		13,9		13,9	
$-\vartheta$ при $4,2^\circ\text{K}$	228°		458°		$711,7^\circ$		941°
$\vartheta_{4,2}/\vartheta_{20,4}$	3,9		4,04		4,05		4,08

Эти исследования (Беккерель и др.) позволили определить силы осцилляторов для некоторых спектральных линий редкоземельных элементов.

Явление Фарадея в органических соединениях изучено мало. Иногда пользуются для характеристики этих веществ величиной так называемого молекулярного вращения, которая определяется следующим образом:

$$\vartheta_M = \frac{M}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\vartheta}{\vartheta_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1}{\rho}, \quad (10,74)$$

где M и $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — молекулярные веса исследуемого соединения и воды, ϑ и $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}}$ — вращения, измеренные для вещества и воды в одинаковых условиях, ρ — плотность исследуемого вещества. В органических соединениях в ряде случаев наблю-

дается приблизительная аддитивность значений ϑ_M . Аддитивность здесь носит примерно такой же характер, как и аддитивность диамагнитных восприимчивостей, т. е. аддитивной схеме удастся удовлетворить лишь ценой введения целого ряда конститутивных параметров. Поэтому молекулярная магнитная вращающая способность более чувствительна к изомерии молекул, чем другие молекулярно-оптические постоянные. Аддитивность иллюстрируется, например, тем фактом, что на каждую группу CH_2 в органическом соединении приходится постоянное увеличение ϑ_M , равное $1,023 \pm 0,12$. Но специфику строения приходится учитывать, вводя соответствующую конститутивную постоянную для каждого гомологического ряда S . Следовательно, молекулярную магнитную вращающую способность органического соединения можно представить формулой

$$\vartheta_M = S + z_{\text{CH}_2} \cdot 1,023,$$

где z — число CH_2 групп, а S имеет следующие значения (табл. 90).

Таблица 90

Гомологические ряды	S	Гомологические ряды	S
н-парафины	0,508	Эфиры уксусной кислоты	0,370
Спирты	0,699	Эфиры высших кислот	0,337
Спирты вторичные	0,844	Метиловые эфиры кислот	0,273
Альдегиды	0,261	Этиловые эфиры кислот	0,337
Кетоны	0,375	Хлориды	1,988
Кислоты	0,393	Бромиды	3,816
Эфиры муравьиной кислоты	0,495	Иодиды	8,011

Очевидно, что эти конститутивные слагаемые содержат доли ϑ_M , приходящиеся на группы определенных атомов, доли, особенно большие для галоидов. По известной степени удается вычислять ϑ_M , пользуясь обычной схемой аддитив-

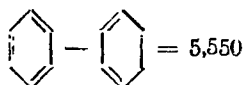
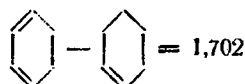
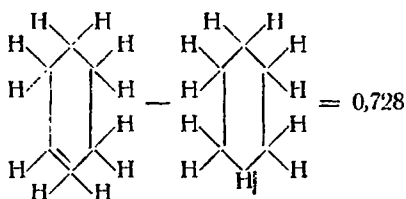
ности, считая $\vartheta_M = \sum_k \vartheta_{Mk}$, где ϑ_{Mk} имеют следующие значения (табл. 91):

ТАБЛИЦА 91

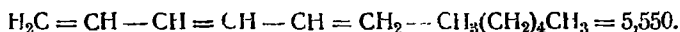
H	0,254
C = O (в кетонах)	0,850
O (в OH)	0,191
C = O (альдегиды)	0,776
C	0,515
Cl	1,734
Br	3,562
J	7,757
NC ₂	0,483
N (в аминах)	0,717

С помощью величин ϑ_{Mk} и S удается решать различные структурные вопросы, анализировать кето-энольную таутомерию и т. д.

У ненасыщенных соединений ϑ_M всегда больше, чем у аналогичных насыщенных соединений (диамагнетизм, напротив, меньше). Так, разность ϑ_M для амилена и изопентана составляет 0,444, тетрагидробензола и циклогексана 0,728, гексена и гексана 0,803. Сопряжение двойных связей вызывает заметную магнитооптическую экзальтацию. Так, например, имеем следующие соотношения между величинами



Резкое увеличение ϑ_M для бензола (оно превышает вращение циклогексана на 5,620) аналогично увеличению ϑ_M при переходе от н-гексана к гексатриену:



Таким образом, в отличие от рефракции, магнитное вращение бензола весьма чувствительно к неаддитивному характеру свойств его связей, который выражается, в частности, и аномалией его диамагнитных свойств.

Дальнейшие подробности читатель найдет в специальной литературе.¹ Магнитная вращающая способность безусловно является интересным и ценным эмпирическим показателем строения молекулы. Однако теория магнитного вращения в молекулах слишком мало еще разработана для того, чтобы можно было сознательно анализировать наблюдаемые соотношения и установить их связь с соотношениями, имеющими место для поляризуемости, диамагнитной восприимчивости и других важнейших молекулярных постоянных.

Мы уже видели, что элементарная теория (формула Беккереля) дает правильный порядок величины эффекта. В подающихся исследованию случаях подтверждается и характер температурной зависимости, вытекающей из элементарной теории. Так, у диамагнитных CS_2 и H_2O наблюдается практически независимое от температуры вращение; у парамагнитных редкоземельных элементов подтверждается закон T^{-1} . Для проверки теории особенно важен характер дисперсионной зависимости. Дисперсионная формула Беккереля в общем хорошо подтверждается опытом в этом отношении. Очевидно, что мы можем проверить ее правильность, пользуясь двумя независимыми источниками информации: сопоставить значения величины $\lambda \frac{\partial n}{\partial \lambda}$, полученные из дисперсии показателя преломления, со значением ϑ . Приводим таблицу соответствующих величин для H_2 при давлении 85 атм. (табл. 92).

Ход аномальной дисперсии магнитного вращения также в общем соответствует изложенной теории.

¹ Ср. Р. Креман и М. Пестемср. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением. ОНТИ (1939), стр. 164.

Н. А. Трифонов. Ученые записки Саратовского Университета (4), IV, 1925.

ТАБЛИЦА 92

λ	$q = \lambda \frac{dn}{d\lambda} 10^4$	q/q_{4047}	δ/δ_{4047}	$\Delta\%$
5893 Å	0,0625	0,445	0,447	-0,8
5780	0,06477	0,460	0,465	+1,1
4358	0,11937	0,843	0,848	+0,6
4047	0,1409	(1,000)	(1,000)	—
3665	0,17628	1,25	1,233	-1,3
3130	0,25496	1,813	1,80	-0,7
2805	0,33316	2,362	2,395	+1,3
2654	0,38290	2,74	2,77	+1,1
2537	0,42992	3,054	3,12	+2,1
2482	0,45517	3,234	3,32	+2,5

Начиная с 1925 г. стали появляться работы Эллисона, считавшего, что им обнаружено время запаздывания для явления Фарадея. По данным Эллисона порядок величины τ 10^{-8} — 10^{-9} сек. Эллисон утверждал, что величина τ характерна для каждого химического соединения и что измерение τ дает возможность обнаруживать химические соединения при их концентрациях в растворе, меньших 10^{-10} .¹

Естественно, что эти работы вызвали очень большой интерес, так как никакой другой метод анализа, за исключением основанного на радиоактивности исследуемых соединений, не обладает такой чувствительностью.

Метод Эллисона получил широкое распространение, однако вскоре выяснилось, что утверждения его автора были совершенно не обоснованы.² В настоящее время нет опытов, доказывающих существование запаздывания для явления Фарадея.³

¹ В. П. Русаков. Усп. Физ. наук 13, 5, 762 (1933); Крашенинников. Усп. Хим. 3, 236 (1934).

² В. П. Русаков. Усп. Физ. наук 15, 733 (1935).

³ М. А. Дивильковский в весьма интересной работе „Классическая теория Зееман-эффекта в переменном магнитном поле“ (ЖЭТФ 7, 650 (1937)) показал, что непостоянство магнитного поля ведет просто к соответствующему непостоянству ларморовского вращения без всякого запаздывания во времени. Так обстоит дело в первом приближении, в котором отбрасываются величины порядка $\left(\frac{\omega_z}{\omega_0}\right)^2$. Действие перемещенного магнитного поля сводится к мо-

Явление Фарадея пока находит лишь ограниченное применение в молекулярной оптике в собственном смысле этого слова — для решения проблем, относящихся к строению молекул, жидкостей и кристаллов. Это объясняется существенным принципиальным отличием явления Фарадея от других явлений молекулярной оптики — рефракции, рассеяния света, двойного лучепреломления в электрическом поле. В самом деле, в отличие, например, от явления Керра, магнитное вращение определяется прямым воздействием магнитного поля на поляризуемость; мы видели, что прямым воздействием электрического поля на поляризуемость, рассматриваемым в теории электрического двойного лучепреломления Фойгта, можно практически пренебречь. Следовательно, невозможна непосредственная характеристика явления Фарадея посредством неизменных молекулярных постоянных — составляющих тензора поляризуемости — и применение этого явления к установлению связи этого тензора со строением молекулы. В случае явления Фарадея речь идет об обратном явлении Зеемана и для понимания явления Фарадея в конкретных случаях необходим глубокий анализ электронных спектров молекул, особенно затруднительный при наличии аномального эффекта Зеемана. Мы до сих пор не располагаем достаточно развитой теорией электронных спектров многоатомных молекул и, тем более, теорией эффекта Зеемана в таких спектрах. Экспериментальный материал по магнитному вращению также далеко не достаточен.

С другой стороны, представляется весьма заманчивой возможностью широко применить явление Фарадея именно для изучения электронных спектров молекул, и дальнейшая работа в этом направлении весьма актуальна. В частности, нужно применить это явление для определения сил осцилляторов в полосатых спектрах, что, видимо, возможно при достаточно низких температурах.

Применение явления Фарадея к изучению молекулярных кристаллов также обещает многое. Возможно, что оно позволит определить в некоторых случаях, к каким электронным

дуляции частоты света, излучаемого электроном — гармоническим осциллятором и, следовательно, проявляется в спектре. Однако, как показал М. А. Дивильковский, эксперименты, в которых можно такие проявления наблюдать, практически несущественны.

переходам принадлежат те или иные линии в спектрах молекул и кристаллов. Было бы также весьма интересным изучить явление Фарадея в сильных магнитных полях, подобных применявшимся П. Л. Капицей.

В заключение этого параграфа скажем несколько слов о так называемом магнитооптическом явлении Керра.

В 1875 г. Керром было обнаружено, что состояние поляризации света, отраженного ферромагнитным зеркалом, меняется при его намагничивании. Как мы видели (§ 21), свет, отраженный металлом, эллиптически поляризован, за исключением тех случаев, когда электрический вектор падающего света

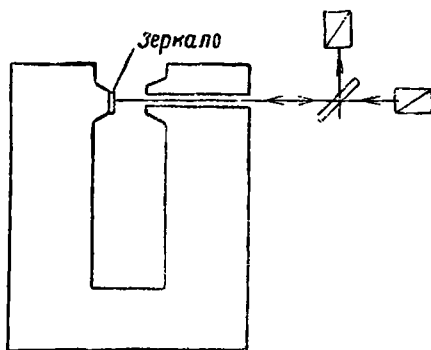


Рис. 133. Схема установки для наблюдения магнитооптического явления Керра.

колеблется в плоскости падения или в перпендикулярной к ней плоскости. Намагничивание металлического зеркала приводит к изменению фаз и амплитуд обеих составляющих электрического вектора отраженной волны. Это явление может быть сведено к явлению Фарадея и является своеобразным выражением последнего. Наиболее выгодные условия для наблюдения и для интерпретации полученных результатов осуществляются при вертикальном падении и отражении света — здесь помехи, вызываемые свойствами поверхностного слоя, сравнительно невелики. На рис. 133 показана схема наблюдения явления Керра. При этом существенно совпадение направления луча света с направлением магнитного поля H , т. е. воспроизведение тех же условий, в которых наблюдается явление Фарадея.

При вертикальном падении и отражении от ненамагниченного зеркала состояние поляризации отраженного света остается неизменным.

При намагничивании происходит поворот плоскости поляризации против направления магнитных токов, т. е. отрица-

колеблется в плоскости падения или в перпендикулярной к ней плоскости. Намагничивание металлического зеркала приводит к изменению фаз и амплитуд обеих составляющих электрического вектора отраженной волны. Это явление может быть сведено к явлению Фарадея и является своеобразным выражением последнего. Наиболее выгодные условия для наблюдения и для интерпретации полученных результатов осуществляются при вертикальном падении и отражении света — здесь помехи, вызываемые свойствами поверхностного слоя, сравнительно невелики. На рис. 133 показана схема наблюдения явления Керра. При этом существенно совпадение направления луча света с направлением магнитного поля H , т. е. воспроизведение тех же условий, в которых наблюдается явление Фарадея.

тельное вращение. Оно весьма значительно, достигая нескольких угловых минут при не слишком сильном намагничивании. Отраженный свет оказывается частично эллиптически поляризованным.

Оказалось, что эффект пропорционален не H , а B — намагничиванию металла и действительно осуществляется на ферромагнитной поверхности.¹

Этот эффект весьма сходен с наблюдаемым при прохождении поляризованного света через тонкие листочки ферромагнитных металлов. Мы не будем разбирать здесь теории явления. Ее физическое содержание сводится к „обратному эффекту Зеемана у свободных электронов“ ферромагнитного металла, и, следовательно, действительное понимание явления может быть достигнуто лишь на основе современной квантовомеханической теории металлов.

§ 60. Двойное лучепреломление в магнитном поле

Рассмотрим теперь явления, имеющие место в условиях, аналогичных условиям наблюдения электрооптического явления Керра, т. е. при распространении луча света перпендикулярно направлению магнитного поля. Мы можем воспользоваться для построения общей теории явления формулами (7,16) — (7,16г).

Выразим полученные результаты следующим образом, предположив, для упрощения, но без ограничения общности, что тензор $\gamma_{\sigma\tau}$ приведен к главным осям ξ, η, ζ :

$$\left. \begin{aligned} \bar{A}_{\alpha\alpha} &= \bar{A}_{\beta\beta} = a + \frac{H^2}{2}(B - C) \\ \bar{A}_{\zeta\zeta} &= a + \frac{H^2}{2}(B + 2C) \\ \bar{A}_{\alpha\eta} &= -\bar{A}_{\eta\alpha} = -iHG, \end{aligned} \right\} \quad (10,75)$$

¹ Ср. работы о роли поверхности и тонких пленок на ней в магнитооптическом эффекте Керра: М. М. Носков. ЖЭТФ 17, 964 (1947); М. М. Носков и А. В. Соколов. ЖЭТФ 17, 969 (1947). См. также С. В. Вонсовский и А. В. Соколов. ЖЭТФ 19, 703 (1949); С. Вонсовский и Я. Шур. Ферромагнетизм, Гостехиздат (1948); А. В. Соколов. ЖЭТФ 20, 451 (1950).

где

$$\left. \begin{aligned} B &= B_0 + \frac{1}{kT} B_1 \\ C &= C_0 + \frac{1}{kT} C_1 + \frac{1}{k^2 T^2} C_2 \\ G &= G_0 + \frac{1}{kT} G_1 \end{aligned} \right\} \quad (10,76)$$

и

$$B_0 = \frac{1}{9} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma, \sigma\sigma} + \frac{1}{9} \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma\sigma, \tau\tau}$$

$$B_1 = \frac{2}{9} \sum_{\sigma} a_{\sigma\tau, \tau\mu\sigma} + \frac{2}{9} \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma\tau, \tau\mu\tau}$$

$$C_0 = \frac{2}{45} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma, \sigma\sigma} - \frac{1}{45} \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma\sigma, \tau\tau} + \frac{1}{15} \sum''_{\sigma, \tau} a_{\tau\tau, \sigma\sigma}$$

$$C_1 = \frac{2}{45} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma, \tau\sigma} - \frac{1}{45} \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma\tau, \tau\sigma} + \frac{4}{45} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma, \sigma\mu\sigma} - \\ - \frac{2}{45} \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma\tau, \tau\mu\tau} + \frac{1}{45} \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma\tau, \sigma\mu\tau}$$

$$C_2 = \frac{2}{45} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma, \mu\sigma^2} + \frac{1}{30} \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma\tau, \mu\sigma\mu\tau} - \frac{1}{45} \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma\sigma, \mu\tau^2}$$

$$G_0 = \frac{i}{6} (a_{\xi\eta, \tau} - a_{\eta\xi, \tau} + a_{\tau\xi, \xi} - a_{\tau\eta, \xi} + a_{\xi\tau, \eta} - a_{\xi\xi, \eta})$$

$$G_1 = \frac{i}{6} \{ \mu_{\xi} (a_{\tau\xi} - a_{\tau\xi}) + \mu_{\eta} (a_{\tau\xi} - a_{\xi\tau}) + \mu_{\tau} (a_{\xi\tau} - a_{\xi\xi}) \}$$

и мы можем переписать уравнения (10,32) для случая поперечного распространения света в виде

$$\left. \begin{aligned} D_x &= \varepsilon_0 E_x - i\varepsilon' E_y \\ D_y &= i\varepsilon' E_x + \varepsilon_0 E_y \\ D_z &= \varepsilon_0 E_z, \end{aligned} \right\} \quad (10,77)$$

где, с учетом лорентцова фактора $\frac{\varepsilon+2}{3}$ ($\varepsilon = 1 + 4\pi N_1 a$),

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= 1 + 4\pi N_1 \frac{\varepsilon+2}{3} \bar{A}_{xx} = \varepsilon + \\ &+ 4\pi N_1 H^2 (B + 2C) \frac{\varepsilon+2}{6} \\ \varepsilon_{yy} &= 1 + 4\pi N_1 \frac{\varepsilon+2}{3} \bar{A}_{yy} = \varepsilon + \\ &+ 4\pi N_1 H^2 (B - C) \frac{\varepsilon+2}{6} \\ \varepsilon' &= 4\pi N_1 HG \frac{\varepsilon+2}{3}. \end{aligned} \right\} (10,78)$$

Благодаря отличному от нуля значению ε' , вещество в магнитном поле ведет себя по отношению к свету, распространяющемуся перпендикулярно к полю, не как одноосный, а как двухосный кристалл.

Пусть волна распространяется вдоль оси x . Имеем:

$$D_x = 0, \quad D_y = n^2 E_y, \quad D_z = n^2 E_z$$

и, согласно первому уравнению (10,77),

$$E_x = i \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_e} E_y.$$

Подставляя во второе уравнение (10,77), получим:

$$D_y = n^2 E_y = \frac{\varepsilon_e^2 - \varepsilon'^2}{\varepsilon_e} E_y,$$

откуда

$$n_y^2 = n_z^2 = \frac{\varepsilon_e^2 - \varepsilon'^2}{\varepsilon_e}$$

и, согласно третьему уравнению (10,77),

$$n_z^2 = n_o^2 = \varepsilon_o,$$

т. е., с точностью до членов порядка H^2 ,

$$\left. \begin{aligned} n_s &= \sqrt{\frac{\epsilon_e^2 - \epsilon_e'^2}{\epsilon_e}} = \sqrt{\epsilon} \left\{ 1 + 4\pi N_1 H^2 \frac{\epsilon + 2}{12\epsilon} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(B - C - 8\pi N_1 G^2 \frac{\epsilon + 2}{3\epsilon} \right) \right\} \\ n_p &= \sqrt{\epsilon_0} = \sqrt{\epsilon} \left\{ 1 + 4\pi N_1 H^2 \frac{\epsilon + 2}{12\epsilon} (B + 2C) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (10,79)$$

В отсутствии поля $\sqrt{\epsilon} = n$. Средний показатель преломления в поле

$$\bar{n} = \frac{2n_1 + n_2}{3} = n \left\{ 1 + 4\pi N_1 H^2 \frac{n^2 + 2}{12n^2} \times \right. \\ \left. \times \left(B - \frac{16\pi}{3} N_1 G^2 \frac{n^2 + 2}{3n^2} \right) \right\}. \quad (10,80)$$

Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} n_s - \bar{n} &= -4\pi N_1 H^2 \frac{n^2 + 2}{12n} \left(C + \frac{8\pi}{3} N_1 G^2 \frac{n^2 + 2}{3n^2} \right) \\ n_p - \bar{n} &= 4\pi N_1 H^2 \frac{n^2 + 2}{12n} \left(2C + \frac{16\pi}{3} N_1 G^2 \frac{n^2 + 2}{3n^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (10,81)$$

и

$$n_p - n_s = 4\pi N_1 H^2 \frac{n^2 + 2}{12n} \left(3C + 8\pi N_1 G^2 \frac{n^2 + 2}{3n^2} \right). \quad (10,81a)$$

Из (10,81) следует, что

$$\frac{n_p - \bar{n}}{n_s - \bar{n}} = -2, \quad (10,82)$$

т. е. соотношение вполне аналогичное (7,28). Мы пренебрегли в нашем выводе соотношения (10,81) магнитоотрицательной, которая обычно значительно меньше электроотрицательной (ср. § 38).

Таким образом, величина магнитного двойного лучепреломления пропорциональна квадрату напряженности магнитного поля и в этом смысле явление магнитного двойного лучепреломления совершенно аналогично электрооптическому явлению Керра. Явление двойного лучепреломления в магнитном поле было открыто Коттоном и Мутоном в 1907 г. и носит

название явления Коттон — Мутона¹. Определим постоянную Коттон — Мутона аналогично постоянной Керра.

$$\frac{n_p - n_s}{n} = KH^2; \quad (10,83)$$

$$K = \frac{\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2} N_1 \left(3C + 8\pi N_1 G \frac{n^2 + 2}{3n^2} \right). \quad (10,84)$$

Второй член этого выражения определяется значением величины G . Этой же величиной, как мы видели, определяется явление Фарадея. Мы можем выразить G через постоянную Верде.

Согласно (10,45) (там фигурирует только G_0 , но это не меняет дела),

$$R = \frac{4\pi^2 N_1}{n\lambda_0} G. \quad (10,85)$$

Следовательно,

$$G^2 = \frac{n^2 \lambda_0^3}{16\pi^4 N_1^2} R^2$$

и

$$K = \frac{\pi}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2} N_1 \left(3C + \frac{\lambda_0^3}{\pi^2 N_1} R^2 \frac{n^2 + 2}{6} \right). \quad (10,86)$$

Второй член обычно значительно меньше C и им можно пренебречь. Упростим выражение C . Предположим, что главные направления тензора $\chi_{\sigma\tau}$ диамагнитной восприимчивости совпадают с главными направлениями тензора поляризуемости $a_{\sigma\tau}$. Если молекула обладает достаточно высокой симметрией, это всегда имеет место, хотя в общем случае, очевидно, такое допущение незаконмерно. Следовательно, принимаем оси ξ , η , ζ за главные оси и для $\chi_{\sigma\tau}$ и для $a_{\sigma\tau}$. Пренебрежем относительно малыми членами типа $a_{\sigma\tau, \rho}$ и $a_{\sigma\tau, \sigma\tau}$, т. е. непосредственным влиянием магнитного поля на поляризуемость. Тем самым, мы ограничиваемся рассмотрением чисто ориентационного эффекта Ланжевена — Борна.

¹ A. Cotton и H. Mouton. C. R. Acad. Sci. Paris 145, 229 (1907).

Имеем, согласно (10.76),

$$C = \frac{1}{45kT} \left\{ 2 \sum_{\sigma} a_{\sigma} \gamma_{\sigma} - \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma} \gamma_{\tau} \right\} + \frac{1}{45k^2 T^2} \times \\ \times \left\{ 2 \sum_{\sigma} a_{\sigma} \mu_{\sigma}^3 - \sum'_{\sigma, \tau} a_{\sigma} \mu_{\tau}^3 \right\} = \frac{1}{45kT} \left\{ (a_{\xi} - a_{\eta}) (\gamma_{\xi} - \gamma_{\eta}) + \right. \\ \left. + (a_{\eta} - a_{\zeta}) (\gamma_{\eta} - \gamma_{\zeta}) + (a_{\zeta} - a_{\xi}) (\gamma_{\zeta} - \gamma_{\xi}) \right\} + \frac{1}{45k^2 T^2} \times \\ \times \left\{ (a_{\xi} - a_{\eta}) (\mu_{\xi}^3 - \mu_{\eta}^3) + (a_{\eta} - a_{\zeta}) (\mu_{\eta}^3 - \mu_{\zeta}^3) + \right. \\ \left. + (a_{\zeta} - a_{\xi}) (\mu_{\zeta}^3 - \mu_{\xi}^3) \right\} = \Theta_1 + \Theta_2. \quad (10,87)$$

Следовательно, постоянная Коттон — Мутона выражается совершенно аналогично постоянной Керра. Для диамагнитных веществ парамагнитный член равен нулю и мы имеем

$$K = \frac{\pi}{45kT} \frac{n^2 + 2}{n^2} N_1 \left\{ (a_{\xi} - a_{\eta}) (\gamma_{\zeta} - \gamma_{\eta}) + \right. \\ \left. + (a_{\eta} - a_{\zeta}) (\gamma_{\eta} - \gamma_{\zeta}) + (a_{\zeta} - a_{\xi}) (\gamma_{\xi} - \gamma_{\zeta}) \right\}. \quad (10,87a)$$

Зная анизотропию оптической поляризуемости из измерений степени деполаризации релеевского рассеяния или постоянной Керра, мы можем определить при помощи явления Коттон — Мутона анизотропию диамагнитной восприимчивости. Ограничимся случаем аксиальной симметрии молекулы:

$$a_1 = a_{\zeta}, \quad a_2 = a_{\xi} = a_{\eta}, \quad \gamma_1 = \gamma_{\zeta}, \quad \gamma_2 = \gamma_{\xi} = \gamma_{\eta}.$$

Тогда

$$K = \frac{2\pi}{45kT} \frac{n^2 + 2}{n^2} N_1 (a_1 - a_2) (\gamma_1 - \gamma_2). \quad (10,87b)$$

Обозначив, согласно (5,66) и уравнению Лорентц — Лоренца,

$$\delta = \sqrt{2} \frac{a_1 - a_2}{a_1 + 2a_2} = \frac{\sqrt{2}(a_1 - a_2)}{3a} = \\ = \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \frac{\sqrt{2} \pi N_1}{9} (a_1 - a_2), \quad (10,88)$$

имеет

$$K = \frac{1}{10 \sqrt{2} kT} \frac{n^2 - 1}{n^2} \delta (\gamma_1 - \gamma_2). \quad (10,89)$$

Обозначим посредством

$$\gamma = \frac{\gamma_1 + 2\gamma_2}{3} N_1 \quad (10,90)$$

магнитную восприимчивость единицы объема. Из уравнений (10,89) и (10,90) находим

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= \frac{\chi}{N_1} + \frac{20 \sqrt{2}}{3} kT \frac{n^2}{n^2-1} \frac{1}{\delta} K \\ \chi_2 &= \frac{\chi}{N_1} - \frac{10 \sqrt{2}}{3} kT \frac{n^2}{n^2-1} \frac{1}{\delta} K \end{aligned} \right\} \quad (10,91)$$

откуда

$$\frac{\chi_1}{\chi_2} = \frac{\chi^{\delta} (n^2 - 1) 3 + 20 \sqrt{2} kT n^2 K N_1}{\chi^{\delta} (n^2 - 1) 3 - 10 \sqrt{2} kT n^2 K N_1} \quad (10,92)$$

Приводим таблицу соответствующих величин из работы Рамадама¹ (табл. 93).

ТАБЛИЦА 93

Вещество	$\frac{\delta^2}{2} \cdot 10^3$ жидкость	$\frac{K}{n^2 n_0} \cdot 10^{14}$ жидкость	$\frac{\chi_1}{\chi_2}$
Пентан	3,1	-1,8	0,96
Гептан	2,3	-2,5	0,91
Октан	2,2	-3,0	0,89
Вода	5,53	-1,1	0,81
Метанол	3,90	-1,8	0,75
Этанол	2,2	-1,1	0,88
Пропанол	2,1	-1,1	0,91
Бутанол	2,1	-2,2	0,84
Этиловый эфир	3,2	-2,2	0,88
Ацетон	8,6	4,1	1,28
Диэтилкетон	13,4	2,7	1,06
Муравьиная кислота	47,0	6,5	1,29
Уксусная кислота	36,2	2,7	1,04
Пропионовая кислота	20,1	2,7	1,05
Масляная кислота	16,5	1,8	1,04
Бензол	22,5	75,0	2,10
Толуол	21,5	67,1	1,91
м-ксилол	24,0	63,3	1,80
п-ксилол	26,0	65,3	1,80
Хлорбензол	26,5	81,4	1,90
Бромбензол	31,5	72,7	1,50
Нитробензол	—	235,0	—

¹ Ramadham. Ind. Journ. Phys. 4, 15, 109 (1929). Ср. Д. Бимс. Успехи физич. наук 13, 209 (1933).

Вследствие того, что $\chi_1, \chi_2 < 0$, мы получаем $K > 0$, если $a_1 > a_2$ и одновременно $|\chi_1| > |\chi_2|$, т. е. $\chi_1 < \chi_2$ или $\frac{\chi_1}{\chi_2} > 1$. Наоборот, $K < 0$, если $a_1 > a_2$ и одновременно $\chi_1 > \chi_2$, $\frac{\chi_1}{\chi_2} < 1$ или $a_1 < a_2$ и $\chi_1 < \chi_2$. Результаты, приведенные в таблице, соответствуют этим положениям. Действительно, для бензола, например, $a_1 < a_2$, $\delta < 0$, но $\frac{\chi_1}{\chi_2} > 1$ и $K > 0$. Мы видим, что большая анизотропия диамagnetной восприимчивости ароматических соединений отчетливо проявляется в эффекте Коттон — Мутона.

Собственно явлением Коттон — Мутона называется именно ориентационное двойное лучепреломление в магнитном поле. При этом не учитывается доля двойного лучепреломления, связанная с явлением Фарадея и выражаемая через постоянную Верде. Последний эффект, аналогичный эффекту Фойгта в электрическом двойном лучепреломлении (ср. стр. 423), становится весьма значительным в непосредственной близости к линиям поглощения. Это „аномальное“ магнитное двойное лучепреломление было предсказано Фойгтом и обнаружено, в частности, в D -линиях Na и красной линии Li в парах этих металлов.¹

Изложенная нами теория ориентационного магнитного двойного лучепреломления, строго говоря, применима только для газов. Однако как раз в газах явление Коттон — Мутона практически не удается наблюдать. Причины этого до сих пор не вполне ясны.² Для жидкостей теория должна быть модифицирована так, чтобы учитывалось взаимное влияние молекул. Это влияние, очевидно, должно быть слабее, чем в случае электрического поля, по причине малости магнитной восприимчивости большинства веществ. Раман и Кришнан³ построили формальную теорию ориентационного магнитного двойного лучепреломления для жидкостей, введя некоторые эффективные значения коэффициентов электрооптической и магнитной поляризации молекулы под влиянием окружающей среды. Согласно этой теории, двойное лучепреломление в жидкости

¹ Ср. R. Ladenburg, цит. соч., стр. 2188.

² Ср. Бимс, цит. соч.

³ Раман и Кришнан. Proc. Roy. Soc. A 113, 511 (1927).

должно быть ниже, чем вычисленное с помощью представлений газовой теории.

Этот вывод в общем подтверждается опыгом, но, тем не менее, попытку Рамана и Кришнана нельзя считать особенно удачной. Коэффициенты поляризации, вводимые этими авторами, не могут быть точно определены и эта теория содержит ряд спекулятивных допущений, вследствие чего носит сугубо формальный характер.

Наблюдение явления Коттон — Мутона затруднительно, вследствие того, что этот небольшой эффект перекрывается гораздо более значительным магнитным вращением плоскости поляризации, которое, следовательно, нужно тщательно отделить. Схема наблюдения принципиально аналогична применяемой при изучении электрооптического явления Керра.

Экспериментальные данные в общем подтверждают изложенную теорию — и дисперсионная и температурная зависимости явления находятся в соответствии с приведенными формулами.

Мы полагаем, что валентно-оптическая схема (гл. 8) может быть с успехом применена для интерпретации данных по магнитному двойному лучепреломлению. С этой целью в рассмотрении должна быть введена аддитивность тензора оптической поляризуемости и тензора диамагнитной восприимчивости. Наличие аддитивности для последней величины отчетливо демонстрируется свойствами ароматических веществ. С тем большим основанием эта схема может применяться в случае веществ заведомо аддитивных по своим свойствам.

В настоящее время рано еще говорить о применении валентно-оптической схемы к явлению Коттон — Мутона, главным образом по причине недостаточности экспериментальных данных.

В последние годы магнитное двойное лучепреломление эффективно применяется для изучения строения и свойств высокомолекулярных веществ. В частности, В. Н. Цветковым и Э. В. Фрисман¹ с помощью этого метода был изучен процесс полимеризации полистирола в растворе. В этой работе было показано, что магнитное двойное лучепреломление стирола падает по мере полимеризации.

¹ В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман. Acta Physicochimica USSR 19, 323 (1944);

В. Н. Цветков. Вестник ЛГУ, № 1 (1947), стр. 60.

Глубина полимеризации может быть, с другой стороны, оценена по изменению плотности

$$s = \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_{\max}}$$

где $\Delta\rho$ — наблюдаемая разность плотностей раствора и мономера, $\Delta\rho_{\max}$ — разность плотностей полимера и мономера.

Полистирол — полимер, содержащий бензольные кольца (рис. 134).

Бензольные кольца обладают, как мы видели, большой оптической и магнитной анизотропией. Считая, что весь наблюдаемый эффект связан именно с бензольными кольцами и пользуясь известными значениями $\gamma_1 - \gamma_2$ и $a_1 - a_2$ бензола, мы получаем возможность

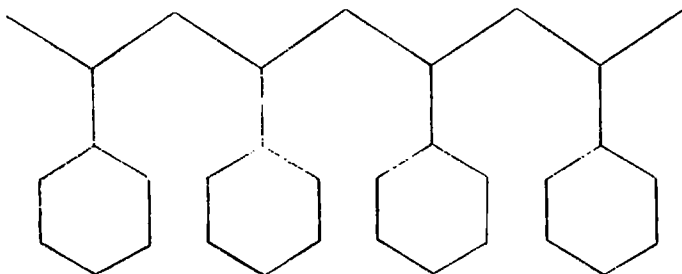


Рис. 134. Полистирол.

судить по измеренной величине двойного лучепреломления Δn о форме молекулы полистирола. В самом деле, если считать, что молекула полистирола в растворе вытянута (Штаудингер), то анизотропии всех бензольных колец должны суммироваться, так как по стерическим причинам они должны расположиться параллельно друг другу. Следовательно, в этом случае отношение магнитного двойного лучепреломления в частично заполимеризованном образце Δn к магнитному двойному лучепреломлению чистого мономера Δn_1 должно быть прямо пропорционально степени полимеризации Z (число мономеров в полимерной цепочке) и глубине полимеризации s (доля заполимеризовавшегося вещества). Имеем

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_1} \approx sZ.$$

Напротив, если молекула имеет форму клубка (Кун), то ее анизотропия должна равняться нулю и, значит, отношение $\Delta n : \Delta n_1$ будет определяться только глубиной полимеризации, но не ее степенью:

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_1} \approx 1 - s.$$

Приведем данные, полученные Цветковым и Фрисман (табл. 94).

ТАБЛИЦА 94

 $H = 19\,500$ эрстед

Время полимеризации в часах	$\Delta n \cdot 10^3$	ρ_{15°	τ_2	$s = \frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_{\max}}$	Z	$\frac{\Delta n}{\Delta n_1}$ для палочки	$\frac{\Delta n}{\Delta n_1}$ для клубка	$\frac{\Delta n}{\Delta n_1}$ наблюд.
0	1,75	0,916	(1)	0	1	1	1	(1)
2	1,74	0,926	8,7	0,07	160	12	0,93	1,00
5	1,79	0,945	17	0,20	89	17	0,80	1,02
8	1,71	0,957	106,6	0,29	100	30	0,71	0,98
41	1,57							0,89
53	1,38							0,79

Эти данные показывают, что во всяком случае модель клубка находится несравненно ближе к действительности, чем модель линейная (ср. стр. 284). Отклонение от теоретического хода $\frac{\Delta n}{\Delta n_1}$ для клубка авторы объясняют наличием известной свободы независимой ориентации бензольных колец полистирола в магнитном поле, благодаря чему клубок обладает определенной анизотропией оптической поляризуемости и диамагнитной восприимчивости.

§ 61. Магнитооптические свойства жидких кристаллов и коллоидов

Магнитное двойное лучепреломление ряда жидких кристаллов также изучалось В. Н. Цветковым.¹ Были исследованы следующие вещества: п-азоксианизол, п-азоксифенетол, анизал-п-аминоазобензол и этиловый эфир азоксибензойной кислоты (ср. табл. 56). Первые три вещества принадлежат к так называемому нематическому типу анизотропных жидкостей, характеризующемуся большой подвижностью молекул параллельных друг другу и, следовательно, малой вязкостью. Последнее вещество принадлежит к смектическому типу жидких кристаллов: его молекулы параллельны друг другу и, кроме того, их концы располагаются в одной плоскости, что приводит к образованию в веществе слонстой пространственной решетки, обнаруживаемой методами рентгеноструктурного анализа. Вязкость смектических жидких кристаллов значительно выше, чем нематических. Несмотря на высокую температуру, при которой проводились опыты (температуры плавления указанных веществ лежат выше 100°С), оказалось, что в изотропной фазе все они обнаруживают весьма большое магнитное двойное лучепреломление. Зависимость от напряженности поля H , как обычно, квадратичная. Температуриная

¹ В. Н. Цветков. ЖЭТФ 14, 35 (1944).

зависимость у веществ нематического типа очень резкая — Δn сильно возрастает с уменьшением $T - T_0$, где T_0 — температура плавления жидкого кристалла — превращения анизотропной жидкой фазы в изотропную. Цветков интерпретировал полученные данные на основе теории Я. И. Френкеля,¹ согласно которой в веществе вблизи термодинамических точек перелома имеют место временные и местные фазовые переходы в противоположные стороны — так называемые гетерофазные флуктуации. С этой точки зрения можно предположить, что в изотропной фазе жидких кристаллов имеет место образование роев — зародышей анизотропно-жидкой фазы.² Процесс плавления сводится к исчезновению в жидкости дальнего порядка во взаимной ориентации молекулярных осей. Выше точки плавления сохраняется ближний порядок. Параллельно ориентированные соседние молекулы представляют собою рои, которые постепенно „плавятся“ с дальнейшим ростом температуры. Такие рои ориентируются в магнитном поле, как целое. Очевидно, что их анизотропия должна значительно превышать анизотропию отдельной молекулы Δa и $\Delta \chi$, а именно

$$(\Delta a)_{\text{рой}} = NS (\Delta a)_{\text{молекула}}$$

и аналогичное соотношение для анизотропии диамагнитной восприимчивости. Здесь N — число молекул в рои и S — степень упорядоченности рои. Теория дает

$$N = N^* + \frac{1}{e^x - 1},$$

где $x \approx \lambda \frac{T - T_0}{kT^2}$, λ — теплота фазового перехода и N^* — наименьшее число молекул в рои, которое имеет место при $T \gg T_0$. При малых $T - T_0$ имеем, следовательно,

$$N \approx N^* + \frac{kT^2}{\lambda(T - T_0)}.$$

Величина магнитного двойного лучепреломления пропорциональна Δa и $\Delta \chi$ рои и их числу в единице объема. Имеем

$$\Delta n \sim \frac{1}{kT} \Delta a \Delta \chi \frac{1}{N} N^2 S^2.$$

Диамагнитная анизотропия веществ, содержащих бензолынные кольца, к которым относятся и рассматриваемые, как мы видели, приблизительно пропорциональна числу бензолынных колец (см. также работу Цветкова и Сосновского).³ Величина Δa может быть определена из двойного лучепреломления в твердом кристалле. Тем самым, по ходу

¹ Я. И. Френкель. ЖЭТФ 9, 952 (1944); Кинетическая теория жидкостей, гл. VII.

² В. Н. Цветков. Acta Physicochimica USSR 16, 132 (1942).

³ В. Цветков и А. Сосновский. ЖЭТФ 13, 353 (1943).

кривых $\Delta n(T)$ можно оценить величины N^* и S . Величина λ для азоксианизола равна 460 кал/моль. Изложенные соображения действительно позволяют объяснить наблюдаемый ход $\Delta n(T)$ и определить число молекул в рое, быстро растущее с приближением к температуре перехода. Приводим табл. 95.

ТАБЛИЦА 95

$\Delta T = T - T_0$	$N = N^* + \frac{1}{ca - 1}$	$\Delta n \cdot 10^3$ опыт	$\Delta n \cdot 10^3$ теория
50	25	—	50
40	43	12	13
33	47	13,6	14
25	54	15,3	16,3
15	74	25,3	22,2
10	98	33	29,5
6	149	45	44,2
5	171	52,5	51,5
4	208	61	62,5
2	391	105	117,5

Таким образом, магнитное двойное лучепреломление обнаруживает в исследованных веществах наличие молекулярных роев, содержащих небольшое число молекул. В соответствии с этим выводом находится отсутствие аномалий в рассеянии света в изотропной фазе жидких кристаллов.¹ Исследование динамооптических явлений в этих веществах также подтверждает сделанные выводы.² Исключая величину оптической анизотропии Δa из выражений для Δn в потоке и в магнитном поле, можно прийти к выражению

$$\frac{(\Delta n/g \eta)_q}{(\Delta n_i/H^2)_H} \sim \frac{1}{S \Delta \gamma} \frac{A^2 - B^2}{\gamma A^2 + \beta B^2},$$

где A и B — продольный и поперечный размер роа, γ и β — постоянные, зависящие только от отношения $\frac{A}{B}$. Это выражение остается постоянным в достаточно широком интервале температур, что доказывает постоянство отношения фактора формы $\frac{B}{A}$ и степени упорядоченности роа S . Опытные данные по азоксианизолу приводят

¹ В. Н. Цветков. ЖЭТФ 8, 555 (1938).

² В. Н. Цветков. ЖЭТФ 14, 36 (1944).

к значению $\frac{B}{A} = 1,02$. Таким образом, для объяснения динамооптического эффекта в изотропно жидком азоксанизоле достаточно предположить в нем наличие роев, продольные размеры которых лишь на 2% превышают поперечные. Цветков предполагает, что это небольшое отклонение формы роя от сферической объясняется растяжением роя в потоке.

В. Н. Цветковым было обнаружено своеобразное явление, которое можно, с известным правом, рассматривать, как магнитооптическое, так как эксперимент осуществляется с помощью оптических измерений. Явление Цветкова есть увлечение анизотропной жидкости (жидкого кристалла) вращающимся магнитным полем.¹ Появление вращающего момента в этих условиях является следствием разности фаз, имеющейся между направлением поля и направлением вектора намагничивания, вызываемого полем. Эта разность фаз определяется действием сил внутреннего трения и характеризует релаксационные явления. Цветков рассматривает анизотропную жидкость, как состоящую из независимо ориентирующихся молекулярных роев, причем рой трактуется, как твердое тело, а окружающая его жидкость (состоящая из таких же роев) считается покоящейся.² Допустим, что магнитное поле напряженности H вращается с угловой частотой ω . Угол между направлением поля и осью ориентации в момент t составит (см. рис. 135)

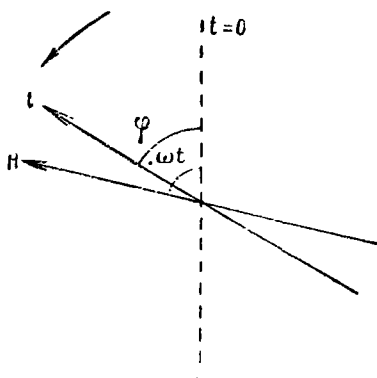


Рис. 135. К теории явления Цветкова.

$\theta = \omega t - \varphi$.

При этом поле стремится повернуть частицы в направлении вращения, т. е. создается пара сил, момент которой для диамагнитных веществ, обладающих аксально-симметричным тензором χ , равен

$$M = \frac{1}{2} V H^2 (\chi_1 - \chi_2) \sin 2\theta, \quad (10,93)$$

где V — объем частицы. Этот момент уравновешивается моментом силы трения, равным

$$C\eta \frac{d\varphi}{dt},$$

¹ В. Н. Цветков. Acta Physicochimica USSR 10, 555 (1939); 11, 537 (1939).

² Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, стр. 291.

где η — вязкость, а C — коэффициент, зависящий от размера и формы частицы. Следовательно, имеем

$$C_1 \frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{2} V H^2 (\chi_1 - \chi_2) \sin 2(\omega t - \varphi). \quad (10,94)$$

Считая $\omega = \text{const}$, мы получим уравнение движения

$$\frac{d\theta}{dt} + a \sin 2\theta - \omega = 0, \quad (10,95)$$

так как

$$\frac{d\varphi}{dt} = \omega - \frac{d\theta}{dt}.$$

Здесь

$$a = \frac{V H^2 (\chi_1 - \chi_2)}{2\eta C}.$$

Интегрируя (10,95), находим решения, соответствующие стационарному состоянию системы с вращающимся полем.

При $\omega^2 < a^2$

$$\eta C = \frac{1}{2} V H^2 (\chi_1 - \chi_2) \sin 2\theta. \quad (10,96)$$

Очевидно, что стационарное состояние в этих условиях возможно лишь при $2\theta < \frac{\pi}{2}$ (если $|\chi_2| > |\chi_1|$).

При $\omega = a \quad \theta = \frac{\pi}{4}.$

При $\omega^2 > a^2$ (считая, что в момент $t = 0, \theta = \frac{\pi}{4}$), имеем решение

$$\sqrt{\frac{\omega + a}{\omega - a}} \operatorname{tg}\left(\theta - \frac{\pi}{4}\right) = \operatorname{tg} \sqrt{\omega^2 - a^2} \cdot t. \quad (10,96a)$$

В этом случае стационарный режим невозможен, разность фаз возрастает неограниченно с течением времени при постоянном значении ω .

Таким образом, при условии $\omega < a$ определение вращающего момента дает возможность измерить анизотропию диамангнитной восприимчивости жидкого кристалла.¹ Сходные явления были обнаружены и во вращающемся электрическом поле.² Упомянем также о методе измерения $\Delta\chi$ жидких кристаллов, сводящемся к исследованию одновременного действия магнитного и электрического поля.³

¹ В. Н. Цветков, цит. выше; В. И. Цветков и А. Сосновский. ЖЭТФ 13, 353 (1913).

² В. Н. Цветков. Изв. АН, сер. физич. 5, № 1, 57 (1911).

³ В. Н. Цветков. Asia Physicochimica 6, 865 (1937).

В недавней работе В. Цветков и М. Сосинский применили вращающееся магнитное поле для детального исследования коллоидных систем.¹ Обнаруженное ими явление сдвига фаз между направлением вращающегося поля и вектором поляризации среды позволяет непосредственно решить вопрос о характере магнетизма коллоидных частиц. Двойное лучепреломление или дихроизм в постоянном магнитном поле и определение сдвига фаз в поле вращающегося дает возможность определить коэффициенты вращательного трения коллоидных частиц и тем самым их объем и форму.

Коллоидные растворы ферромагнитных веществ (Fe , Fe_3O_4) обнаруживают весьма значительное двойное лучепреломление в магнитном поле при прохождении света перпендикулярно силовым линиям поля. Это явление было впервые открыто Керром и Майорана. Так же, как и в случае электрооптических явлений, величины Δn в коллоидах и жидких кристаллах превосходят Δn для молекулярных жидкостей в 10^6 — 10^7 раз. Примечательно, что большое магнитное двойное лучепреломление наблюдается и для диамагнитных коллоидов — для бентонита, бензопурпурина и др. Здесь вновь приходится сталкиваться с явлением дитридаллизма и дихроизма. Теория этих явлений коллоидной магнитооптики разработана недостаточно, но, видимо, должна строиться на тех же предпосылках, как и теория соответствующих электрооптических явлений (ср. § 45).

¹ В. Цветков и М. Сосинский. Коллоидный журнал, **11**, 197 (1949).

ЕСТЕСТВЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

§ 62. Сущность явления и его классическая теория

Естественная оптическая активность — одно из интереснейших физических явлений. Оно было впервые обнаружено в 1811 г. Араго. Явление заключается в способности некоторых сред вращать плоскость поляризации линейно-поляризованного света, проходящего через них. Среда может быть либо кристаллической (кварц), либо жидкой или газообразной. В первом случае оптическая активность может теряться при плавлении или растворении кристалла и, тем самым, оказывается присущей именно кристаллу. В других случаях оптическая активность оказывается свойством молекул.

Первое, феноменологическое, объяснение оптической активности было дано Френелем, показавшим, что это явление сводится к круговому двойному лучепреломлению. В оптически-активной среде свет, поляризованный по кругу вправо и влево, распространяется с различной скоростью. Как мы видели (ср. стр. 581), наличие разности показателей преломления для правой и левой волны, поляризованной по кругу, действительно приводит к повороту плоскости поляризации, пропорциональному толщине слоя среды, обладающей круговым двойным лучепреломлением.

Оптическая активность обладает резко выраженной дисперсией. Ее легко демонстрировать при помощи следующего красивого опыта (Умов). Представим себе луч линейно-поляризованного света, проходящий через столб оптически-активного вещества, например водного раствора сахара. Так как рассеяние света наблюдаемо лишь при определенных ориентациях поворачивающегося электрического вектора и среда

обладает дисперсией оптической активности, столб жидкости, при его наблюдении сбоку, представится заполненным цветными спиралями.

Оптическая активность замечательна во многих отношениях. Это явление более чувствительно к изменениям структуры молекулы, к межмолекулярному взаимодействию, к влиянию температуры и давления, к влиянию растворителя и т. д., чем любое иное оптическое явление. Изучение оптической активности сыграло исключительно важную роль не только в физике, но и в химии и в биологии. Создание стереохимии основано на открытии оптической изомерии — молекул, тождественных во всех отношениях, за исключением того, что одна из них вращает плоскость поляризации влево, а другая на тот же угол вправо. Биологическое значение явления связано с тем замечательным фактом, что вещества, вращающие плоскость поляризации — чистые оптические изомеры, встречающиеся в природе только в живых организмах. В любом месторождении кристаллического кварца имеется, в среднем, одинаковое число правых и левых кристаллов, ибо их возникновение термодинамически равновероятно. Важнейшие факты, сюда относящиеся, это — впервые открытая Пастером способность ряда микроорганизмов питаться только определенным оптическим изомером того или иного вещества и существенные отличия в биологической активности правых и левых изомеров биохимически важных веществ.¹

Исключительная чувствительность оптической активности связана с сущностью этого явления. Как мы увидим, наличие оптической активности определяется разностью фаз световой волны в разных точках молекулы или кристалла: в этом смысле оптически-активная молекула содержит, по меткому выражению П. В. Обреимова, „внутримолекулярный интерферометр“.

Указанная разность фаз является необходимым, но недостаточным для возникновения оптической активности условием. Необходима также, как мы увидим, определенная асимметрия системы и взаимодействие отдельных ее частей.

¹ О биологическом значении асимметрии молекул, находящей свое выражение в оптической активности, см. монографию Г. Ф. Гауза, Асимметрия протоплазмы. Изд. АН СССР (1939).

Во всем предшествующем изложении мы рассматривали молекулы, как системы, состоящие из положительных и отрицательных частиц, но бесконечно малые по сравнению с длиной волны света, взаимодействие с которым мы изучали в процессах преломления, рассеяния и т. д. Иными словами, мы не учитывали различия в фазах световой волны в различных точках молекулы, т. е. ограничивались нулевым приближением в разложении волновой функции по степеням фазы. В самом деле, имеем

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \left\{ 1 - i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots \right\} = \\ &= \vec{E}_0 e^{i\omega t} \left\{ 1 - 2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s} - 2\pi^2 \frac{(\vec{r} \cdot \vec{s})^2}{\lambda^2} + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (11.1)$$

Здесь \vec{s} — единичный вектор волновой нормали.

Пренебрежение величинами порядка r/λ и означает пренебрежение различием фаз световой волны. Это приближение, как мы видели, совершенно достаточно для построения теории преломления и рассеяния света в молекулярно-дисперсных средах, теории ряла электро- и магнитооптических явлений. Однако мы уже встречались и с такими случаями, в которых подобное приближение недостаточно, по причине относительно больших размеров частиц. Сюда относится рассеяние света коллоидными растворами: в теории Ми применяются и последующие приближения (ср. стр. 268). Для истолкования явления естественной оптической активности также оказывается совершенно необходимым учесть следующее приближение — на этот раз для случая молекул или кристаллов. Здесь члены следующего приближения относительно весьма малы — отношение $\frac{r}{\lambda}$ имеет порядок величины 10^{-3} , но именно этими малыми факторами целиком объясняется явление. Это очевидно уже из качественных соображений. Мы знаем, что оптической активностью обладают только асимметричные молекулы, лишённые плоскости и центра симметрии. Следовательно, относительно пространственное расположение атомов является здесь весьма существенным. Величины, характеризующее это различное относительное расположение, входят лишь в последующие приближения волновой функции.

Классическая электронная теория оптической активности была впервые предложена М. Борном¹ и Озееном.² Мы дадим вывод Борна в несколько измененной форме.³

Представим себе молекулу, как систему дискретных точечных зарядов e_k с определенными положениями равновесия в пространстве \vec{r}_k . Под действием электромагнитного поля световой волны заряды могут смещаться из положения равновесия. Обозначим эти смещения посредством \vec{u}_k . При смещениях возникает электрический дипольный момент

$$\vec{p} = \sum_k e_k \vec{u}_k. \quad (11,2)$$

Предположим, что смещение каждой частицы линейно зависит от составляющих \vec{K}_k сил, действующих на все частицы молекулы. Иными словами, считаем, что электроны и ядра в молекуле связаны силами взаимодействия значительно большими, чем сила внешнего поля световой волны. О характере этих сил мы пока говорить не будем. Имеем

$$u_{k\sigma} = \sum_l \sum_{\tau} A_{\sigma\tau}^{kl} K_{l\tau}. \quad (11,3)$$

Здесь k, l — нумерация частиц, $\sigma, \tau = \xi, \eta, \zeta$. Коэффициенты $A_{\sigma\tau}^{kl}$ для консервативной системы должны быть симметричны относительно пар индексов σ, k и τ, l :

$$A_{\sigma\tau}^{kl} = A_{\tau\sigma}^{lk}. \quad (11,4)$$

Силы \vec{K}_k представляют действие электрического поля световой волны. Имеем, учитывая второй член разложения в ряд (11,1),

$$\vec{K}_k = e_k \vec{E}^\circ e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r}_k \cdot \vec{s}} \cong e_k \vec{E} \left(1 - \frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r}_k \cdot \vec{s} \right) \quad (11,5)$$

или

$$K_{l\tau} = e_l E_\tau^\circ + e_l (\text{grad } E_\tau \cdot \vec{r}_l). \quad (11,5a)$$

¹ М. Борн. Phys. Zs. 16, 251, 437 (1915); Ann. d. Phys. 55, 177 (1917).

² С. Озеен. Ann. der Phys. 48, 1 (1915).

³ М. Борн. Оптика, стр. 544.

М. В. Волькенштейн. ЖЭТФ 20, 342 (1950).

Фактор $e^{i\omega t}$ включен нами в E° . Следовательно,

$$u_{k\sigma} = \sum_l e_l \sum_\tau A_{\sigma\tau}^{kl} E_\tau^\circ + \sum_l e_l \sum_\tau A_{\sigma\tau}^{kl} (\text{grad } E_\tau, \vec{r}_l) \quad (11,6)$$

и

$$p_\sigma = \sum_{k,l} e_k e_l \sum_\tau A_{\sigma\tau}^{kl} E_\tau^\circ + \sum_{k,l} \sum_\tau e_k e_l A_{\sigma\tau}^{kl} (\text{grad } E_\tau, \vec{r}_l). \quad (11,7)$$

Выражение

$$\sum_{k,l} e_k e_l A_{\sigma\tau}^{kl} = a_{\sigma\tau} \quad (11,8)$$

играет роль обычной оптической поляризуемости. Рассмотрим второй член (11,7). Имеем

$$\begin{aligned} \sum_{k,l} \sum_\tau e_k e_l A_{\sigma\tau}^{kl} (\text{grad } E_\tau, \vec{r}_l) &= -\frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{k,l} \sum_\tau e_k e_l A_{\sigma\tau}^{kl} E_\tau^\circ (\vec{r}_l \vec{s}) = \\ &= -\frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{k,l} \sum_{\tau,\rho} A_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l E_\tau^\circ r_{l\rho} s_\rho. \end{aligned} \quad (11,9)$$

Разложим тензор $A_{\sigma\tau}^{kl}$ на симметричную и антисимметричную части:

$$\left. \begin{aligned} s_{\sigma\tau}^{kl} &= \frac{1}{2} (A_{\sigma\tau}^{kl} + A_{\tau\sigma}^{kl}) = s_{\tau\sigma}^{kl} \\ a_{\sigma\tau}^{kl} &= \frac{1}{2} (A_{\sigma\tau}^{kl} - A_{\tau\sigma}^{kl}) = -a_{\tau\sigma}^{kl} \end{aligned} \right\} \quad (11,10)$$

Величины (11,8) зависят только от симметричной части $A_{\sigma\tau}^{kl}$. В самом деле, имеем, согласно (11,4),

$$a_{\sigma\tau} = \sum_{k,l} A_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l = \sum_{l,k} A_{\tau\sigma}^{lk} e_l e_k = \sum_{l,k} A_{\tau\sigma}^{lk} e_k e_l = a_{\tau\sigma}.$$

Условие (11,4) эквивалентно условию симметричности тензора поляризуемости.

Величины (11,9) могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} -\frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{k,l} \sum_{\tau,\rho} A_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l E_\tau r_{l\rho} s_\rho &= -\frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{\tau,\rho} E_\tau s_\rho \sum_{k,l} A_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l r_{l\rho} = \\ &= -\frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{\tau,\rho} E_\tau s_\rho \left\{ \sum_{k,l} s_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l r_{l\rho} + \sum_{k,l} a_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l r_{l\rho} \right\}. \end{aligned} \quad (11,11)$$

Члены, определяемые асимметричной частью, не зависят от положения начала координат. В самом деле

$$\sum_{k,l} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{kl} r_{lp} = \sum_{k,l} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{lk} r_{kp} = \sum_{k,l} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{kl} r_{kp} = - \sum_{k,l} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{kl} r_{kp}.$$

Следовательно,

$$\sum_{k,l} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{kl} (r_{kp} - r_{lp}) = 2 \sum_{k,l} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{kl} r_{kp} = -2 \sum_{k,l} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{kl} r_{lp}$$

и

$$\sum_{k,l} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{kl} r_{lp} = -\frac{1}{2} \sum_{k,l} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{kl} (r_{kp} - r_{lp}), \quad (11,12)$$

чем и доказывается сказанное. Напротив, величины $\sum_{k,l} s_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l r_{lp}$ существенным образом зависят от выбора начала координат и могут быть обращены в нуль при соответствующем выборе этого начала. Следовательно,

$$-\frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{k,l} \sum_{\tau,\rho} A_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l E_{\tau} r_{lp} s_{\rho} = \frac{2\pi i}{\lambda} \frac{1}{2} \sum_{k,l} \sum_{\tau,\rho} e_k e_l a_{\sigma\tau}^{kl} (r_{kp} - r_{lp}) E_{\tau} s_{\rho}.$$

Обозначим

$$\frac{2\pi i}{\lambda} \sum_{k,l} a_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l (r_{kp} - r_{lp}) = a_{\sigma\tau, \rho}. \quad (11,13)$$

Выражение (11,7) переписется в виде

$$p_{\sigma} = \sum_{\tau} \left\{ a_{\sigma\tau} E_{\tau}^{\circ} + \frac{1}{2} \sum_{\rho} a_{\sigma\tau, \rho} s_{\rho} E_{\tau}^{\circ} \right\} = \sum_{\tau} A_{\sigma\tau} E_{\tau}^{\circ}. \quad (11,14)$$

Тензор третьего ранга $a_{\sigma\tau, \rho}$ — мнимый и антисимметричный относительно первых двух индексов. Тензор

$$A_{\sigma\tau} = a_{\sigma\tau} + \frac{1}{2} \sum_{\rho} a_{\sigma\tau, \rho} s_{\rho} \quad (11,15)$$

обладает необходимым свойством эрмитовости. Очевидно, что если бы мы сохранили симметричную часть (11,11), мы нарушили бы условие эрмитовости и, следовательно, закон сохранения энергии.

Учитывая, что антисимметричный тензор второго ранга эквивалентен аксиальному вектору

$$a_{\xi\eta}^{kl} = \frac{1}{2} (A_{\xi\eta}^{kl} - A_{\eta\xi}^{kl}) = -a_{\eta\xi}^{kl} = -b_{\xi}^{kl}, \quad (11,16)$$

мы можем представить составляющие тензора $a_{\sigma\tau, \rho}$, как произведения аксиального вектора на полярный вектор, т. е. как несимметричный, в общем случае, тензор второго ранга:

$$\left. \begin{aligned} a_{\xi\eta, \tau} &= -a_{\eta\xi, \tau} = -ig_{\tau\xi} \\ a_{\xi\eta, \xi} &= -a_{\eta\xi, \xi} = -ig_{\tau\xi} \\ a_{\xi\eta, \eta} &= -a_{\eta\xi, \eta} = -ig_{\tau\eta} \\ a_{\eta\xi, \xi} &= -a_{\xi\eta, \xi} = -ig_{\xi\xi} & a_{\xi\xi, \eta} &= -a_{\xi\xi, \eta} = -ig_{\eta\eta} \\ a_{\eta\xi, \eta} &= -a_{\xi\eta, \eta} = -ig_{\xi\eta} & a_{\tau\xi, \tau} &= -a_{\xi\tau, \tau} = -ig_{\eta\xi} \\ a_{\eta\xi, \tau} &= -a_{\xi\eta, \tau} = -ig_{\xi\tau} & a_{\tau\xi, \xi} &= -a_{\xi\tau, \xi} = -ig_{\tau\xi} \end{aligned} \right\} (11,17)$$

Тензор $g_{\sigma\tau}$ — вещественный, несимметричный тензор гирации Борна. С его помощью мы можем представить (11,14) в виде

$$p_{\xi} = \sum_{\tau} a_{\xi\tau} E_{\tau}^{\circ} + \frac{i}{2} \left\{ E_{\xi}^{\circ} (g_{\eta\xi} s_{\xi} + g_{\eta\eta} s_{\eta} + g_{\eta\tau} s_{\tau}) - E_{\eta}^{\circ} (g_{\tau\xi} s_{\xi} + g_{\tau\eta} s_{\eta} + g_{\tau\tau} s_{\tau}) \right\} = \sum_{\tau} a_{\xi\tau} E_{\tau}^{\circ} + \frac{i}{2} [\vec{d} \vec{E}^{\circ}]_{\xi}, \quad (11,18)$$

где вектор \vec{d} имеет составляющие

$$d_{\sigma} = \sum_{\tau} g_{\sigma\tau} s_{\tau},$$

и вообще

$$p_{\sigma} = \sum_{\tau} a_{\sigma\tau} E_{\tau}^{\circ} + \frac{i}{2} [\vec{d} \vec{E}^{\circ}]_{\sigma}. \quad (11,18a)$$

Ниже мы покажем, что среда, характеризующаяся такого рода зависимостью поляризации от напряженности поля, обладает способностью вращать плоскость поляризации света.

Укажем, что у Борна дополнительный член в (11,18a) принят вдвое большим вследствие ошибочного построения

вывода.¹ Однако более существенным недостатком первоначальной теории Борна являлся неучет магнитного момента, возбуждаемого в асимметричной молекуле электрическим полем световой волны. Как показали В. Р. Бурсиан и А. В. Тиморева,² этот фактор вносит в величину оптической активности такую же долю, как и (11,18а).

Магнитный момент электронной системы, находящейся под действием внешнего электрического поля, равен

$$\vec{m} = \frac{1}{2c} \sum_k e_k [\vec{r}_k \dot{r}_k]. \quad (11,19)$$

Считая частицы в положении равновесия неподвижными, мы можем написать

$$\vec{m} = \frac{1}{2c} \sum_k e_k [\vec{r}_k \dot{u}_k] + \frac{1}{2c} \sum_k e_k [\dot{u}_k u_k]. \quad (11,19a)$$

¹ Борн, Оптика, стр. 546.

М. Лорн проводит расчет следующим образом: выражение (11,3) записывается им в форме

$$u_{k\sigma}^{(e)} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r}_k \cdot \vec{s}} = \sum_l \sum_{\tau} A_{\sigma\tau}^{kl} K_{\tau}^{(e)} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r}_l \cdot \vec{s}} \quad (11,3a)$$

и дипольный момент молекулы в виде

$$p_{\sigma} = \sum_k e_k u_{k\sigma}^{(e)} = \sum_{k,l} \sum_{\tau} A_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l E_{\tau}^{(e)} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{r}_k - \vec{r}_l) \cdot \vec{s}}. \quad (11,7a)$$

После разложения в ряд и ограничения первыми двумя членами Борн приходит, вместо (11,14), к выражению

$$p_{\sigma} = \sum_{\tau} \left\{ a_{\sigma\tau} E_{\tau}^{(e)} + \sum_{\rho} a_{\sigma\tau, \rho} s_{\rho} E_{\tau}^{(e)} \right\}. \quad (11,14a)$$

Ошибочным является исходное соотношение (11,3а), ибо нельзя приписать смещению k -той частицы, создаваемому не только непосредственным действием световой волны, но и смещениями всех остальных частиц, фазу световой волны в точке \vec{r}_k .

² В. Бурсиан и А. Тиморева. Zs. Phys. 38, 475 (1926).

Второй член (11,19а) второго порядка малости по сравнению с первым и мы можем им пренебречь. Имеем

$$\begin{aligned}
 m_{\xi} &= \frac{1}{2c} \sum_k e_k [\vec{r}_k \vec{u}_k]_{\xi} = \frac{1}{2c} \sum_k e_k \left\{ r_{k\eta} \sum_{\tau} A_{\zeta\tau}^{kl} \vec{K}_{k\tau} - \right. \\
 &\quad \left. - r_{k\zeta} \sum_{\tau} A_{\eta\tau}^{kl} \vec{K}_{k\tau} \right\} = \frac{i\omega}{2c} \left\{ \sum_k e_k e_l \sum_{\tau} [r_{k\eta} A_{\zeta\tau}^{kl} E_{\tau}^{\circ} - \right. \\
 &\quad \left. - r_{k\zeta} A_{\eta\tau}^{kl} E_{\tau}^{\circ}] \right\} = \frac{2\pi i}{\lambda n} \frac{1}{2} \sum_{k, l} e_k e_l \left\{ E_{\xi}^{\circ} (r_{k\eta} A_{\zeta\xi}^{kl} - r_{k\zeta} A_{\eta\xi}^{kl}) + \right. \\
 &\quad \left. + E_{\eta}^{\circ} (r_{k\eta} A_{\zeta\eta}^{kl} - r_{k\zeta} A_{\eta\eta}^{kl}) + E_{\zeta}^{\circ} (r_{k\eta} A_{\zeta\zeta}^{kl} - r_{k\zeta} A_{\eta\zeta}^{kl}) \right\}. \quad (11,20)
 \end{aligned}$$

Совершенно так же, как и выше, мы можем произвести замену тензора $A_{\sigma\tau}^{kl}$ его антисимметричной частью и, согласно (11,12), получим

$$\begin{aligned}
 m_{\xi} &= \frac{2\pi i}{\lambda n} \frac{1}{4} \sum_{k, l} e_k e_l \{ [a_{\zeta\xi}^{kl} (r_{k\eta} - r_{l\eta}) - a_{\eta\xi}^{kl} (r_{k\zeta} - r_{l\zeta})] E_{\xi} + \\
 &\quad + a_{\zeta\eta}^{kl} (r_{k\eta} - r_{l\eta}) E_{\eta} - a_{\eta\zeta}^{kl} (r_{k\zeta} - r_{l\zeta}) E_{\zeta} \}. \quad (11,21)
 \end{aligned}$$

Составляющие $A_{\sigma\tau}^{kl}$ с $\sigma = \tau$ естественно исчезают в антисимметричной части. Согласно (11,17), имеем

$$\begin{aligned}
 m_{\xi} &= -\frac{i}{4n} \{ (g_{\eta\eta} + g_{\zeta\zeta}) E_{\xi} - g_{\xi\eta} E_{\eta} - g_{\xi\zeta} E_{\zeta} \} = \\
 &= -\frac{i}{4n} \left\{ 3g E_{\xi} - \sum_{\tau} g_{\xi\tau} E_{\tau} \right\}. \quad (11,22)
 \end{aligned}$$

Здесь g — среднее значение тензора гирации

$$g = \frac{1}{3} (g_{\xi\xi} + g_{\eta\eta} + g_{\zeta\zeta}). \quad (11,23)$$

М. Борн и в этом случае принимает удвоенное значение m , исходя из незакономерной замены статической системы усредненной по времени. ¹

¹ М. Борн пишет вместо (11,19а)

$$\vec{m} = \frac{1}{2c} \sum_{k, l} e_k \{ \overline{[\vec{r}_k \vec{u}_k]} + \overline{[\vec{u}_k \vec{r}_k]} \}, \quad (11,196)$$

где черточки означают усреднение по движениям электронов в моле-

Переходя к системе координат, закрепленной в пространстве, мы должны усреднить составляющие тензора g_{xy} по всем ориентациям молекул. В изотропной среде усреднение любого тензора второго ранга дает

$$\left. \begin{aligned} \overline{g_{xx}} = \overline{g_{yy}} = \overline{g_{zz}} = g \\ \overline{g_{yz}} = \overline{g_{zx}} = \overline{g_{xy}} = \overline{g_{zy}} = \overline{g_{xz}} = \overline{g_{yx}} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (11,24)$$

И выражения (11,18а) и (11,22) принимают вид

$$\left. \begin{aligned} \vec{p} &= a\vec{E}' + \frac{1}{2} ig [s\vec{E}'] \\ \vec{m} &= -\frac{i}{2n} g\vec{E}'. \end{aligned} \right\} \quad (11,25)$$

В общем случае \vec{E}' , действующая сила поля, отлична от \vec{E} . Примем

$$\vec{E}' = \frac{\epsilon - 2}{3} \vec{E}. \quad (11,26)$$

Покажем, что наличие соотношений (11,25) (и каждого из них порознь) приводит к вращению плоскости поляризации.

Соотношения (11,25) могут быть переписаны на основании

$$-\vec{H} = n[\vec{E}s]$$

в виде

$$\left. \begin{aligned} \vec{p} &= a\vec{E}' + \frac{i}{2n} g\vec{H} = a\vec{E}' + \frac{1}{2n} \frac{g}{\omega} \dot{\vec{H}} \\ \vec{m} &= -\frac{1}{2n} \frac{g}{\omega} \dot{\vec{E}}', \end{aligned} \right\} \quad (11,25а)$$

куле. Временная средняя полной производной по времени равна нулю, следовательно,

$$\overline{[r_k \dot{u}_k]} + \overline{[r_k u_k]} = \frac{d}{dt} \overline{[r_k u_k]} = 0,$$

откуда

$$\vec{m} + \frac{1}{c} \sum_k e_k \overline{[r_k \dot{u}_k]}. \quad (11,19в)$$

В действительности это усреднение здесь незаконно. Ср. В. Бурсиан и А. Тиморева, цит. соч. и М. Волькенштейн, цит. соч.

где

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} N_1 \vec{p}. \quad (11,27)$$

Действующая сила магнитного поля, вследствие малости намагничивания, не отличается от \vec{H} . Подставив (11,27) в (11,25а), находим

$$\vec{p} = \frac{a}{1 - \frac{4\pi}{3} N_1 a} \vec{E} + \frac{i}{2n} \frac{g}{1 - \frac{4\pi}{3} N_1 a} \vec{H}$$

и так как

$$\frac{4\pi}{3} N_1 a = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2},$$

имеем

$$\left. \begin{aligned} \vec{p} &= a \vec{E} \frac{\epsilon + 2}{3} + \frac{i}{2n} g \vec{H} \frac{\epsilon + 2}{3} \\ \vec{m} &= -\frac{i}{2n} g \vec{E} \frac{\epsilon + 2}{3}, \end{aligned} \right\} \quad (11,25б)$$

что полностью совпадает с (11,25), при учете (11,26). Выведем теперь основные оптические уравнения. Имеем

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \vec{E} + 4\pi N_1 \vec{p} \\ \vec{B} &= \vec{H} + 4\pi \vec{M} = \vec{H} + 4\pi N_1 \vec{m}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} \vec{D} &= \left\{ 1 + \frac{4\pi}{3} N_1 a (\epsilon + 2) \right\} \vec{E} + \frac{i}{2n} g \frac{4\pi N_1}{3} \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{H} \\ \vec{B} &= \vec{H} - \frac{i}{2n} g \frac{4\pi N_1}{3} \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} \end{aligned} \right\} \quad (11,28)$$

или

$$\left. \begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon \vec{E} + \frac{i}{2n} \gamma \vec{H} \\ \vec{B} &= \vec{H} - \frac{i}{2n} \gamma \vec{E} \end{aligned} \right\}, \quad (11,28а)$$

где

$$\gamma = \frac{4\pi N_1}{3} (\epsilon + 2) g; \quad \epsilon = 1 + \frac{4\pi N_1}{3} (\epsilon + 2) a. \quad (11,29)$$

Примем, что вектор волновой нормали \vec{s} направлен вдоль оси z .
Имеем

$$\left. \begin{aligned} D_x &= \epsilon E_x + \frac{i\gamma}{2n} H_x & B_x &= H_x - \frac{i\gamma}{2n} E_x \\ D_y &= \epsilon E_y + \frac{i\gamma}{2n} H_y & B_y &= H_y - \frac{i\gamma}{2n} E_y \\ D_z &= \epsilon E_z + \frac{i\gamma}{2n} H_z & B_z &= H_z - \frac{i\gamma}{2n} E_z \end{aligned} \right\} (11,286)$$

и, так как

$$n[\vec{H}\vec{s}] = \vec{D}; \quad n[\vec{E}\vec{s}] = -\vec{B}, \quad (11,30)$$

т. е.

$$\left. \begin{aligned} nH_y &= D_x & -nE_y &= B_x \\ -nH_x &= D_y & nE_x &= B_y \\ 0 &= D_z & 0 &= B_z \end{aligned} \right\}. \quad (11,28B)$$

получаем уравнения

$$\left. \begin{aligned} nH_y &= \epsilon E_x + \frac{i\gamma}{2n} H_x & -nE_y &= H_x - \frac{i\gamma}{2n} E_x \\ -nH_x &= \epsilon E_y + \frac{i\gamma}{2n} H_y & nE_x &= H_y - \frac{i\gamma}{2n} E_y \end{aligned} \right\}. \quad (11,31)$$

$$E_z = H_z = 0.$$

Исключая из уравнений (11,31) H_x , H_y , получаем

$$\left. \begin{aligned} n^2 E_x + \frac{i\gamma}{2} E_y &= \epsilon E_x - \frac{i\gamma}{2} E_y - \frac{\gamma^2}{4n^2} E_x \\ n^2 E_y - \frac{i\gamma}{2} E_x &= \epsilon E_y + \frac{i\gamma}{2} E_x - \frac{\gamma^2}{4n^2} E_y \end{aligned} \right\} \quad (11,32)$$

и, пренебрегая членами второго порядка малости, содержащими γ^2 ,

$$\left. \begin{aligned} (\epsilon - n^2) E_x - i\gamma E_y &= 0 \\ i\gamma E_x + (\epsilon - n^2) E_y &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (11,32a)$$

Условие совместности этих двух уравнений имеет вид

$$\begin{vmatrix} \epsilon - n^2 & -i\gamma \\ i\gamma & \epsilon - n^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (11,33)$$

откуда

$$n^2 = \epsilon \pm \gamma. \quad (11,34)$$

Имеем два значения показателя преломления, приближенно равные

$$\left. \begin{aligned} n_+ &= n - \frac{\gamma}{2n} \\ n_- &= n + \frac{\gamma}{2n} \end{aligned} \right\}, \quad (11,34a)$$

где $n = \sqrt{\epsilon}$.

Первому решению соответствует форма колебания световой волны

$$\frac{E_y}{E_x} = -i \quad (11,35)$$

и второму решению

$$\frac{E_y}{E_x} = i. \quad (11,35a)$$

Различным значениям n соответствуют правая и левая волны, поляризованные по кругу. Следовательно, изложенная теория действительно приводит к круговому двойному лучепреломлению. Вращение плоскости поляризации на единицу длины пути выражается, как (ср. стр. 581)

$$\vartheta = \frac{\pi}{\lambda_0} (n_- - n_+) = \frac{\pi\gamma}{\lambda_0 n} = \frac{4\pi^2}{3} N_1 \frac{n^2 + 2}{n\lambda_0} g \text{ град/дм.} \quad (11,36)$$

М. Борн ошибочно приходит к вдвое большему значению.

Оптическая активность, согласно изложенному, не зависит в изотропной среде от направления распространения света. Ее принято выражать в градусах на дециметр пути. Однако чаще пользуются так называемой удельной вращающей способностью, равной ϑ , деленному на плотность активного вещества

$$[\vartheta] = \frac{\vartheta}{\rho} = \frac{4\pi^2 N_A n^2 + 2}{3 M n\lambda_0} g \text{ град/дм} \cdot \text{см}^3/\text{г} \quad (11,37)$$

или молекулярной вращающей способностью:

$$\begin{aligned} [M] - [\vartheta] \frac{M}{100} &= \frac{\vartheta M}{\rho \cdot 100} = \frac{4\pi^2 N_A n^2 + 2}{4 \cdot 100 n\lambda_0} g = \\ &= 2,78 \cdot 10^{22} \frac{n^2 + 2}{n\lambda_0} g \text{ град/дм см}^3. \end{aligned} \quad (11,38)$$

Здесь M — молекулярный вес активного вещества.

Наконец, для раствора

$$[\vartheta] = \frac{\vartheta \cdot 100}{c}, \quad (11,37a)$$

где c — число граммов оптически активного вещества в 100 $см^3$ раствора.

Таким образом, оптическая активность определяется величиной g :

$$\begin{aligned} g &= \frac{1}{3} (g_{\xi\xi} + g_{\eta\eta} + g_{\zeta\zeta}) = -\frac{2\pi}{3\lambda} \sum_{k,l} e_k e_l \{ a_{\xi\eta}^{kl} (r_{k\xi} - r_{l\xi}) + \\ &+ a_{\eta\xi}^{kl} (r_{k\xi} - r_{l\xi}) + a_{\xi\xi}^{kl} (r_{k\eta} - r_{l\eta}) \} = \\ &= \frac{2\pi}{3\lambda} \sum_{k,l} e_k e_l \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{kl} (r_{k\sigma} - r_{l\sigma}) = \frac{2\pi}{3\lambda} \sum_{k,l} e_k e_l \vec{a}^{kl} (\vec{r}_k - \vec{r}_l), \quad (11,39) \end{aligned}$$

где \vec{a}^{kl} — аксиальный вектор с составляющими

$$-a_{\xi\xi}^{kl} = a_{\zeta}^{kl}, \quad -a_{\eta\xi}^{kl} = a_{\xi}^{kl}, \quad -a_{\xi\xi}^{kl} = a_{\eta}^{kl}.$$

Аксиальный вектор преобразуется, как векторное произведение двух полярных векторов $[\vec{r}_1 \vec{r}_2]$. Обозначив $\vec{r}_k - \vec{r}_l = \vec{r}_B$, мы видим, что g преобразуется, как $[\vec{r}_1 \vec{r}_2] \vec{r}_B$, т. е. как определитель, выражающий объем

$$\begin{vmatrix} \xi_1 & \eta_1 & \zeta_1 \\ \xi_2 & \eta_2 & \zeta_2 \\ \xi_3 & \eta_3 & \zeta_3 \end{vmatrix}$$

Если частица оптически-активного вещества обладает элементами симметрии, то при выполнении операций симметрии все молекулярные величины, в том числе и $[\vec{r}_1 \vec{r}_2] \vec{r}_B$, должны сохранять свое значение. Но „объем“ меняет знак при каждом отражении от плоскости ($\xi \rightarrow \xi, \eta \rightarrow \eta, \zeta \rightarrow -\zeta$) и при каждом отражении от точки ($\xi \rightarrow -\xi, \eta \rightarrow -\eta, \zeta \rightarrow -\zeta$). Следовательно, при наличии плоскости или центра симметрии g обращается в нуль. Наличие оси симметрии не обращает g в нуль. В самом деле, если, например, ось ζ есть ось симметрии вто-

рого порядка, то при повороте $\xi \rightarrow -\xi$, $\eta \rightarrow -\eta$, $\zeta \rightarrow \zeta$, т. е. определитель не меняет своего значения. Следовательно, оптической активностью могут обладать молекулы, содержащие не менее четырех атомов, так как через три атома всегда можно провести плоскость, являющуюся плоскостью симметрии молекулы. Оптической активностью обладают молекулы, принадлежащие к группам симметрии C_n и D_n .

§ 63. Дисперсия оптической активности

Рассмотрим теперь дисперсионную зависимость оптической активности. Нахождение этой зависимости осложняется по сравнению со случаями, рассмотренными выше, тем, что движение всех частиц для объяснения оптической активности необходимо рассматривать, как связанное. В соответствии с изложенным, уравнения движения имеют вид

$$m_k \ddot{u}_{k\sigma} + \sum_l \sum_{\tau} b_{\sigma\tau}^{kl} u_{l\tau} = K_{k\sigma}. \quad (11,40)$$

Мы написали уравнения для вынужденных колебаний системы связанных осцилляторов. В отсутствии внешней силы

$$m_k \ddot{u}_{k\sigma} + \sum_l \sum_{\tau} b_{\sigma\tau}^{kl} u_{l\tau} = 0. \quad (11,41)$$

Легко видеть, что такие уравнения движения соответствуют выражениям потенциальной и кинетической энергии:

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{k,l} \sum_{\sigma,\tau} b_{\sigma\tau}^{kl} u_{l\sigma} u_{k\tau} \\ T &= \frac{1}{2} \sum_k m_k \dot{u}_{k\sigma}^2 \end{aligned} \right\} \quad (11,42)$$

Исключая массу, введем координаты размерности $cm/z^{1/2}$

$$\sqrt{m_k} \dot{u}_{k\sigma} \rightarrow \dot{v}_{k\sigma}; \quad \frac{b_{\sigma\tau}^{kl}}{\sqrt{m_k m_l}} = c_{\sigma\tau}^{kl}. \quad (11,43)$$

Найдем нормальные колебания нашей системы. Ищем решения уравнений

$$\ddot{v}_{k\sigma} + \sum_l \sum_{\tau} c_{\sigma\tau}^{kl} v_{l\tau} = 0 \quad (11,44)$$

в виде

$$v_{k\sigma} = v_{k\sigma}^{(0)} e^{i\omega t}. \quad (11,45)$$

Следовательно,

$$\omega^2 v_{k\sigma} = \sum_l \sum_{\tau} c_{\sigma\tau}^{kl} v_{l\tau}. \quad (11,46)$$

Имеем вековое уравнение для нахождения частот — условие совместности уравнений (11,46). Это — уравнение степени $3n$ (n — число частиц) с $3n$ корнями:

$$\|c_{\sigma\tau}^{kl} - \omega^2 \delta_{kl} \delta_{\sigma\tau}\| = 0. \quad (11,47)$$

Решив это уравнение, мы находим $3n$ корней ω_j — частоты нормальных колебаний системы и нормальные координаты колебаний

$$q_j = \sum_k \vec{d}_k^j v_{k\sigma}. \quad (11,48)$$

Имеем выражения потенциальной и кинетической энергии

$$\left. \begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3n} \omega_j^2 q_j^2 \\ T &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3n} \dot{q}_j^2 \end{aligned} \right\} \quad (11,49)$$

и уравнения движения

$$\ddot{q}_j + \omega_j^2 q_j = 0. \quad (11,50)$$

Мы перешли от координат $v_{k\sigma}$ к координатам q_j путем ортогонального преобразования в $3n$ -мерном пространстве. Коэффициенты d удовлетворяют соотношениям

$$\sum_{k=1}^n \vec{d}_k^{(j)} \vec{d}_k^{(n)} = \delta_{jn} \quad (11,51)$$

и

$$\sum_{j=1}^{3n} d_{k\sigma}^{(j)} d_{l\tau}^{(j)} = \delta_{kl} \delta_{\sigma\tau}. \quad (11,52)$$

Имеем соотношения, обратные (11,48)

$$v_{k\sigma} = \sum_j d_{k\sigma}^{(j)} q_j^0 e^{i\omega_j t} \quad (11,53)$$

и, следовательно,

$$u_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_j d_{k\sigma}^{(j)} q_j^0 e^{i\omega_j t}. \quad (11,54)$$

Электрический дипольный момент равен

$$p_\sigma = \sum_k e_k u_{k\sigma} = \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \sum_j d_{k\sigma}^{(j)} q_j = \sum_j L_\sigma^{(j)} q_j, \quad (11,55)$$

где

$$L_\sigma^{(j)} = \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} d_{k\sigma}^{(j)}. \quad (11,56)$$

Вернемся к уравнению (11,40). Совершая те же преобразования над составляющими силы $K_{l\sigma}$, имеем

$$Q_j = \sum_l \frac{1}{\sqrt{m_l}} \vec{d}_l^{(j)} \vec{K}_l. \quad (11,57)$$

Уравнение преобразуется к форме

$$\ddot{q}_j + \omega_j^2 q_j = Q_j. \quad (11,58)$$

Считая, что внешняя сила зависит от времени по закону

$$Q_j = Q_j^{(0)} e^{i\omega t}, \quad (11,59)$$

ищем решение уравнений вынужденных колебаний в виде

$$q_j = q_j^{(0)} e^{i\omega t}, \quad (11,60)$$

откуда

$$q_j = \frac{Q_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (11,61)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} u_{k\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_j d_{k\sigma}^{(j)} \frac{Q_j}{\omega_j^2 - \omega^2} = \sum_j \sum_l \frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} \frac{d_{k\sigma}^{(j)} \vec{d}_l^{(j)} \vec{K}_l}{\omega_j^2 - \omega^2} = \\ &= \sum_j \sum_l \sum_\tau \frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} \frac{d_{k\sigma}^{(j)} d_{l\tau}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2} K_\tau = \sum_l \sum_\tau A_{\sigma\tau}^{kl} K_\tau, \quad (11,62) \end{aligned}$$

где

$$A_{\sigma\tau}^{kl} = \frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} \sum_j \frac{d_{k\sigma}^{(j)} d_{l\tau}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (11,63)$$

и, согласно соотношению для поляризуемости

$$a_{\sigma\tau} = \sum_{k, l} A_{\sigma\tau}^{kl} e_k e_l$$

получаем

$$a_{\sigma\tau} = \sum_{k, l} \frac{e_k e_l}{\sqrt{m_k m_l}} \sum_j \frac{d_{k\sigma}^{(j)} d_{l\tau}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2} = \sum_j \frac{L_{\sigma}^{(j)} L_{\tau}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2}. \quad (11,64)$$

В силу условий ортогональности (11,51) и (11,52)

$$\sum_j L_{\sigma}^{(j)} L_{\tau}^{(j)} = \sum_{j, k, l} \frac{e_k e_l}{\sqrt{m_k m_l}} d_{k\sigma}^{(j)} d_{l\tau}^{(j)} = \sum_k \frac{e_k^2}{m_k} \delta_{\sigma\tau} \quad (11,65)$$

и, считая все заряды и массы одинаковыми,

$$\sum_j L_{\sigma}^{(j)} L_{\tau}^{(j)} = n \delta_{\sigma\tau} \frac{e^2}{m}. \quad (11,66)$$

Обозначив

$$L_{\sigma}^{(j)} L_{\tau}^{(j)} = f_{\sigma\tau}^{(j)} \frac{e^2}{m},$$

имеем

$$\sum_j f_{\sigma\tau}^{(j)} = n \delta_{\sigma\tau}. \quad (11,66a)$$

Очевидно, что величины $f^{(j)}$ играют роль сил осцилляторов, а условие (11,66) эквивалентно условию суммы (3,39).

Средняя поляризуемость равна

$$a = \frac{1}{3} \sum_{\sigma} a_{\sigma\sigma} = \frac{1}{3} \sum_j \frac{L^{(j)2}}{\omega_j^2 - \omega^2} = \frac{1}{3} \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2}, \quad (11,67)$$

где

$$f^{(j)} = \frac{1}{3} \sum_{\sigma} f_{\sigma\sigma}^{(j)} = \frac{1}{3} \frac{m}{e^2} L^{(j)2}$$

и, согласно (11,66a),

$$\sum_j f^{(j)} = \frac{1}{3} \frac{m}{e^2} \sum_j L^{(j)2} = n. \quad (11,68)$$

Переходим к выражению оптической активности

$$g = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{3} \sum_{k,l} e_k e_l \vec{a}^{kl} (\vec{r}_k - \vec{r}_l).$$

Согласно (11,16) и (11,63),

$$\begin{aligned} -a_r^{kl} &= \frac{1}{2} (A_{\xi\eta}^{kl} - A_{\eta\xi}^{kl}) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} \frac{1}{2} \sum_j \frac{d_{k\xi}^{(j)} d_{l\eta}^{(j)} - d_{k\eta}^{(j)} d_{l\xi}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2}, \end{aligned} \quad (11,69)$$

или

$$\vec{a}^{kl} = -\frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} \frac{1}{2} \sum_j \frac{[\vec{d}_k^{(j)} \vec{d}_l^{(j)}]}{\omega_j^2 - \omega^2}, \quad (11,69a)$$

откуда

$$g = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{3} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{e_k e_l}{\sqrt{m_k m_l}} (\vec{r}_k - \vec{r}_l) [\vec{d}_l^{(j)} \vec{d}_k^{(j)}] \quad (11,70)$$

и после перестановки индексов k и l в члене с \vec{r}_l

$$\begin{aligned} g &= \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{3} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{k,l} \frac{e_k e_l}{\sqrt{m_k m_l}} \vec{r}_k [\vec{d}_l^{(j)} \vec{d}_k^{(j)}] = \\ &= \frac{2\pi}{3\lambda} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2} \sum_{k,l} \frac{e_k e_l}{\sqrt{m_k m_l}} \vec{d}_l^{(j)} [\vec{d}_k^{(j)} \vec{r}_k]. \end{aligned} \quad (11,71)$$

В то время, как a (11,67) есть скалярная величина, g — псевдоскаляр, ибо представляет собой скалярное произведение полярного и аксиального векторов.

Введем, наряду с вектором

$$\vec{L}^{(j)} = \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \vec{d}_k^{(j)},$$

вектор

$$\vec{R}^{(j)} = \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} [\vec{d}_k^{(j)} \vec{r}_k], \quad (11,72)$$

откуда

$$g = \frac{2\pi}{3\lambda} \sum_j \frac{\vec{L}^{(j)} \vec{R}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2}. \quad (11,73)$$

Мы получили дисперсионную зависимость g , сходную с дисперсионной зависимостью средней поляризуемости. Однако сумма числителей в этом случае равна нулю.

В самом деле

$$\sum_j \vec{L}^{(j)} \vec{R}^{(j)} = \sum_{k,l} \frac{e_k e_l}{\sqrt{m_k m_l}} \vec{r}_k \sum_j [\vec{d}_l^{(j)} \vec{d}_k^{(j)}].$$

Но, в силу условий ортогональности (11,52), векторное произведение равно нулю и

$$\sum_j \vec{L}^{(j)} \vec{R}^{(j)} = 0. \quad (11,74)$$

Таким образом, отдельные члены дисперсионной формулы (11,73) входят в нее с разными знаками. Поэтому величина $g \ll a$ и, соответственно, разность $n_- - n_+ \ll n$. Допустим, что удельное вращение вещества с $\rho \sim 1$ в видимой области ($\lambda \sim 5 \cdot 10^{-5}$ см) равно 10° .

Имеем

$$n_- - n_+ = \frac{\delta \lambda_0}{\pi} = \frac{2\pi}{360} \cdot 10 \frac{5 \cdot 10^{-5}}{\pi} = 2,8 \cdot 10^{-6},$$

в то время, как $n \sim 1$. Поляризуемость $a \sim 10^{-24}$ см³.

Оценим g в этом случае ($M \sim 100$):

$$g = 3 \frac{n_- - n_+}{4\pi N_1} \frac{n}{n^2 + 2} \cong 3,7 \cdot 10^{-29} \text{ см}^3.$$

Имеем порядок величины отношения

$$\frac{n_- - n_+}{n} \cong \frac{g}{a}.$$

Опыт подтверждает дисперсионную формулу для оптической активности (11,73) (см. ниже).

Разлагая выражение (11,73) в ряд по степеням длины волны, имеем

$$\vartheta = \frac{1}{\lambda_0^2} \left(D_0 + \frac{D_1}{\lambda_0^2} + \dots + \epsilon_1 \lambda_0^2 + \epsilon_2 \lambda_0^4 + \dots \right) \quad (11,75)$$

и, ограничиваясь первым членом (11,75), получаем формулу

$$\vartheta = \frac{\text{const}}{\lambda_0^2}, \quad (11,75a)$$

пригодную в области достаточно длинных волн, удаленной от собственных полос поглощения. Инфракрасные члены (коэффициенты ε) не играют заметной роли.

§ 64. Круговой дихроизм

В нашем изложении мы отвлеклись от затухания — поглощения света. В действительности, уравнения движения частиц (11,40) следует писать в форме

$$\ddot{q}_j + \beta \dot{q}_j + \omega_j^2 q_j = Q_j, \quad (11,76)$$

с учетом собственного поглощения (коэффициент β). Подставляя попрежнему решение

$$q_j = q_j^{(0)} e^{i\omega t},$$

получаем

$$-\omega^2 q_j + i\omega\beta q_j + \omega_j^2 q_j = Q_j, \quad (11,76a)$$

откуда

$$q_j = \frac{Q_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\beta_j}. \quad (11,77)$$

Мы получаем комплексное выражение тензора

$$\epsilon_{\sigma\tau}^{kl} = \frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} \sum_j \frac{d_{k\sigma}^{(j)} d_{l\tau}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\beta_j}, \quad (11,78)$$

что приводит к комплексному выражению поляризуемости

$$a_{\sigma\tau} = \sum_j \sum_{k,l} \frac{c_k c_l}{\sqrt{m_k m_l}} \frac{d_{k\sigma}^{(j)} d_{l\tau}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\beta_j} = \sum_j \frac{L_{\sigma}^{(j)} L_{\tau}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\beta_j}. \quad (11,79)$$

Это выражение, естественно, аналогично (3,32). Подобным же образом, мы получаем комплексное выражение параметра g

$$\tilde{g} = \frac{2\pi}{3\lambda} \sum_j \frac{\vec{L}^{(j)} \vec{R}^{(j)}}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\beta_j}. \quad (11,80)$$

Величина \tilde{g} комплексна

$$\tilde{g} = g - ig'. \quad (11,81)$$

Имеем

$$g = \frac{2\pi}{3\lambda} \sum_j \frac{\vec{L}^{(j)} \vec{R}^{(j)} (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta_j^2} -$$

$$- i \frac{2\pi}{3\lambda} \sum_j \frac{\vec{L}^{(j)} \vec{R}^{(j)} \omega \beta_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta_j^2}. \quad (11,80a)$$

Мы имеем одновременно

$$\tilde{n} = n - ix. \quad (11,82)$$

Получаем

$$\vartheta - i\vartheta' = \frac{\pi}{\lambda_0} (\tilde{n}_- - \tilde{n}_+). \quad (11,83)$$

Угол вращения оказывается комплексным. Рассмотрим смысл этого факта. Вводя прежнее обозначение

$$\tilde{\gamma} = \frac{4\pi N_1}{3} (\epsilon + 2) \tilde{g} = \gamma - i\gamma', \quad (11,84)$$

имеем

$$\left. \begin{aligned} \tilde{n}_+ &= \tilde{n} - \frac{\tilde{\gamma}}{2\tilde{n}} = n - ix - \frac{\gamma n}{2(n^2 + x^2)} - \\ &\quad - \frac{\gamma' x}{2(n^2 + x^2)} + i \left\{ \frac{\gamma' n}{2(n^2 + x^2)} - \frac{\gamma x}{2(n^2 + x^2)} \right\} \\ \tilde{n}_- &= \tilde{n} + \frac{\tilde{\gamma}}{2\tilde{n}} = n - ix + \frac{\gamma n}{2(n^2 + x^2)} + \\ &\quad + \frac{\gamma' x}{2(n^2 + x^2)} - i \left\{ \frac{\gamma' n}{2(n^2 + x^2)} - \frac{\gamma x}{2(n^2 + x^2)} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (11,85)$$

и

$$\tilde{n}_- - \tilde{n}_+ = \frac{\gamma' x}{n^2 + x^2} + \frac{\gamma n}{n^2 + x^2} +$$

$$+ i \left\{ -\frac{\gamma' n}{n^2 + x^2} + \frac{\gamma x}{n^2 + x^2} \right\} \quad (11,86)$$

или, пренебрегая малыми членами ($\gamma' \ll \gamma$, $x \ll n$),

$$\begin{aligned}\tilde{n}_+ &= n - ix - \frac{\gamma}{2n} + i \frac{\gamma'}{2n}; & \tilde{n}_- &= n - ix + \frac{\gamma}{2n} - i \frac{\gamma'}{2n} \\ \tilde{n}_- - \tilde{n}_+ &= \frac{\gamma}{n} - i \frac{\gamma'}{n}.\end{aligned}\quad (11,87)$$

Мы можем записать

$$\tilde{n}_+ = n_+ - ix_+, \quad \tilde{n}_- = n_- - ix_-, \quad (11,88)$$

где

$$x_+ = x - \frac{\gamma'}{2n}; \quad x_- = x + \frac{\gamma'}{2n}.$$

Следовательно, в оптически активной среде правая и левая волны, поляризованные по кругу, поглощаются различно. В результате, проходящая волна оказывается эллиптически поляризованной. Если до прохождения через среду линейно поляризованную волну можно было представить наложением правой и левой волн с одинаковыми амплитудами, условно принимаемыми равными единице (ср. стр. 581), то после прохождения амплитуды будут равны

$$\begin{aligned}D_x &= \frac{1}{2} (e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} \tilde{n}_+ l} + e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} \tilde{n}_- l}) = \\ &= \frac{1}{2} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n l} (e^{\frac{2\pi i}{\lambda_0} (\tilde{n}_- - n_+) l} + e^{\frac{2\pi i}{\lambda_0} (\tilde{n}_- - \tilde{n}_-) l}) = \\ &= e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} l} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n l} \cos \left\{ \frac{\pi}{\lambda_0} \frac{l}{n} (\gamma - i\gamma') \right\}\end{aligned}$$

и аналогично

$$D_y = e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} l} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda_0} n l} \sin \left\{ \frac{\pi}{\lambda_0} \frac{l}{n} (\gamma - i\gamma') \right\}.$$

Имеем

$$\frac{D_y}{D_x} = \operatorname{tg} \tilde{\vartheta} = \operatorname{tg} \left\{ \frac{\pi}{\lambda_0} \frac{l}{n} (\gamma - i\gamma') \right\} = \frac{\operatorname{tg} \vartheta - i \operatorname{th} \vartheta'}{1 + i \operatorname{th} \vartheta' \operatorname{tg} \vartheta} \quad (11,89)$$

и, так как ϑ' малая величина,

$$\frac{D_y}{D_x} \cong \operatorname{tg} \left\{ \frac{\pi}{\lambda_0} \frac{l}{n} \gamma \right\} - i \frac{\pi l}{\lambda_0 n} \gamma'. \quad (11,89a)$$

Таким образом, наряду с поворотом плоскости поляризации, возникает эллиптическая поляризация.

Отношение малой и большой полуосей эллипса равно отношению разности амплитуд правой и левой волн к их сумме

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{e^{-\frac{2\pi x_+}{\lambda_+} l} - e^{-\frac{2\pi x_-}{\lambda_-} l}}{e^{-\frac{2\pi x_+}{\lambda_+} l} + e^{-\frac{2\pi x_-}{\lambda_-} l}} = \frac{1 - e^{-\frac{2\pi l}{\lambda_+} (x_- - x_+)}}{1 + e^{-\frac{2\pi l}{\lambda_+} (x_- - x_+)}}. \quad (11,90)$$

При малых значениях $x_- - x_+ = \frac{\gamma'}{n}$, имеем

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{x_- - x_+}{2} \frac{2\pi l}{\lambda_0} = \frac{\pi l}{\lambda_0 n} \gamma'. \quad (11,91)$$

Таким образом, эллиптичность дает нам непосредственно сведения о величине кругового дихроизма. Это явление, заметное только в непосредственной близости к полосе поглощения, было обнаружено Коттоном.¹ Эффект, очевидно, должен быть достаточно малым. В качестве его меры можно ввести величину

$$\rho = \frac{x_- - x_+}{x} = \frac{\gamma'}{nx}, \quad (11,92)$$

причем, в силу (11,29) и (11,80а)

$$\gamma' = \frac{8\pi^2}{9k} (\varepsilon + 2) N_1 \omega \sum_j \frac{\tilde{L}^{(j)} \tilde{R}^{(j)} \beta_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta_j^2}. \quad (11,93)$$

В отдельной полосе, если $\tilde{L}^{(j)} \tilde{R}^{(j)} > 0$, $\gamma' > 0$, $x_- > x_+$. Согласно (11,80а), если при этом $\omega < \omega_j$, то $g_j > 0$ и $n_- > n_+$. Мы получаем правило Натансона:² более сильно поглощаемая волна (—) распространяется медленнее, если она имеет частоту, меньшую, чем частота поглощения. Рассмотрим подробнее соотношения (11,79) и (11,80). Имеем

$$\begin{aligned} x &= \frac{2\pi}{3} (\varepsilon + 2) N_1 \omega \sum_j \frac{L^{(j)} \beta_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta_j^2} = \\ &= \frac{2\pi}{3} (\varepsilon + 2) N_1 \omega \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f^{(j)} \beta_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta_j^2} \end{aligned} \quad (11,94)$$

¹ A. Cotton. Ann. chim. phys. 8, 360 (1896).

² Natanson. Journ. de phys. 8, 321 (1909).

и в самой полосе, при $\omega = \omega_j$

$$z_j = \frac{2\pi}{3} (\varepsilon + 2) N_1 \frac{e^2 f^{(j)}}{m \omega_j \dot{p}_j} \quad (11,95)$$

и

$$\gamma_j' = \frac{4\pi n}{9c} (\varepsilon + 2) N_1 \frac{\vec{L}^{(j)} \vec{R}^{(j)}}{\dot{p}_j} \quad (11,96)$$

$$\Gamma_j = \frac{2}{3c} \frac{n}{e^2} \frac{\omega_j \vec{L}^{(j)} \vec{R}^{(j)}}{f^{(j)}}, \quad (11,97)$$

откуда

$$\vec{L}^{(j)} \vec{R}^{(j)} = \frac{3c e^2 f^{(j)} \Gamma_j}{2 n \omega_j} \quad (11,98)$$

и, следовательно, согласно (11,73), в области, далекой от полос поглощения

$$g = \frac{n e^2}{2 m} \sum_j \frac{f^{(j)} \Gamma_j}{\omega_j} \frac{\omega}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (11,99)$$

и

$$\begin{aligned} n_- - n_+ &= \frac{4\pi N_1}{n} \frac{\varepsilon + 2}{3} g = \\ &= \frac{N_1 e^2}{2\pi m} \sum_j \frac{f^{(j)} \Gamma_j}{\omega_j} \frac{\omega}{\omega_j^2 - \omega^2} \frac{\varepsilon + 2}{3}. \end{aligned} \quad (11,100)$$

Согласно (11,74) и (11,98),

$$\sum_j \frac{f^{(j)} \Gamma_j}{\omega_j} = 0. \quad (11,101)$$

Круговой дихроизм находится в таком же отношении к оптической вращающей способности — круговому двойному лучепреломлению, — как обычное поглощение к обычному преломлению света. На рис. 136 представлен дисперсионный ход „доли вращения“, вносимой в общую сумму полос поглощения ω_j , и ход кругового дихроизма. Картина вполне аналогична наблюдаемой при обычной дисперсии и поглощении. В соответствии с малостью $n_- - n_+$ по сравнению с n , значение фактора анизотропии Γ также очень мало. Согласно формуле (11,101), Γ_j тем меньше, чем больше f_j .

Необходимо подчеркнуть, что формулы (11,90), (11,100) имеют весьма важное физическое содержание. Они показывают, что круговое двойное лучепреломление — естественное вращение плоскости поляризации — невозможно без одновременного кругового дихроизма.

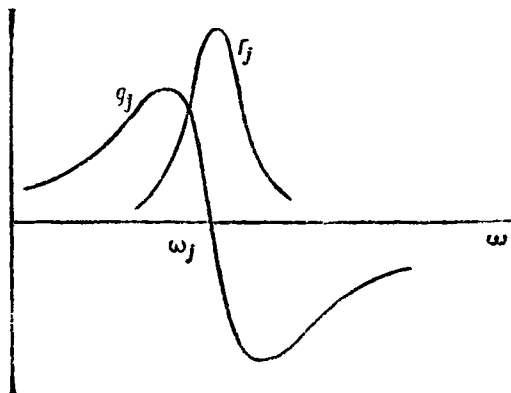


Рис. 136. Дисперсия оптической активности и круговой дихроизм.

Допустим, что вещество характеризуется двумя полосами поглощения ω_1 и ω_2 . Тогда

$$\frac{f_1 \Gamma_1}{\omega_1} = -\frac{f_2 \Gamma_2}{\omega_2}$$

и

$$\left| \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \right| = \frac{\omega_1 f_2}{\omega_2 f_1}.$$

Отношение $\omega_1 : \omega_2$ порядка единиц. Отношение $f_2 : f_1$ может меняться в очень широких пределах (до 10^4). Следовательно,

$$\Gamma_1 : \Gamma_2 \sim f_2 : f_1.$$

Наибольшие значения Γ имеют порядок величины $\frac{2\pi r}{\lambda}$, т. е. $10^{-2} - 10^{-3}$. Ниже мы рассмотрим более подробно экспериментальные данные, относящиеся к дисперсии оптической активности и круговому дихроизму.

С явлением кругового дихроизма связан интересный способ получения оптически-активных веществ посредством специфической фотохимической реакции.¹ Мы уже указывали, что чистые оптические антиподы обычно получают при участии живых организмов. Однако, применяя асимметричное воздействие, мы всегда можем разделить рацемическую смесь. Представим себе рацемат вещества, чистые антиподы которого обладают высокой оптической активностью и, соответственно, большим круговым дихроизмом. Допустим, что, поглощая свет частоты ω_j , вещество разлагается. Если правовращающий антипод характеризуется соотношением $x_{j-} > x_{j+}$, то, очевидно, что для левого антипода это соотношение должно быть обратным: $x_{j+} > x_{j-}$. Освещая рацемат светом, поляризованным по кругу вправо, мы разлагаем преимущественно один из антиподов; освещая левополяризованным светом — другой. Таким образом, оказывается возможным изменить первоначальное соотношение концентраций антиподов от единицы до некоторого значения, большего или меньшего единицы, и получить оптически-активное вещество. Это, в частности, удалось сделать с диметиламидом азидопропионовой кислоты и получить вращение порядка 1°. Не исключено, что некоторый избыток света, поляризованного по кругу вправо в излучении, рассеиваемом земной атмосферой, сыграл свою роль при образовании чистых оптически активных веществ в природе.

§ 65. Осцилляторная модель оптически-активной молекулы

Изложенная теория носит до известной степени феноменологический характер, так как в ней не фигурируют какие-либо представления, позволяющие связать явление оптической активности со строением молекулы.

В рамках классической физики удастся развить модельную теорию, имеющую, конечно, ограниченную применимость, но существенным образом облегчающую понимание важных черт явления.

Кун в течение ряда лет разрабатывал упрощенную модель оптически-активной молекулы, представляющую собой два

¹ W. Kuhn. Zs. Phys. Ch. B 7, 292 (1930).

электрона — гармонических осциллятора, находящихся на конечном расстоянии друг от друга и связанных в своем движении.¹ Направления возможного движения электронов должны

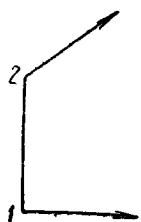


Рис. 137. Двухосцилляторная модель.

быть такими, чтобы модель в целом не имела ни плоскости, ни центра симметрии. Примем эти направления взаимно перпендикулярными: электрон 1 способен колебаться вдоль оси ξ , а электрон 2 — вдоль оси η (рис. 137). Расстояние между осцилляторами равно D . Очевидно, что это простейшая возможная модель: согласно условию (11,74), оптически-активная молекула должна обладать не менее чем двумя различными частотами и, соответственно, двумя осцилляторами.

Рассмотрим качественно реакцию модели на световые колебания в правой и левой циркулярно-поляризованной волне. Предположим, без ограничения общности,

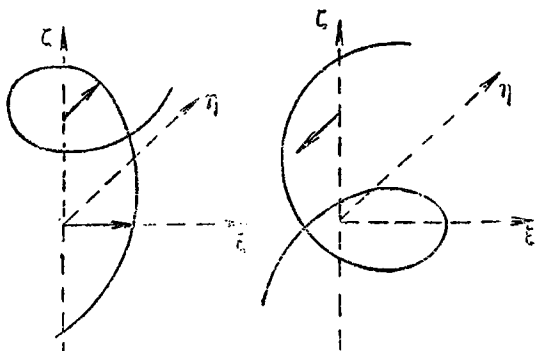


Рис. 138. Действие света на осцилляторную модель.

что $D = \frac{\lambda}{4}$. Подействуем на систему правым и левым лучом.

Распределение направлений электрического вектора волны, распространяющейся в направлении ζ , выразится в первом случае правовинтовой, во втором — левовинтовой спиралью (рис. 138).

¹ См. Kuhn u. Freudenberg. Hand u. Jahrbuch d. Chem. Phys. 8; T. 3; М. Волькенштейн. Успехи химии 9, 1089 (1940).

В случае правой волны оба электрона 1 и 2 смещаются по положительным направлениям, совпадающим с направлениями приложенных к ним сил.

В случае левой волны это имеет место лишь для первого электрона, а направление движения второго электрона, будучи положительным, обратно приложенной к нему силе, действующей в направлении $-\eta$. Очевидно, что работа, производимая полем световой волны, в обоих случаях различна и, следовательно, модель обладает оптической активностью. Также непосредственно можно показать, что совокупность таких моделей порождает плоско-поляризацию.

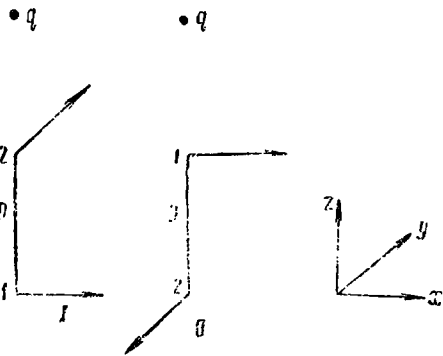


Рис. 139. К объяснению свойств осцилляторной модели.

Допустим, что мы имеем любое число произвольным образом ориентированных в пространстве моделей, например, две повернутых на 180° по отношению друг к другу (рис. 139). Направление 1, 2 совпадает с осью z , волна, колеблющаяся вдоль оси x , распространяется также вдоль оси z

$$E_x = E_0 e^{i\omega t},$$

$$E_y = E_z = 0.$$

Под действием световой волны возбуждаются колебания электронов 1 вдоль оси x . Электроны 2 приходят в колебательное движение только вследствие взаимодействия с электронами 1.

Вынужденные колебания электронов запишутся так:

$$\begin{aligned} (p_1)_I &= A_1 e^{i\omega t} & (p_1)_{II} &= A_1 e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda}\right)} \\ (p_2)_I &= A_2 e^{i\omega t} & (p_2)_{II} &= -A_2 e^{i\left(\omega t - \frac{2\pi L}{\lambda}\right)}. \end{aligned}$$

Взаимодействие электронов принимается мгновенным. В отдаленной точке, отстоящей от начала на расстояние q , эти колебания дадут волну с составляющими

$$E'_{xI} \sim A_1 e^{i\omega t} e^{-2\pi i \frac{q}{\lambda}};$$

$$E'_{xII} \sim A_1 e^{i\omega t} e^{-2\pi i \frac{q-D}{\lambda}} e^{-\frac{2\pi i D}{\lambda}}$$

и

$$E'_x = E'_{xI} + E'_{xII} \sim 2A_1 e^{i\omega t} e^{-2\pi i \frac{q}{\lambda}}$$

$$E'_{yI} \sim A_2 e^{i\omega t} e^{-2\pi i \frac{q}{\lambda}} e^{\frac{2\pi i D}{\lambda}};$$

и

$$E'_{yII} \sim -A_2 e^{i\omega t} e^{-2\pi i \frac{q}{\lambda}} e^{-\frac{2\pi i D}{\lambda}}$$

$$E'_y = E'_{yI} + E'_{yII} \sim i2A_2 e^{i\omega t} e^{-2\pi i \frac{q}{\lambda}} \sin \frac{2\pi D}{\lambda}.$$

Во вторичной волне

$$\frac{E'_y}{E'_x} = i \frac{A_2}{A_1} \sin \frac{2\pi D}{\lambda}.$$

Вторичная волна оказывается эллиптически поляризованной. Составляющая E'_y обращается в нуль в отсутствии связи ($A_2 = 0$) и при $D = 0$. При большом числе произвольно ориентированных молекул мы получим в точке q результирующую волну, обладающую дополнительной составляющей E_y , что эквивалентно повороту плоскости поляризации.

Рассмотрим осцилляторную модель подробнее, пользуясь расчетами, проведенными в § 63 и § 64.

Уравнения движения системы (11,44) имеют вид:

$$\omega^2 v_1 = K_1 v_1 + K' v_2 \quad v_1 = \xi_1, \quad v_2 = \eta_2, \quad (11,102)$$

$$\omega^2 v_2 = K' v_1 + K_2 v_2$$

где $K_1 = \omega_1^{(0)2}$; $K_2 = \omega_2^{(0)2}$ — квадраты частот колебаний несвязанных осцилляторов. Из (11,102) получаем

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{K_1 + K_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_1 - K_2}{2}\right)^2 + K'^2}. \quad (11,103)$$

Найдем формы нормальных колебаний. Преобразование к ним в данном случае (две степени свободы) эквивалентно некоторому повороту в плоскости. Имеем

$$\left. \begin{aligned} Q^{(1)} &= v_1 \cos \theta + v_2 \sin \theta \\ Q^{(2)} &= -v_1 \sin \theta + v_2 \cos \theta \end{aligned} \right\}. \quad (11,104)$$

Находим

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2K'}{K_1 - K_2} = \frac{2K'}{\omega_1^{(0)2} - \omega_2^{(0)2}}. \quad (11,105)$$

Собственные векторы нормальных колебаний \vec{d} (ср. (11,48)) имеют составляющие

$$\begin{aligned} \text{для } \omega_1, \quad Q^{(1)} \quad \vec{d}_1^{(1)} &= (\cos \theta, 0, 0); & \vec{d}_3^{(1)} &= (0, \sin \theta, 0) \\ \text{для } \omega_2, \quad Q^{(2)} \quad \vec{d}_1^{(2)} &= (-\sin \theta, 0, 0); & \vec{d}_3^{(2)} &= (0, \cos \theta, 0) \end{aligned} \quad (11,106)$$

и, согласно (11,56) и (11,72),

$$\left. \begin{aligned} \vec{L}^{(1)} &= \left(\frac{e_1}{\sqrt{m_1}} \cos \theta, \quad \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} \sin \theta, 0 \right) \\ \vec{L}^{(2)} &= \left(-\frac{e_1}{\sqrt{m_1}} \sin \theta, \quad \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} \cos \theta, 0 \right) \\ \vec{R}^{(1)} &= \left(D \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} \sin \theta, 0, 0 \right) \\ \vec{R}^{(2)} &= \left(D \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} \cos \theta, 0, 0 \right) \end{aligned} \right\}. \quad (11,107)$$

На основании (11,73) получаем

$$\begin{aligned} q &= \frac{2\pi}{3\lambda} \left(\frac{\vec{L}^{(1)} \vec{R}^{(1)}}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{\vec{L}^{(2)} \vec{R}^{(2)}}{\omega_2^2 - \omega^2} \right) = \\ &= \frac{2\pi}{3\lambda} \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} D \sin \theta \cos \theta \left(\frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2} \right), \end{aligned} \quad (11,108)$$

причем

$$\frac{e_1}{\sqrt{m_1}} = \frac{e}{\sqrt{m}} \sqrt{f_1^{(0)}}, \quad \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} = \frac{e}{\sqrt{m}} \sqrt{f_2^{(0)}},$$

где $f_1^{(0)}, f_2^{(0)}$ — силы осцилляторов.

Выведем теперь выражения для кругового дихроизма. Так как (для газов)

$$n^2 = 1 + 4\pi N_1 a,$$

можем написать по аналогии

$$n_{\pm}^2 = 1 + 4\pi N_1 a_{\pm}, \quad n_{\pm}^2 = 1 + 4\pi N_1 a_{\pm} \quad (11,109)$$

и, так как (ср. (11,34))

$$n_{\pm}^2 = n^2 \pm \gamma = n^2 \pm 4\pi N_1 g,$$

имеем

$$a_{\pm} = a \pm g = \frac{e^2}{m} \left(\frac{f_1^{\pm}}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{f_2^{\pm}}{\omega_2^2 - \omega^2} \right). \quad (11,110)$$

Измененные силы осцилляторов f^{\pm} определяются из этих уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{e^2}{m} f_1^{\pm} &= \frac{1}{3} L^{(1)2} \pm \frac{2\pi}{3\lambda} L^{(1)} R^{(1)} \\ \frac{e^2}{m} f_2^{\pm} &= \frac{1}{3} L^{(2)2} \pm \frac{2\pi}{3\lambda} L^{(2)} R^{(2)} \end{aligned} \right\} \quad (11,111)$$

Вводя $f_1^{(0)}$ и $f_2^{(0)}$, имеем на основании (11,107)

$$\left. \begin{aligned} L^{(1)2} &= \frac{e^2}{m} (f_1^{(0)} \cos^2 \theta + f_2^{(0)} \sin^2 \theta) \\ L^{(2)2} &= \frac{e^2}{m} (f_1^{(0)} \sin^2 \theta + f_2^{(0)} \cos^2 \theta) \end{aligned} \right\} \quad (11,112)$$

и, следовательно,

$$\left. \begin{aligned} f_1^{\pm} &= f_1^{(0)} \cos^2 \theta + f_2^{(0)} \sin^2 \theta \pm \frac{2\pi D}{\lambda} \sqrt{f_1^{(0)} f_2^{(0)}} \sin \theta \cos \theta \\ f_2^{\pm} &= f_1^{(0)} \sin^2 \theta + f_2^{(0)} \cos^2 \theta \pm \frac{2\pi D}{\lambda} \sqrt{f_1^{(0)} f_2^{(0)}} \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (11,113)$$

Мера кругового дихроизма — фактор анизотропии равен (ср. (11,92))

$$\Gamma = \frac{f^- - f^+}{f}; \quad f = \frac{f^- + f^+}{2}. \quad (11,114)$$

Имеем

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_1 &= 2 \frac{f_1^- - f_1^+}{f_1^- + f_1^+} = \frac{4\pi D}{\lambda} \frac{\sqrt{f_1^{(0)} f_2^{(0)}} \sin \theta \cos \theta}{f_1^{(0)} \cos^2 \theta + f_2^{(0)} \sin^2 \theta} \\ \Gamma_2 &= 2 \frac{f_2^- - f_2^+}{f_2^- + f_2^+} = \frac{4\pi D}{\lambda} \frac{\sqrt{f_1^{(0)} f_2^{(0)}} \sin \theta \cos \theta}{f_1^{(0)} \sin^2 \theta + f_2^{(0)} \cos^2 \theta} \end{aligned} \right\} (11,115)$$

или

$$\Gamma_1 = \Gamma(\theta); \quad \Gamma_2 = -\Gamma\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right). \quad (11,115a)$$

Обозначив

$$\frac{\sqrt{f_1^{(0)} f_2^{(0)}}}{f_1^{(0)} + f_2^{(0)}} = \bar{f}; \quad \frac{f_1^{(0)} - f_2^{(0)}}{f_1^{(0)} + f_2^{(0)}} = \delta,$$

имеем

$$\Gamma(\theta) = \frac{4\pi D \bar{f}}{\lambda} \frac{\sin 2\theta}{1 - \delta \cos 2\theta}. \quad (11,115b)$$

Каково же физическое содержание соотношений (11,108) и (11,115)? Мы видим, что величина g оказывается зависящей от отношения $\frac{D}{\lambda}$ в соответствии с общей теорией (§ 63) и от произведения $\cos \theta \sin \theta$. Это последнее обращается в нуль при равенстве нулю коэффициента связи осцилляторов K' . В самом деле, в силу (11,105), при этом $\operatorname{tg} 2\theta = 0$ (если $\omega_1^{(0)} \neq \omega_2^{(0)}$) и, следовательно, $\theta = \frac{\pi}{2}$ или $\theta = 0$. Если $\omega_1^{(0)} = \omega_2^{(0)}$, имеем при любых, отличных от нуля значениях K' , $\operatorname{tg} 2\theta = \infty$ и, следовательно, $\theta = \frac{\pi}{4}$, откуда

$$g = \frac{\pi}{3\lambda} \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} D \left\{ \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2} \right\}$$

и, так как $\omega_{1,2}^2 = K \mp K'$,

$$g = \frac{2\pi}{3\lambda} \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} D \frac{K'}{(\omega_1^2 - \omega^2)(\omega_2^2 - \omega^2)}.$$

При $K' = 0$ g попережнему равно нулю. Величина $\Gamma(\theta)$ также зависит от $\frac{D}{\lambda}$ и обращается в нуль при $K' = 0$. При

$$\omega_1^{(0)} = \omega_2^{(0)}, \quad f_1^{(0)} = f_2^{(0)} \quad \text{и} \quad K' \neq 0$$

$$\Gamma_1 = \frac{2\pi D}{\lambda}, \quad \Gamma_2 = -\frac{2\pi D}{\lambda}.$$

Легко видеть, что это наибольшее возможное значение. В самом деле, максимум функции $\Gamma(\theta)$ (11,115б) удовлетворяет условиям

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial (2\theta)} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial (2\theta)^2} < 0,$$

т. е.

$$\cos 2\theta = -\delta$$

и

$$[\Gamma(\theta)]_{\max} = \frac{4\pi D}{\lambda} \bar{f} - \frac{1}{\sqrt{1-\delta^2}} \quad (11,116)$$

при $f_1^{(0)} = f_2^{(0)}$ $\delta = 0$, $\bar{f} = \frac{1}{2}$ и

$$[\Gamma(\theta)]_{\max} = \frac{2\pi D}{\lambda}, \quad (11,117)$$

что соответствует весьма сильной связи K' .

Это наибольшее значение достигается также и во втором крайнем случае, когда интенсивность одной полосы поглощения много больше интенсивности второй полосы, $f_1^{(0)} \gg f_2^{(0)}$, но связь между осцилляторами слабая — $|\cos 2\theta| \sim 1$.

Положив

$$\frac{f_2^{(0)}}{f_1^{(0)}} = p \ll 1,$$

имеем

$$\bar{f} = \sqrt{p}, \quad \delta = \frac{1-p}{1+p} \cong 1 - 2p, \quad \sqrt{1-\delta^2} = 2\sqrt{p}.$$

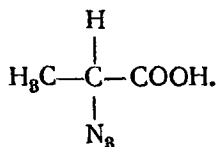
Следовательно,

$$[\Gamma(\theta)]_{\max} = \frac{2\pi D}{\lambda} \cdot 1$$

¹ Борн и Кун дают вдвое большую величину в соответствии с удвоенным значением вращения в теории Борна (стр. 633).

Эти результаты весьма существенны. На опыте обычно приходится иметь дело со случаем $f_1^{(0)} \gg f_2^{(0)}$ — у большинства оптически-активных органических веществ имеются сильные полосы поглощения в далекой ультрафиолетовой области спектра и гораздо более слабые в коротковолновой области. Мы видим, что при этом может быть достигнуто максимальное значение фактора анизотропии.

Осцилляторная модель позволяет, таким образом, выяснить ряд существенных моментов в природе оптической активности. Непосредственно демонстрируется принципиальная зависимость оптической активности — величины g — от расстояния между осцилляторами D и силовой связи между ними. Устанавливается простая связь между оптической активностью и круговым дихроизмом (ср. 11,99). Изложенная теория тесно связывает оптическую активность со спектром поглощения вещества, причем выясняется, что оптическая активность характеризуется наличием не менее чем двух „взаимодействующих“ полос поглощения. Теория позволяет определить долю, вносимую во вращение каждой из этих полос. Наконец, как это ни удивительно, если учесть значительные упрощения, примененные при построении модели, она приводит к хорошему соответствию порядка величины D с размерами молекулы. Кун исследовал оптические свойства производных α -азидопропионовой кислоты



Как ее метиловый эфир, так и диметиламид обладают характерной полосой поглощения азидо-группы, лежащей в близкой ультрафиолетовой области около 2800 Å. Вблизи этой области метиловый эфир имеет молекулярное вращение $[M] = 200^\circ$, а диметиламид $[M] = -1100^\circ$. Приводим графики (рис. 140 и 141), показывающие вид полосы поглощения (1), ход дисперсии оптической активности (2), вычисленную долю вращения, приходящуюся на полосу поглощения группы N_3 2800 Å (3), и разность (2) — (3) = (4). Следует отметить

аномальный ход кривой (2) в области полюса поглощения — аномальную дисперсию оптической активности. Ход кривой (3) определяется на основании измерений в полюсе поглощения значений f и Γ . То, что именно эта полоса ответственна за аномальную дисперсию оптической активности, доказывается плавным ходом кривой (4), выражающей участие во вращении

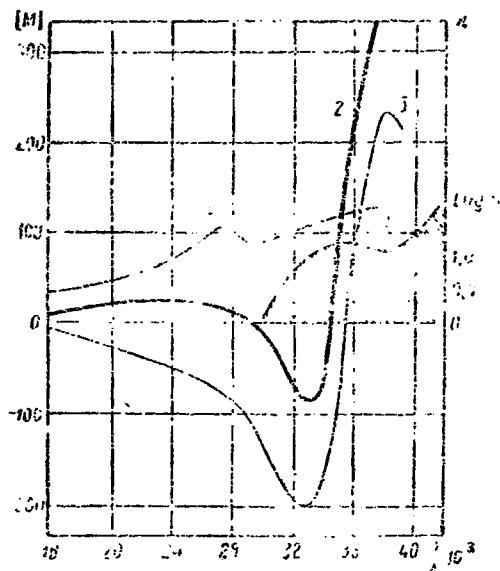


Рис. 140. Метилэфир α -азидопропионовой кислоты.

остальных полос поглощения молекулы. Каковы же численные значения f и Γ ? Опыт дает для эфира $f_2 = 3,9 \cdot 10^{-4}$, а для диметилаида $f_2 = 1,7 \cdot 10^{-1}$, величины очень малые. Рассматриваемые молекулы обладают примерно 50 оптическими электронами. Согласно правилу суммы (3)

$$\sum_i f_i \approx 50.$$

Если предположить, что кроме рассмотренной существует еще лишь одна полоса поглощения, т. е. что молекула может

быть представлена моделью двух осцилляторов, получим, что вторая полоса, лежащая, очевидно, в далекой ультрафиолетовой области, имеет $f_1 \sim 50$.

Таким образом $f_1 : f_2 \sim 10^5$ — осуществлен второй случай наибольших значений Γ . Значения Γ_2 для эфира — $6,5 \cdot 10^3$,

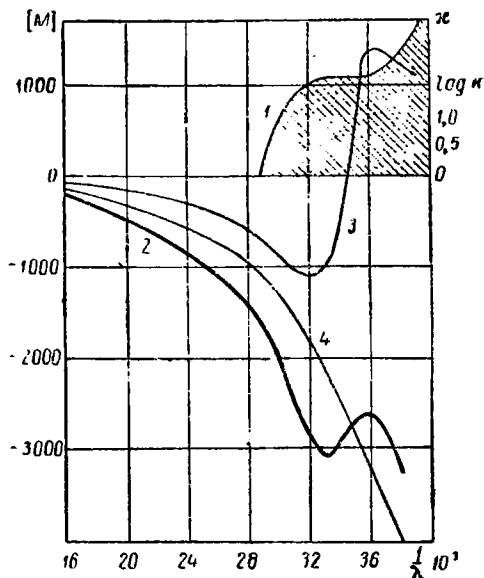


Рис. 141. Диметиламид α -азидопропионовой кислоты.

для диметиламида — $2,4 \cdot 10^2$. Вычислим D по формуле (11,117):

$$D = \frac{\Gamma \lambda}{2\pi}.$$

Находим для эфира $D = 5,8 \text{ \AA}$, для диметиламида $D = 22 \text{ \AA}$, т. е. величины порядка размеров молекулы.¹ Трудно требовать от столь упрощенной теории лучшего совпадения.

¹ Кун дает вдвое меньшие значения D . Ср. примечание на стр. 654

§ 66. Оптическая активность и теория поляризуемости

Несмотря на то, что теоретические представления, развитые в предыдущих параграфах, выясняют сущность явления и некоторые простейшие количественные соотношения, характерные для него, с их помощью невозможно вычислить вращающую способность вещества на основании других сведений о строении и свойствах его молекул. Можно, однако, построить теорию оптической активности, основывающуюся на свойствах тензора поляризуемости молекулы, в предположении, что между отдельными группами и связями, входящими в состав молекулы, имеет место простейшее дипольное индукционное взаимодействие.¹ Это предположение накладывает серьезные ограничения на область применения теории, тем не менее, она позволяет пойти в понимании оптической активности молекул значительно дальше, чем теория Борна—Куна.

Допустим, что в l -той части (группа, связь) молекулы индуцирован дипольный момент с составляющими

$$p_{l\alpha} = \sum_{\sigma} \alpha_{\sigma\alpha}^{(l)} E_{\sigma}. \quad (11,118)$$

Здесь $\alpha_{\sigma\tau}^{(l)}$ — тензор поляризуемости l -той части в системе координат ξ, η, ζ . Исходя из положений, изложенных в главе 8, мы представим этот тензор в виде

$$\alpha_{\sigma\tau}^{(l)} = \sum_{t=1,2,3} \alpha_{lt} (lt\sigma) (lt\tau). \quad (11,119)$$

$t = 1, 2, 3$ соответствуют трем главным направлениям эллипсоида $\alpha^{(l)}$, $(lt\sigma)$ — направляющие косинусы этих направлений в системе ξ, η, ζ . Диполь (11,118) создает в k -той частице поле

$$\vec{F}_k^{(l)} = \frac{3(\vec{p}_l \vec{R}_{kl}) \vec{R}_{kl}}{R_{kl}^5} - \frac{\vec{p}_l}{R_{kl}^3}, \quad (11,120)$$

где $\vec{R}_{kl} = \vec{r}_k - \vec{r}_l$. Следовательно, под действием внешнего поля световой волны \vec{E} и поля \vec{F} всех остальных частиц, в k -той частице индуцируется дипольный момент

$$p_{k\alpha} = \sum_{\rho} \alpha_{\alpha\rho}^{(k)} (E_{\rho} + F_{k\rho}). \quad (11,121)$$

¹ М. В. Волькенштейн. ДАН 71, № 3, 447 (1950).

F_{kp} — составляющие суммарного поля всех остальных частиц, имеющие для каждой частицы вид (11,120).

Представим p_{kv} в форме (ср. § 62)

$$p_{kv} = \sum_p \alpha_{qv}^{(k)} E_p + \sum_{\tau} \sum_l' A_{v\tau}^{kl} E_{\tau}. \quad (11,122)$$

Суммирование по l распространяется по всем l кроме $l=k$. Очевидно, что

$$A_{v\tau}^{kl} = \sum_{\rho} \left\{ \alpha_{v\rho}^{(k)} \frac{3R_{kl\rho}}{R_{kl}^3} \sum_{\sigma} \alpha_{\rho\sigma}^{(l)} R_{kl\sigma} - \frac{1}{R_{kl}^3} \alpha_{v\rho}^{(k)} \alpha_{\rho\sigma}^{(l)} \right\}. \quad (11,123)$$

На основании (11,16) и (11,17) тензор гирации будет иметь составляющие

$$g_{\xi\eta} = ia_{\eta\xi}, \quad a_{\eta\xi} = \frac{2\pi}{k} \sum_{k,l} \frac{1}{2} (A_{\xi\eta}^{kl} - A_{\eta\xi}^{kl}) R_{kl\eta} \text{ и т. д.}$$

Подставляя значения (11,123), получаем

$$g_{\xi\eta} = \frac{\pi}{k} \sum_{k,l} R_{kl\xi} \left\{ \frac{3}{R_{kl}^3} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} (\alpha_{\rho\sigma}^{(k)} \alpha_{\rho\sigma}^{(l)} - \alpha_{\rho\sigma}^{(k)} \alpha_{\rho\sigma}^{(l)}) R_{kl\sigma} R_{kl\sigma} - \frac{1}{R_{kl}^3} \sum_{\rho} (\alpha_{\rho\xi}^{(k)} \alpha_{\rho\eta}^{(l)} - \alpha_{\rho\eta}^{(k)} \alpha_{\rho\xi}^{(l)}) \right\} \text{ и т. д.} \quad (11,124)$$

Наконец, подставляя (11,119), после несложных преобразований находим

$$g_{\xi\eta} = \frac{\pi}{k} \sum_{k,l} \sum_{s,t} \frac{1}{R_{kl}^3} \alpha_{ks} \alpha_{lt} R_{kl\eta} [|\vec{l}, \vec{ks}\rangle_{\xi} \times \times \left\{ \frac{3}{R_{kl}^2} (\vec{R}_{kl} \vec{ks}) (\vec{R}_{kl} \vec{lt}) - (\vec{ks}, \vec{lt}) \right\}]. \quad (11,125)$$

Здесь \vec{ks} , \vec{lt} — единичные векторы главных направлений эллипсоидов $\alpha^{(k)}$, $\alpha^{(l)}$. Среднее значение гирации равно

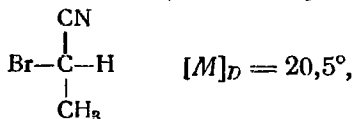
$$g = \frac{1}{3} \sum_{\sigma} g_{\sigma\sigma} = \frac{\pi}{3i} \sum_{k,l} \sum_{s,t} \frac{1}{R_{kl}^3} \alpha_{ks} \alpha_{lt} (R_{kl} [|\vec{l}, \vec{ks}\rangle_{\xi} \times \times \left\{ \frac{3}{R_{kl}^2} (\vec{R}_{kl} \vec{ks}) (\vec{R}_{kl} \vec{lt}) - (\vec{ks}, \vec{lt}) \right\} \quad (11,126)$$

и если все эллипсоиды $\alpha^{(k)}$, $\alpha^{(l)}$ обладают аксиальной симметрией, т. е. $\alpha_{k1} \neq \alpha_{k2} = \alpha_{k3}$

$$g = \frac{\pi}{3\lambda} \sum'_{k,l} \frac{1}{R_{kl}^3} (\alpha_{k1} - \alpha_{k2}) (\alpha_{l1} - \alpha_{l2}) (\vec{R}_{kl} [\vec{l}_1, \vec{k}_1]) \times \\ \times \left\{ \frac{3}{R_{kl}^3} (\vec{R}_{kl} \vec{k}_1) (\vec{R}_{kl} \vec{l}_1) - (\vec{k}_1, \vec{l}_1) \right\}. \quad (11,126a)$$

Таким образом, величина оптической активности выражена через анизотропии эллипсоидов поляризуемости составных частей молекулы, через их взаимные ориентации и расстояния между ними. Формулы (11,126) и (11,126a) могут быть выведены и квантовомеханическим путем.¹

Формулы (11,126) и (11,126a) представляют оптическую активность как сумму членов, выражающих попарное взаимодействие анизотропных групп. Легко видеть, что g обращается в нуль при компланарности всех векторов \vec{R}_{kl} , \vec{l}_1 , \vec{k}_1 . Пара групп, характеризуемая такой компланарностью, ничего не вносит в оптическую активность. Равным образом, выражение (11,126a) обращается в нуль для изотропных групп — при $\alpha_{k1} = \alpha_{k2}$. Следовательно, такая например молекула, как



несмотря на свою асимметрию, должна иметь, согласно формуле (11,126a) величину g , равную нулю. Действительно, в этом случае связи C—H, C—Br, C—CH₃, C—CN имеют аксиальную симметрию и векторы \vec{k}_1 , \vec{l}_1 , направленные вдоль связей, компланарны друг с другом и с векторами \vec{R}_{kl} . Однако, приведенные расчеты дают только первое приближение для g . Две группы могут дипольно взаимодействовать друг с другом не только непосредственно, но и через посредство третьей и четвертой группы (третье приближение) и т. д. Укажем путь расчета и получающиеся результаты.

Вычисляем дипольный момент, индуцированный в n -ой частице внешним полем и всеми остальными частицами.

¹ J. Kirkwood. Journ. Chem. Phys. 5, 479 (1937).

Согласно (11,120) и (11,121),

$$P_{nv} = \sum_{\rho} \alpha_{v\rho}^{(n)} E_{\rho} + \sum_l' \sum_{\rho} \frac{3R_{nl\rho}}{R_{nl}^5} \alpha_{v\rho}^{(n)} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \alpha_{\sigma\tau}^{(l)} R_{nl\sigma} E_{\tau} - \\ - \sum_l' \frac{1}{R_{nl}^3} \alpha_{v\rho}^{(n)} \sum_{\tau} \alpha_{\rho\tau}^{(l)} E_{\tau}. \quad (11,127)$$

k -тая частица находится под действием поля всех остальных частиц с моментами (11,127). В k -той частице индуцируется дипольный момент

$$p_{kv} = \sum_{\rho} \alpha_{v\rho}^{(k)} E_{\rho} + \sum_l' \sum_{\rho, \sigma, \tau} \frac{3R_{kl\rho} R_{kl\tau}}{R_{kl}^5} \alpha_{v\rho}^{(k)} \alpha_{\sigma\tau}^{(l)} E_{\tau} - \\ - \sum_l' \sum_{\sigma, \tau} \frac{1}{R_{kl}^3} \alpha_{v\rho}^{(k)} \alpha_{\rho\tau}^{(l)} E_{\tau} + \sum_{n, l}'' \sum_{\rho, \sigma, \nu, \pi, \tau} \frac{9R_{kn\rho} R_{nl\mu} R_{nl\pi} R_{kn\sigma}}{R_{kn}^5 R_{nl}^5} \times \\ \times \alpha_{v\rho}^{(k)} \alpha_{\sigma\nu}^{(n)} \alpha_{\pi\tau}^{(l)} E_{\tau} - \sum_{n, l}'' \sum_{\rho, \sigma, \nu, \tau} \frac{3R_{kn\rho} R_{kn\sigma}}{R_{kn}^3 R_{nl}^3} \alpha_{v\rho}^{(k)} \alpha_{\sigma\nu}^{(n)} \alpha_{\nu\tau}^{(l)} E_{\tau} - \\ - \sum_{n, l}'' \sum_{\rho, \nu, \pi, \tau} \frac{3R_{nl\mu} R_{nl\pi}}{R_{nl}^5 R_{kn}^3} \alpha_{v\rho}^{(k)} \alpha_{\rho\mu}^{(n)} \alpha_{\pi\tau}^{(l)} E_{\tau} + \\ + \sum_{n, l}'' \sum_{\rho, \nu, \tau} \frac{1}{R_{kn}^3 R_{nl}^3} \alpha_{v\rho}^{(k)} \alpha_{\rho\nu}^{(n)} \alpha_{\nu\tau}^{(l)} E_{\tau}. \quad (11,128)$$

Первые три члена (11,128) совпадают с вычисленными ранее, остальные члены характеризуют взаимодействия во втором приближении, при учете промежуточных групп. Фазовые факторы этих групп сокращаются и мы получаем, действуя попрежнему, выражение для доли g , связанной с членами второго приближения

$$g^{(2)} = \frac{\pi}{3\lambda} \sum_{k, n, l} \sum_{s, \nu, t} \alpha_{ks} \alpha_{\nu n} \alpha_{it} (\vec{R}_{kl} [\vec{l}t, \vec{k}s]) \times \\ \times \left\{ \frac{9(\vec{R}_{kn} \vec{k}s) (\vec{R}_{kn} \vec{n}\nu) (\vec{R}_{nl} \vec{n}t) (\vec{R}_{nl} \vec{l}t)}{R_{kn}^3 R_{nl}^5} - \frac{3(\vec{R}_{kn} \vec{k}s) (\vec{R}_{kn} \vec{n}\nu)}{R_{kn}^5 R_{nl}^3} (\vec{n}\nu, \vec{l}t) - \right. \\ \left. - \frac{3(\vec{R}_{nl} \vec{n}\nu) (\vec{R}_{nl} \vec{l}t)}{R_{nl}^5 R_{kn}^3} (\vec{n}\nu, \vec{k}s) \right\} + \\ + \frac{1}{R_{nl}^3 R_{kn}^3} (\vec{k}s, \vec{n}\nu) (\vec{n}\nu, \vec{l}t)}. \quad (11,129)$$

Выражение (11,129) упрощается в случае аксиальной симметрии эллипсоидов $\alpha^{(k)}$, $\alpha^{(n)}$, $\alpha^{(l)}$. Оно приводится к форме

$$g^{(2)} = \frac{\pi}{3k} \sum'_{k,n,l} \frac{1}{R_{kn}^3 R_{nl}^3} \{ A_k B_n A_l S_1 + A_k A_n B_l S_2 + A_n B_n B_l S_3 + \\ + B_k A_n A_l S_4 + B_k B_n A_l S_5 + B_k A_n B_l S_6 + B_k B_n B_l S_7 \}, \quad (11,129a)$$

где S — геометрические факторы, а

$$A_k = \alpha_{k1} + 2\alpha_{12}, \quad B_k = \alpha_{k1} - \alpha_{12} \quad \text{и т. д.}$$

Каждый член суммы (11,129a) обращается в нуль, если все три группы k , n , l изотропны, а также при наличии центра или плоскости симметрии для данных трех групп. Для того чтобы три группы, взаимодействуя, давали бы оптическую активность, необходимо, чтобы хотя бы одна из них была анизотропной — имела бы B , отличное от нуля.

В третьем приближении учитывается взаимодействие четырех групп. В этом приближении группы могут быть изотропными, так как через четыре точки в общем случае нельзя провести плоскость, которая являлась бы плоскостью симметрии. Для аксиально-симметричных групп получаем выражение

$$g^{(3)} = \frac{\pi}{3k} \sum'_{k,n,m,l} \frac{1}{R_{kn}^3 R_{lm}^3 R_{ml}^3} \{ A_k A_n A_m A_l S'_1 + \\ + A_k A_n A_m B_l S'_2 + \dots + B_k B_n B_m B_l S'_{16} \}, \quad (11,130)$$

где $S'_1 \dots S'_{16}$ — геометрические факторы. В случае изотропных групп

$$g^{(3)} = \frac{3\pi}{k} \sum'_{k,n,m,l} \frac{\alpha^{(k)} \alpha^{(n)} \alpha^{(m)} \alpha^{(l)}}{R_{kn}^3 R_{lm}^3 R_{ml}^3} \{ (\vec{R}_{kn} \vec{R}_{ml}) \vec{R}_{kl} \} \times \\ \times \{ 3(\vec{R}_{ln} \vec{R}_{mm}) (\vec{R}_{nm} \vec{R}_{ll}) + (\vec{R}_{nm} \vec{R}_{ml}) \vec{R}_{kn} + \\ + (\vec{R}_{ln} \vec{R}_{mm}) \vec{R}_{kl} - (\vec{R}_{kn} \vec{R}_{ml}) \vec{R}_{nm} \} \quad (11,131)$$

Порядок величины g в первом приближении есть

$$\frac{\omega^2}{kR^2} = \frac{R}{k} \alpha \left(\frac{\omega}{R^3} \right),$$

во втором приближении

$$\frac{R}{l} \alpha \left(\frac{\alpha}{R^3} \right)^2$$

и в n -ом приближении

$$\frac{R}{l} \alpha \left(\frac{\alpha}{R^3} \right)^n.$$

Предлагаемая теория исходит из дипольного ван-дер-ваальсовского взаимодействия группы атомов и связей и, следовательно, пригодна лишь для таких молекул, которые не очень компактны — в которых кубы расстояний R значительно больше α . Следовательно каждое последующее приближение дает долю g все меньшей и меньшей величины. Однако если взаимодействующие группы обладают малой анизотропией, т. е.

$$\alpha_{k1} - \alpha_{k2} \ll \alpha_{k1} + 2\alpha_{k2},$$

доли третьего приближения в форме (11,130) могут иметь наибольшее значение. Это относится так же к случаю соединений с асимметрическим атомом углерода, в которых векторы \vec{k}_1 , \vec{K}_k и \vec{I} коллинеарны (см. выше).

На протяжении ряда лет шла дискуссия о том, следует ли считать взаимодействующие группы в оптиически-активной молекуле изотропными или анизотропными. Приведенными расчетами этот вопрос выясняется полностью. Группы являются, в общем случае, анизотропными, но при соблюдении условия $B \ll A$ имеется возможность ограничиться расчетом для изотропных групп. В этом случае число взаимодействующих групп должно быть не менее четырех и расчет проводится в третьем приближении. Если группы анизотропны, то их наименьшее число, необходимое для наличия оптической активности, уменьшается до двух.

Рассмотрим теперь как передается изложенной теорией дисперсия оптической активности и круговой дихроизм.¹ Ограничимся, для простоты, случаем двух полностью анизотропных групп с единственными отличиями от нуля значениями $\alpha_1^{(1)}$ и $\alpha_1^{(2)}$, которые мы будем обозначать соответственно α_1 и α_2 .

¹ М. В. Волькенштейн, ДАН 71, № 1 (1950).

Мы сможем сопоставить теорию поляризуемости с теорией Борна — Куна, если предположим, что каждой группе соответствует один осциллятор, т. е.

$$\alpha_1 = \frac{e^2}{m} \frac{f_1^{(0)}}{\omega_1^{(0)^2 - \omega^2}; \quad \alpha_2 = \frac{e^2}{m} \frac{f_2^{(0)}}{\omega_2^{(0)^2 - \omega^2}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} g &= \frac{2\pi}{3\lambda} \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{R^3} (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) S = \\ &= \frac{2\pi}{3\lambda} \frac{e^4}{m^2} \frac{f_1^{(0)} f_2^{(0)}}{R^3} (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) \frac{S}{\omega_2^{(0)^2 - \omega_1^{(0)^2}} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{\omega_1^{(0)^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_2^{(0)^2 - \omega^2}} \right\}, \end{aligned} \quad (11,132)$$

где

$$S = \frac{3 (\vec{R}, \vec{1}) (\vec{R}, \vec{2})}{R^2} - (\vec{1}, \vec{2}).$$

Приведем для сравнения формулу, получаемую на основе осцилляторной модели. Она отличается от (11,108) заданным характером дипольной связи. В нашем случае

$$\sin \theta \cos \theta = \frac{\sqrt{f_1 f_2}}{R^4} \frac{S (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}])}{\sqrt{(\omega_2^{(0)^2 - \omega_1^{(0)^2})^2 \frac{m^2}{e^4} + \frac{4f_1^{(0)} f_2^{(0)} S^2}{R^6}}}$$

Отметим, что для двух ортогональных осцилляторов фактор $(\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) S$, характеризующий дипольное взаимодействие, обращается в нуль. Получаем

$$\begin{aligned} g &= \frac{2\pi}{3\lambda} \frac{e^2}{m} \frac{f_1 f_2}{R^3} (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) \frac{S}{\sqrt{(\omega_2^{(0)^2 - \omega_1^{(0)^2})^2 \frac{m^2}{e^4} + \frac{4f_1 f_2 S^2}{R^6}}} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2} \right\}. \end{aligned} \quad (11,132a)$$

Сравнение формул (11,132) и (11,132a) показывает, что они совпадают, если считать частоты не меняющимися в резуль-

тате взаимодействия и пренебречь членом $\frac{4f_1 f_2 S^2}{R^6}$ в знаменателе (11,132а). Иными словами, теория поляризуемости, пренебрегающая изменением частот* в результате взаимодействия, соответствует случаю слабой связи в осцилляторной модели. При совпадении частот $\omega_1^{(0)} = \omega_2^{(0)}$ теория поляризуемости дает

$$g = \frac{2\pi}{3\lambda} \frac{e^4}{m^2} \frac{f_1 f_2}{R^3} (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) \frac{S}{(\omega^{(0)2} - \omega^2)^2}, \quad (11,132б)$$

а осцилляторная модель

$$g = \frac{\pi}{3\lambda} \frac{e^2}{m} \sqrt{f_1 f_2} (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) \left\{ \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} - \frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2} \right\}. \quad (11,132в)$$

В этом случае совпадения уже нет и формула (11,132б) не передает дисперсионной зависимости оптической активности. Тем самым, теория поляризуемости не может применяться для истолкования дисперсии оптической активности у веществ с симметрией C_2 алленового типа.

Рассмотрим закономерности кругового дихроизма. Теория поляризуемости дает

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_1 &= \frac{4\pi}{\lambda} (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) \frac{S}{R^3} \frac{e^2}{m} \frac{f_2}{\omega_2^{(0)2} - \omega^2} \\ -\Gamma_2 &= \frac{4\pi}{\lambda} (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) \frac{S}{R^3} \frac{e^2}{m} \frac{f_1}{\omega_1^{(0)2} - \omega^2} \end{aligned} \right\} \quad (11,133)$$

т. е. выполняется условие (11,92)

$$\Gamma_1 : \Gamma_2 = -f_2 : f_1.$$

Считая, что направления собственных векторов нормальных колебаний совпадают с направлениями $\vec{1}$ и $\vec{2}$, изменениями которых в результате взаимодействия мы пренебрегаем (это законно для случая слабой связи), получаем следующее выражение для Γ на основе осцилляторной модели

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_1 &= \frac{4\pi}{\lambda} (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) \frac{S}{R^3} \frac{2f_1 f_2}{f_1 A_+ + f_2 A_-} \\ -\Gamma_2 &= \frac{4\pi}{\lambda} (\vec{R} [\vec{2}, \vec{1}]) \frac{S}{R^3} \frac{2f_1 f_2}{f_1 A_- + f_2 A_+} \end{aligned} \right\} \quad (11,134)$$

где

$$A_{\pm} = \sqrt{\frac{n^2}{c^4} (\omega_2^{(0)^2} - \omega_1^{(0)^2})^2 + 4 \frac{f_1 f_2 S}{R^3} \pm \frac{m}{e^2} (\omega_2^{(0)^2} - \omega_1^{(0)^2})}$$

При $f_1 = f_2$ и $\omega_2^{(0)} = \omega_1^{(0)}$, имеем

$$\Gamma_1 = -\Gamma_2 = \frac{4\pi}{7} (\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}]),$$

а при $f_1 \gg f_2$

$$\Gamma_1 \cong \frac{4\pi}{\lambda} (\vec{R}[\vec{2}, \vec{1}]) \frac{S}{R^3} \frac{e^2}{m} \frac{f_2}{\omega_2^{(0)^2} - \omega_1^{(0)^2}} \cong -\frac{f_2}{f_1} \Gamma_1 \quad (11,133a)$$

приближенное выражение, совершенно аналогичное (11,133) строго получаемому в теории поляризуемости. В этом случае максимальное значение Γ (11,117) уже не достигается. Тем не менее, формулы (11,133), (11,133a) дают правильный порядок величины Γ .

Ниже мы рассмотрим приложенные иложенных представлений к опычному материалу.

§ 67. Квантовомеханическая теория оптической активности

Мы убедились в том, что классическая теория позволяет найти разумное объяснение большинству фактов, относящихся к явлению оптической активности. Однако классическая теория имеет принципиальные ограничения. На ее основе невозможен точный расчет оптической активности того или иного конкретного соединения. Мы видели, что теория поляризуемости имеет серьезные ограничения и, в частности, совершенно неприменима к соединениям неаддитивного характера, в которых взаимодействие электронных оболочек отдельных групп и связей в молекуле особенно значительно. Квантовомеханическая теория, как это всегда имеет место в случае многоэлектронных систем, позволяет в принципе точно решать такие задачи, но практически непригодна для этих целей в настоящее время по причине чрезвычайных математических трудностей. Именно поэтому применение и разработка полуэмпирической теории оптической активности необходимы так же, как и в других областях молекулярной оптики. Тем не менее, квантовомеханическая теория оптической активности представляет значительный интерес, так как с ее помощью удается вскрыть физический смысл явления, недоступный классической теории, несмотря на все успехи последней. В связи с этим, необходимо подчеркнуть следующее обстоятельство. Классическая и квантовая теории приводят, как мы видели, к адекватным результатам в тех случаях, в которых можно ограничиться процессами

дипольного излучения и поглощения света. К таким процессам полностью применима модель электрона — гармонического осциллятора. В оптической активности существенную роль играет магнитное дипольное а также, как мы увидим, квадрупольное излучение и поглощение. Следовательно, непосредственное применение классической осцилляторной модели к теории оптической активности молекул и кристаллов требует осторожности.

Приведем теперь подробное квантовомеханическое рассмотрение поведения молекулы — многоэлектронной системы — в электромагнитном поле световой волны с учетом различия фаз волны в разных точках молекулы. Следовательно, наш вывод должен отличаться от приведенного в § 13 (гл. 3) тем, что вектор — потенциал волны \vec{A} должен отдельно вычисляться для каждой точки в молекуле. В точке, в которой находится l -яя частица, имеем

$$A_x^l = A_x^0 + (\vec{r}_l \text{grad}_0 A_x) \quad (11,135)$$

и оператор возмущения имеет, в отличие от (3,77), вид

$$H' = -\frac{e}{c} \sum_l \frac{1}{m_l} \left\{ \vec{A}^0 \vec{j}_l + (\vec{r}_l \nabla_0 A_x) j_{lx} + (\vec{r}_l \nabla_0 A_y) j_{ly} + (\vec{r}_l \nabla_0 A_z) j_{lz} \right\}, \quad (11,136)$$

где j_l оператор импульса, равный $-i\hbar \nabla_l$.

Члены, содержащие $\nabla_0 A_x$ и т. д., можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} (\vec{r}_l \text{grad}_0 A_x) j_{lx} &= x_l \frac{\partial A_x}{\partial x} j_{lx} + \frac{1}{2} \left(y_l \frac{\partial A_x}{\partial y} j_{lx} + x_l \frac{\partial A_x}{\partial y} j_{ly} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \left(z_l \frac{\partial A_x}{\partial z} j_{lx} + x_l \frac{\partial A_x}{\partial z} j_{lz} \right) + \frac{1}{2} \left(y_l \frac{\partial A_x}{\partial y} j_{lx} - x_l \frac{\partial A_x}{\partial y} j_{ly} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \left(z_l \frac{\partial A_x}{\partial z} j_{lx} - x_l \frac{\partial A_x}{\partial z} j_{lz} \right) \quad \text{и т. д.} \quad (11,137) \end{aligned}$$

Первые три члена (11,137) дадут квадрупольные члены, которые мы сейчас не будем рассматривать (см. ниже). Собирая остальные члены (11,137), получаем

$$H' = -\frac{e}{c} \sum_l \frac{1}{m_l} \left\{ \vec{A}^0 \vec{j}_l + \frac{1}{2} \left(\text{rot}_0 \vec{A} \left[\vec{r}_l \vec{j}_l \right] \right) \right\}. \quad (11,138)$$

Итак

$$\begin{aligned} \int \psi_n^{0*} H' \psi_0^0 dz &= \left\{ \frac{e}{c} \int \psi_n^0 \left(\sum_l \frac{1}{m_l} \vec{j}_l \right) \psi_0^0 dz \cdot \vec{A}^0 + \right. \\ &\left. + \frac{e}{2c} \int \psi_n^{0*} \left(\sum_l \frac{1}{m_l} \left[\vec{r}_l \vec{j}_l \right] \right) \psi_0^0 dz \cdot \text{rot}_0 \vec{A} \right\}. \quad (11,139) \end{aligned}$$

И, согласно (3,79а), получаем

$$\int \Psi_n^{0*} \Psi_0^0 d\tau = - \left\{ \frac{i}{c} \frac{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0}{\hbar} \int \psi_n^{0*} \vec{p} \psi_0^0 d\tau \cdot \vec{A}^0 + \right. \\ \left. + \int \psi_n^{0*} \vec{M} \psi_0^0 d\tau \cdot \text{rot}_0 \vec{A} \right\} e^{i \frac{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0}{\hbar} t}. \quad (11,139a)$$

В силу (3,81), по аналогии с (3,83), получаем

$$c_n = \frac{1}{2} \left\{ \frac{i (\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)}{c \hbar} \int \psi_n^{0*} \vec{p} \psi_0^0 d\tau \cdot \vec{A}^0 + \right. \\ \left. + \int \psi_n^{0*} \vec{M} \psi_0^0 d\tau \cdot \text{rot}_0 \vec{A}^0 \right\} \left\{ \frac{e^{i \frac{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}}{\hbar} t}}{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}} + \frac{e^{i \frac{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0 - \mathfrak{E}}{\hbar} t}}{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0 - \mathfrak{E}} \right\}. \quad (11,140)$$

В отличие от (3,85), индуцированный дипольный момент равен

$$\vec{p}' = \text{Re} \sum_n \left\{ \frac{i (\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)}{c \hbar} \vec{p}_{0n} (\vec{p}_{n0} \vec{A}^0) + \vec{p}_{0n} (\vec{M}_{n0} \text{rot} \vec{A}^0) \right\} \times \\ \times \left\{ \frac{e^{i \frac{\mathfrak{E}}{\hbar} t}}{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}} + \frac{e^{i \frac{\mathfrak{E}}{\hbar} t}}{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0 - \mathfrak{E}} \right\}, \quad (11,141)$$

где

$$\vec{p}_{0n} = \int \psi_0^{0*} \vec{p} \psi_n^0 d\tau \text{ и т. д.}$$

Преобразуя временной фактор и вводя вместо \vec{A}^0 и $\text{rot} \vec{A}^0$ $\vec{E}, \vec{E}, \vec{H}, \vec{H}$, получим выражение (3,86), дополненное двумя новыми членами

$$\vec{p}' = 2 \text{Re} \left\{ \sum_n \frac{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0}{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2} \vec{p}_{0n} (\vec{p}_{n0} \vec{E}^0) + \right. \\ \left. + \sum_n \frac{i \hbar (\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2}{\{ (\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2 \} \mathfrak{E}^2} \vec{p}_{0n} (\vec{p}_{n0} \vec{E}^0) + \right. \\ \left. + \sum_n \frac{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0}{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2} \vec{p}_{0n} (\vec{M}_{n0} \vec{H}^0) + \right. \\ \left. + \sum_n \frac{i \hbar}{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2} \vec{p}_{0n} (\vec{M}_{n0} \vec{H}^0) \right\}. \quad (11,142)$$

Аналогичным образом получаем выражение индуцированного магнитного момента

$$\begin{aligned} \vec{M}' = 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_n \frac{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0}{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2} \vec{M}_{0n} (\vec{p}_{n0} \dot{E}^0) + \right. \\ \left. + \sum_n \frac{i\hbar (\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2}{\{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2\} \mathfrak{E}^2} \vec{M}_{0n} (\vec{p}_{n0} \dot{E}^0) + \right. \\ \left. + \sum_n \frac{\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0}{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2} \vec{M}_{0n} (\vec{M}_{n0} \dot{H}^0) + \right. \\ \left. + \sum_n \frac{i\hbar}{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2} \vec{M}_{0n} (\vec{M}_{n0} \dot{H}^0) \right\}. \end{aligned} \quad (11,143)$$

Легко видеть, что вещественная часть второго члена в выражении (11,142) и последнего члена в выражении (11,143) равны нулю. В самом деле, эти члены чисто мнимые, так как содержат множитель i и $\vec{p}_{0n} \vec{p}_{n0} \equiv (\vec{p}_{0n})^2$, $\vec{M}_{n0} \vec{M}_{n0} \equiv (\vec{M}_{0n})^2$.

Последний член (11,142) можно переписать в виде

$$\operatorname{Re} \{ i \vec{p}_{0n} \vec{M}_{n0} \} = -\operatorname{Im} \{ \vec{p}_{0n} \vec{M}_{n0} \}. \quad (11,144)$$

Наконец, второй член (11,143) можно преобразовать так:

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \frac{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2}{\mathfrak{E}^2 \{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2\}} \vec{M}_{0n} (\vec{p}_{n0} \dot{E}^0) = \frac{i\hbar}{\mathfrak{E}^2} \sum_n \vec{M}_{0n} (\vec{p}_{n0} \dot{E}^0) + \\ + i\hbar \sum_n \frac{1}{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2} \vec{M}_{0n} (\vec{p}_{n0} \dot{E}^0) = \frac{i\hbar}{\mathfrak{E}^2} (\vec{M} \vec{p})_{00} \dot{E}^0 + \\ + \sum_n \frac{i\hbar}{(\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}_0)^2 - \mathfrak{E}^2} \vec{M}_{0n} \vec{p}_{n0} \dot{E}^0. \end{aligned} \quad (11,145)$$

Первый член правой части (11,145) — чисто мнимый и его вещественная часть равна нулю. Так как матричные элементы и \vec{M} и \vec{p} — эрмитовы, имеем

$$\vec{M}_{0n} \vec{p}_{n0} = (\vec{p}_{0n} \vec{M}_{n0})^*$$

и

$$\operatorname{Im} \{ \vec{M}_{0n} \vec{p}_{n0} \} = -\operatorname{Im} \{ \vec{p}_{0n} \vec{M}_{n0} \}.$$

Для рассмотрения свойств изогрунной среды необходимо усреднить выражения (11,142) и (11,143) по всем направлениям молекулы относительно поля. Мы усредним величины типа

$$\vec{p} (\vec{p} \dot{E}) = \vec{p} p \dot{E} \cos \vartheta.$$

Нас интересует слагающая в направлении поля, равная в данном случае

$$ppE \cos^2 \theta.$$

Среднее значение этой величины равно

$$\frac{1}{3} ppE, \quad \text{т. е. } \overrightarrow{ppE} = \frac{1}{3} p \overrightarrow{pE}.$$

Таким образом, усреднение вводит множитель $1/3$. Окончательно имеем

$$\left. \begin{aligned} \vec{p}' &= a\vec{E}' + \delta\vec{H}' + \xi\vec{H}' \\ \vec{M}' &= \gamma\vec{H}' + \delta\vec{E}' - \xi\vec{E}' \end{aligned} \right\} \quad (11,146)$$

где средняя поляризуемость (ср. (3,38))

$$a = \frac{2}{3h} \sum_n \frac{\omega_{n0} (P_{0n})^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}. \quad (11,147)$$

Средняя магнитная восприимчивость

$$\gamma = \frac{2}{3h} \sum_n \frac{\omega_{n0} (M_{0n})^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}. \quad (11,148)$$

Величина δ

$$\delta = \frac{2}{3h} \sum_n \frac{\omega_{n0} \operatorname{Re} (p_{0n} M_{n0})}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}. \quad (11,149)$$

Среднее значение гирации

$$\xi = \frac{g}{2\pi\omega} = -\frac{2}{3h} \sum_n \frac{\operatorname{Im} (p_{0n} M_{n0})}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}. \quad (11,150)$$

Здесь $\omega_{n0} = \frac{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0}{h}$, \vec{E}' — действующее поле.

Полученные нами уравнения отличаются от (11,25б) членами, содержащими δ . Легко показать, что эти члены практически не

играют роли в оптической активности. Подставляя $\vec{E}' = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}$, имеем

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \vec{E} + 4\pi N_1 \vec{p}' = \vec{E} + 4\pi N_1 a \left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3} N_1 \vec{p}' \right) + 4\pi N_1 \delta \vec{H} + 4\pi N_1 \beta \vec{H}' \\ \vec{B} &= \vec{H} + 4\pi N_1 \vec{M}' = \vec{H} + 4\pi N_1 \chi \vec{H} + 4\pi N_1 \delta \left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3} N_1 \vec{p}' \right) - \\ &\quad - 4\pi N_1 \beta \left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3} N_1 \vec{p}' \right),\end{aligned}$$

откуда

$$\vec{p}' = \frac{a}{1 - \frac{4\pi}{3} N_1 a} \vec{E} + \frac{\delta}{1 - \frac{4\pi}{3} N_1 a} \vec{H} + \frac{\beta}{1 - \frac{4\pi}{3} N_1 a} \vec{H}'.$$

И с точностью до величин первого порядка относительно β и δ ,

$$\vec{M}' = \chi \vec{H} + \frac{\delta}{1 - \frac{4\pi}{3} N_1 a} \vec{E} - \frac{\beta}{1 - \frac{4\pi}{3} N_1 a} \vec{E}'.$$

Окончательно

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon \vec{E} + \delta' \vec{H} \pi N_1 \frac{\epsilon + 2}{3} - \beta' \vec{H}' \pi N_1 \frac{\epsilon + 2}{3} \\ \vec{B} &= (1 + 4\pi N_1 \chi) \vec{H} + \delta' 4\pi N_1 \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} - \beta' 4\pi N_1 \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E}'.\end{aligned}\quad (11,151)$$

Пренебрегая величиной $4\pi N_1 \chi$ по сравнению с единицей и обозначив

$$\begin{aligned}\delta' 4\pi N_1 \frac{\epsilon + 2}{3} &= \delta' \\ \beta' 4\pi N_1 \frac{\epsilon + 2}{3} &= \beta',\end{aligned}$$

имеем

$$\left. \begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon \vec{E} + \delta' \vec{H} + \beta' \vec{H}' \\ \vec{B} &= \vec{H} + \delta' \vec{E} - \beta' \vec{E}'\end{aligned} \right\} \quad (11,152)$$

Для световой волны, распространяющейся вдоль оси z

$$\begin{aligned}nH_y &= D_x & nE_y &= B_x \\ -nH_x &= D_y & nE_x &= B_y \\ 0 &= D_z & 0 &= B_z.\end{aligned}$$

Получаем уравнения

$$\begin{aligned} nH_y &= \varepsilon E_x + (\delta' + i\omega\beta') H_x & -nE_y &= H_x + (\delta' - i\omega\beta') E_x \\ -nH_x &= \varepsilon E_y + (\delta' + i\omega\beta') H_y & nE_x &= H_y + (\delta' - i\omega\beta') E_y. \end{aligned}$$

Исключая H_x , H_y , получим

$$\begin{aligned} n^2 E_x - n(\delta' - i\omega\beta') E_y &= \varepsilon E_x + (\delta' + i\omega\beta') \{-nE_y - (\delta' - i\omega\beta') E_x\} \\ n^2 E_y + n(\delta' - i\omega\beta') E_x &= \varepsilon E_y + (\delta' + i\omega\beta') \{nE_x - (\delta' - i\omega\beta') E_y\}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} (\varepsilon - \delta'^2 - \omega^2\beta'^2 - n^2) E_x - 2i\omega n\beta' E_y &= 0 \\ 2i\omega n\beta' E_x + (\varepsilon - \delta'^2 - \omega^2\beta'^2 - n^2) E_y &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11.153)$$

Мы видим, что величина δ' входит только в члены второго порядка малости, которыми можно пренебречь. Показатели преломления выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} n_+ &= n - \omega\beta' \\ n_- &= n + \omega\beta' \end{aligned}$$

и

$$\delta = \frac{\pi}{\lambda_0} (n_- - n_+) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \omega\beta' = \frac{8\pi^2}{3} N_1 \frac{n^2 + 2\omega\beta'}{\lambda_0}. \quad (11.154)$$

Таким образом, квантовомеханическое выражение гирации непосредственно связывает эту величину с матричными элементами электрического дипольного момента и магнитного дипольного момента. Все свойства величины гирации, рассмотренные выше, воспроизводятся и квантовомеханической теорией. Легко доказать, что сумма числителей формулы (11,150) равна нулю:

$$\sum_n \text{Im} (p_{0n} M_{n0}) = \text{Im} \sum_n (p_{0n} M_{n0}) = \text{Im} (pM)_{00} = 0,$$

так как $(pM)_{00}$ — величина вещественная.

Рассмотрим свойства симметрии β . В квантовомеханической теории они особенно наглядны. Если система имеет центр симметрии, то все ее состояния, нумеруемые индексом n , разделяются на четные и нечетные — сохраняющие или меняющие знак при отражении в центре. Оператор электрического момента p имеет свойства полярного вектора и, следовательно, меняет знак при отражении в центре. Следовательно, p_{0n} отлично от нуля только для таких состояний n , четность которых отлична от четности нулевого уровня. В самом деле, в противном случае при отражении в центре, мы получим

$$\vec{p}_{0n} = \int \psi_0^* \vec{p} \psi_n d\tau = - \int \psi_0^* \vec{p} \psi_n d\tau = 0.$$

Напротив, оператор магнитного момента имеет свойства аксиального вектора — асимметрического тензора второго ранга и сохраняет свой знак при отражении в центре. Следовательно, $M_{\mu\nu}$ отлично от нуля только при одинаковой четности ψ_n и ψ_0 . Таким образом, скалярное произведение — псевдоскаляр $\vec{p}_{0n} \vec{M}_{\mu\nu}$ равен нулю для любых значений n . При помощи аналогичных соображений, определяемых различием в свойствах симметрии \vec{p} и \vec{M} , доказывается, что и при наличии плоскости симметрии β обращается в нуль. Столь же легко показать, что у зеркального антипода данной молекулы параметр β будет иметь противоположный знак. Квантомеханическая теория приводит к соотношениям для кругового дихроизма, аналогичным полученным выше.

Нетрудно осуществить прямой переход от общей квантовой теории оптической активности к молекулярной и модельной теории, которые были рассмотрены в § 64 и § 66. Кирквуд¹ вывел формулы теории поляризуемости (первое приближение), аналогичные (11,126) и (11,126а), исходя из основного соотношения (11,150) и предполагая локализованные электронные переходы в отдельных группах молекулы. Такое предположение эквивалентно основной идее валентно-оптической схемы. Задача решается методом теории возмущений с возмущающим потенциалом в той же форме, в которой мы им пользовались в классической теории. Указанные результаты получаются, если пренебречь членами, содержащими произведение матричного элемента \vec{p} одной группы молекулы и матричного элемента \vec{M} другой группы, а также членами, содержащими произведение матричных элементов p и M для одной и той же группы. Можно показать, что эти члены действительно сравнительно малы и ими можно пренебречь, если не учитывать разности фаз световой волны в различных точках одной и той же группы. Мы уже говорили о причинах ограниченной применимости такого рода теории.

Построение квантомеханического аналога осцилляторной модели не составляет никакого труда. Задача сводится к простому квантованию гармонического осциллятора. Конечно, никаких принципиально новых результатов при этом получить не удастся.

Наибольший интерес представляет применение квантовой механики оптической активности к построению так называемой одно-электронной теории. Эта теория позволяет в особенно ясной форме установить связь между оптической активностью и спектром поглощения вещества. Как известно, в спектрах атомов и молекул мы встречаемся почти исключительно с одноэлектронными переходами. Будем рассматривать электрон хромофорной группы молекулы, переходы которого ответственны за длинноволновые полосы поглощения вещества, считая, что такой электрон находится под возмущающим действием соседних, асимметрично расположенных групп

¹ J. Kirkwood, цит. выше.

молекулы. Тогда для двух каких-либо невырожденных состояний электрона a и b имеем, согласно теории возмущений,

$$\left. \begin{aligned} \psi_a &= \psi_a^0 + \sum_{i \neq a} c_{ia} \psi_i^0 \\ \psi_b &= \psi_b^0 + \sum_{j \neq b} c_{jb} \psi_j^0 \end{aligned} \right\}, \quad (11,155)$$

где

$$c_{ia} = \frac{\int \psi_i^{0*} V \psi_a^0 d\tau}{\mathcal{E}_a^0 - \mathcal{E}_i^0}, \quad c_{jb} = \frac{\int \psi_j^{0*} V \psi_b^0 d\tau}{\mathcal{E}_b^0 - \mathcal{E}_j^0}.$$

Функция V описывает возмущающее действие соседних групп. Параметр оптической активности выразится, как

$$\begin{aligned} \vec{p}_{ab} \vec{M}_{ba} &= \vec{p}_{ab}^0 \vec{M}_{ba}^0 + \sum_i c_{ia} (\vec{p}_{ib} \vec{M}_{ba} + \vec{p}_{ab} \vec{M}_{bi}) + \\ &+ \sum_j c_{jb} (\vec{p}_{aj} \vec{M}_{ba} + \vec{p}_{ab} \vec{M}_{ja}) + \\ &+ \text{члены высших порядков относительно } c. \end{aligned} \quad (11,156)$$

Так как в невозмущенных соотношениях ψ^0 переходы не дают никакой оптической активности,

$$\vec{p}_{ab}^0 \vec{M}_{ba}^0 = 0.$$

Для эффективного расчета необходимо, тем самым, располагать явными выражениями невозмущенных функций ψ^0 и возмущающих сил V . Функции ψ^0 могут быть найдены лишь в приближенной форме. Для полуколичественного рассмотрения можно представить ψ^0 , как водородоподобные функции или функции трехмерного осциллятора. Потенциал V можно построить из потенциалов центральных сил. Это могут быть либо дипольные силы, для которых

$$V = \frac{e\mu}{r^2} \cos \theta,$$

или поля ионов и ионных зарядов, расположенных внутри молекулы или по соседству с ней (существенно для изучения влияния межмолекулярного взаимодействия на оптическую активность)

$$V = \frac{Ze^2}{er}.$$

Наконец, особенно большую роль может играть перекрывание электронных оболочек атомов и связей, а также „обменное отталкивание“. При достаточно больших расстояниях между взаимодействующими атомами и отсутствии „электронного обмена“ можно ограничиться учетом потенциала типа ван-дер-ваальсовского. Это

именно и делается в работе Кирквуда и в классической молекулярной теории явления (§ 66).

Очевидно, что точные расчеты, основанные на одноэлектронной квантовой теории, являются невозможными. Однако полуколичественные оценки могут быть здесь весьма полезными.

Рассмотрим одно из простейших оптически-активных соединений, содержащих хромофор, карбонильную группу — метилциклопентанон¹ (рис. 142).

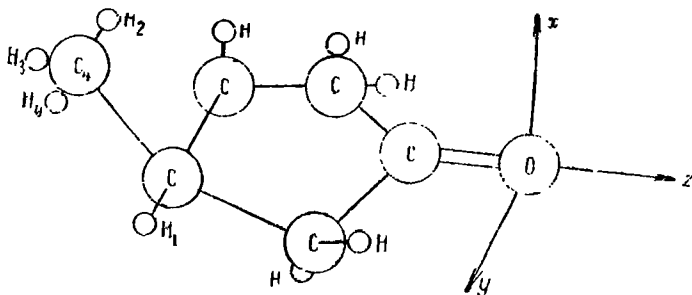


Рис. 142. Молекула метилциклопентанона.

Одноэлектронная теория дает возможность оценить долю вращения карбонильной группы. Так как в остальной части молекулы нет полярных групп или зарядов, возмущение в основном связано с неполной экранировкой ядер соседних атомов. Их потенциалы, выраженные с помощью водородоподобных собственных функций, имеют

$$V_{\text{H}} = -\frac{e^2}{a_0} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(1 + \frac{a_0}{r}\right)$$

$$V_{\text{C}} = -\frac{4e^2}{a_0} e^{-\frac{2,95r}{a_0}} \left\{ 1,07 \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 + 2,175 \left(\frac{r}{a_0}\right) + 2,213 + \frac{a_0}{r} \right\}$$

вид a_0 — боровский радиус.

Собственные функции для кислорода карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ также можно представить в форме, подобной функциям водородного атома. Можно показать, что за магнитный момент в направлении x (см. рис.) ответственен переход $2p_y \rightarrow 2p_z$, за электрический момент — переход $2p_y \rightarrow 3d_{x+y}$. Расчет парциального вращения $\text{C}=\text{O}$ -группы, определяемого возмущением, создаваемым асимметрично-расположенными атомами $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4$ и C_4 , дает $[M]_{\text{D}} = 59,1^\circ$. Опыт дает 130° . Совпадение по порядку величины достаточно убедительно.

¹ W. Kantsmann, J. Walter, H. Eyring. Chem. Rev. 26, 339 (1940).

§ 68. Оптическая активность и химическое строение

Из изложенного ясно, что оптическая активность непосредственно отображает строение молекул и должна быть весьма чувствительна к любым изменениям молекулярной структуры, к любым воздействиям на молекулу. Еще до создания теории явления был накоплен богатый экспериментальный материал по оптической активности химических соединений; его изучение сыграло большую роль в развитии стереохимии. В этой области особенно велики заслуги замечательного русского химика Л. А. Чугаева, установившего ряд фундаментальных закономерностей, связывающих оптическую активность с химическим строением.

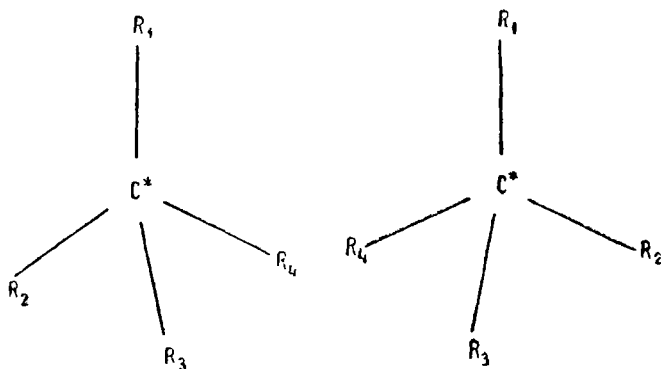


Рис. 143. Антиподы молекулы с асимметрическим атомом углерода.

Подавляющее большинство оптически-активных органических соединений представлено молекулами, лишенными каких бы то ни было элементов симметрии. В силу того, что валентности атома углерода в том случае, когда он образует единичные связи, направлены под тетраэдрическими углами, любое соединение с таким атомом C , к которому присоединены два одинаковых радикала, не может быть оптически активным. В самом деле, плоскость, проходящая через атом C и радикалы R_1, R_2 в молекуле $R_1R_2C(R_3)_2$, является плоскостью симметрии этой молекулы (она имеет симметрию C_{2v}) и, согласно изложенному, оптической активности в этом случае

не может быть. Напротив, соединение $R_1R_2CR_3R_4$, лишешное плоскости (и центра) симметрии, должно дать активные антиподы (рис. 143).

Атом углерода, к которому присоединены четыре различных атома или группы, называется ассиметрическим атомом углерода и обычно отмечается звездочкой. В течение длительного времени в химии считалось, что для возникновения оптической активности наличие ассиметрического атома углерода является необходимым. Однако в дальнейшем были обнаружены оптически-активные соединения, не содержащие ассиметрического атома и имеющие симметрию C_2 , например (рис. 144).

Были также открыты оптически-активные соединения, вообще не содержащие атома углерода или подобного ему положительно-заряженного четырехвалентного иона N^+ .

Теперь мы знаем, что за оптическую активность ответственен не какой-то „ассиметрический“ атом, а ассиметрия молекулы в целом — отсутствие у нее плоскости и центра симметрии. Тем не менее, опыт показывает, что практически оптическая активность связана с определенной группой атомов в молекуле, полоса поглощения которой становится циркулярно-дихроичной под возмущающим влиянием ассиметрично расположенных соседних групп. Такова группа N_B в примере, рассмотренном на стр. 655, и группа $C=O$ в примере, рассмотренном на стр. 675. С точки зрения теории поляризуемости (§ 66) очевидно, что такой определяющей группой должна быть группа с наибольшей анизотропией поляризуемости. В тесной связи с этими фактами находятся важнейшие эмпирические правила, найденные Чугаевым. Первое из них гласит, что молекулярное вращение гомологических соединений стремится к предельному значению.¹

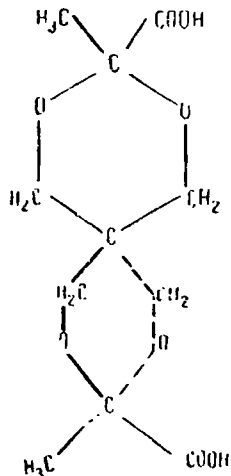


Рис. 144. Оптически-активная молекула без ассиметрического атома.

¹ Л. А. Чугаев. Вег. 31, 363 (1898).

Иллюстрируем это примерами ментиловых эфиров жирных кислот¹ — производных ментола:

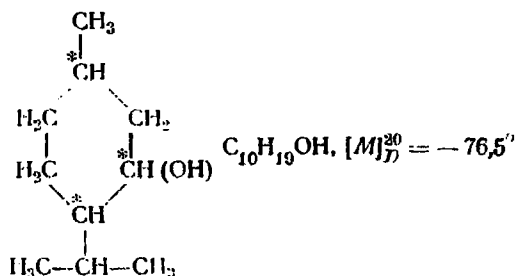


ТАБЛИЦА 97

Ментиловый эфир	$[\theta]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
$HCO_2C_{10}H_{19}$	$-79,52^\circ$	146,3
$CH_3CO_2C_{10}H_{19}$	$-79,42^\circ$	$-157,3$
$C_2H_5CO_2C_{10}H_{19}$	$-75,51^\circ$	$-160,2$
$C_3H_7CO_2C_{10}H_{19}$	$-69,52^\circ$	$-156,9$
$C_4H_9CO_2C_{10}H_{19}$	$-65,55^\circ$	$-157,3$
$C_6H_{11}CO_2C_{10}H_{19}$	$-62,07^\circ$	$-157,7$
$C_6H_{13}CO_2C_{10}H_{19}$	$-58,85^\circ$	$-157,7$
$C_7H_{15}CO_2C_{10}H_{19}$	$-55,25^\circ$	$-155,8$
$C_8H_{17}CO_2C_{10}H_{19}$	$-53,16^\circ$	$-157,3$

Предельное значение достигается здесь уже во втором члене ряда. Смысл найденной закономерности очевиден в свете изложенных выше теоретических соображений. Ясно, что введение односторонних заместителей, все более и более пространственно удаленных от асимметричной части молекулы, содержащей ментил, не может заметно сказываться на оптической активности, как это показывает и теория поляризуемости и квантовомеханические соображения. Второе правило Чугасва тесно связано с приведенным. Чугаев говорит, что чем ближе

¹ Л. А. Чугаев. С. R. 119, 906 (1894); ЖРФХО, ч. хим. 34, 606 (1902).

находится неактивный заместитель к асимметрическому комплексу, тем значительнее его оптическое действие. По мере постепенного удаления этого заместителя его действие ослабляется ступенчатым образом и, наконец, исчезает вовсе.¹ Очевидно, что первое правило есть следствие второго. Насколько сильно влияют на оптическую активность близкие заместители, видно из следующей таблицы (табл. 98).

Т а б л и ц а 98

Соединения ментола		$[\theta]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Этилментан ²	$C_{10}H_{19} \cdot C_2H_5$	-12,25°	-20,6
Ментилхлорид ²	$C_{10}H_{19} \cdot Cl$	-51,23°	-89,5
Ментол	$C_{10}H_{19} \cdot OH$	-48,96°	-76,5
Метилментоловый эфир ³	$C_{10}H_{19} \cdot OCH_3$	-95,67°	-126,6
Этилментоловый эфир ³ .	$C_{10}H_{19} \cdot OC_2H_5$	-98,32°	-181,2
Бензилментоловый эфир ³	$C_{10}H_{19} \cdot OCH_2C_6H_5$	-94,62°	-232,7
Ментилацетат	$C_{10}H_{19} \cdot OCOCH_3$	-79,41°	-157,3
Ментилбензоат	$C_{10}H_{19} \cdot OCO C_6H_5$	-91,95°	-239,0
Ментиламин	$C_{10}H_{19}NH_2$	-39,97°	- 62,0
Диметилментиламин ³ . .	$C_{10}H_{19} \cdot N (CH_3)_2$	-58,66°	-107,4
Этилментиламин ³	$C_{10}H_{19} \cdot NHC_2H_5$	-83,45°	-152,7
Диэтилментиламин ³ . .	$C_{10}H_{19} \cdot N (C_2H_5)_2$	-114,80°	-242,2

В настоящее время правило Чугаева получило название вичинального правила. Его открытие в зарубежной литературе часто приписывают Фрейдбергу. В действительности заслуга тщательного и систематического изучения оптической активности органических соединений и установления этой наиболее важной закономерности принадлежит Чугаеву, в работе которого нашли блестящее выражение глубокие идеи Бутлерова и Марковникова о взаимодействии частей молекулы. Марковников

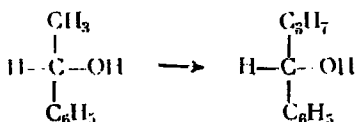
¹ Л. А. Чугасв. Бер. 31, 1777 (1898).

² А. Курсанов. Ann. d. Chem. 318, 336 (1901); ЖРФХО, ч. хим. 46, 815 (1914).

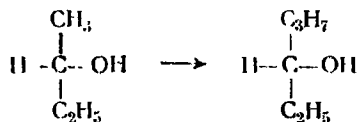
³ Чугасв. ЖРФХО, ч. хим. 34, 605 (1902).

писал: „Характер элементов в соединениях обуславливается не только элементами, связанными с ними непосредственно, но также и теми, которые удерживаются с ними в одной химической системе только посредством какого-либо многоатомного элемента... Вообще, влияние какого-либо элемента на другие ослабляется по мере удаления их друг от друга в общей цепи химического действия, удерживающей все элементы в частице...“¹ Очевидно, что изложенные правила Чугаева представляют собой конкретное выражение этих общих идей.²

Характер влияния заместителя на асимметричную группу определяется его природой. Вициальное правило может быть сформулировано и иначе. Если в оптически-активном соединении имеется группа атомов, обладающая изолированной полосой поглощения, то круговой дихроизм этой полосы (фактор Γ) изменяется сравнительно мало при малых химических изменениях соседних групп. Малыми мы считаем такие изменения, при которых не меняется общая структура молекулы и в нее не вводятся новые активные группы — хромофоры с изолированными полосами поглощения. Так, изменения при переходе



могут считаться удовлетворяющими этим условиям, а переход

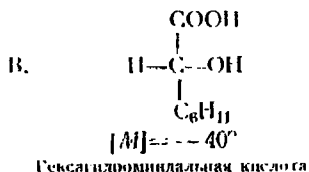
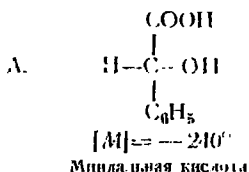


должен сопровождаться сильным изменением оптической активности и, в частности, приводит к изменению знака вращения.

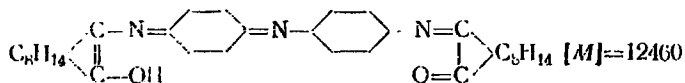
¹ В. В. Марковников. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях. Казань (1869).

² Подробнее о работах Л. А. Чугаева, посвященных оптической активности, см. М. В. Волькенштейн и А. М. Эфрос. Успехи химии **19**, 585 (1950).

Присутствие в молекуле неаддитивных групп (ароматические кольца, сопряженные связи), всегда обладающих длинноволновыми полосами поглощения с малыми f и, видимо, большими Γ , приводит к увеличенным значениям $[M]$. Сопоставим два соединения

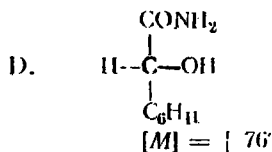
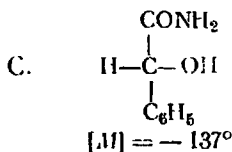


Гидрирование бензольного кольца резко понижает оптическую активность. Громадными значениями $[M]$ характеризуются некоторые вещества, содержащие большое число сопряженных связей. Например,



$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{CO}$ остаток камфоры. Эта молекула не плоская — два центральных бензольных ядра расположены под углом друг к другу. Нарушение сопряжения связей резко снижает оптическую активность. С вицинальным правилом непосредственно связано правило смещения: аналогичные соединения претерпевают изменение вращения в том же направлении, если в них вводятся аналогичные заместители.

Имеем, наряду с приведенными выше молекулами A и B, молекулы амидов кислот A и B



Мы видим, что

$$\begin{array}{ll} \text{C} - \text{A} = +103^\circ & \text{B} - \text{A} = +200^\circ \\ \text{D} - \text{B} = +116^\circ & \text{D} - \text{C} = +213^\circ \end{array}$$

Полученное совпадение свидетельствует о некоторой аддитивности оптической активности. В приведенном примере группы $\text{HC}(\text{OH})\text{COOH}$, $\text{HC}(\text{OH})\text{CONH}_2$, $\text{HC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{HC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_{11}$ ведут себя, как независимые в отношении оптической активности. Столь прекрасное совпадение является, конечно, случайным. Тем не менее приближенная аддитивность в указанном смысле действительно часто имеет место. Легко понять эти факты в свете теории поляризуемости. В самом деле, согласно (11,126а), в первом приближении имеем

$$g_{\Lambda} \sim V_{\text{CH}} V_{\text{OH}} f_{\text{CH, OH}} + V_{\text{CH}} V_{\text{COOH}} f_{\text{CH, COOH}} + \\ + V_{\text{CH}} V_{\text{C}_6\text{H}_5} f_{\text{CH, C}_6\text{H}_5} + V_{\text{OH}} V_{\text{COOH}} f_{\text{OH, COOH}} + \\ + V_{\text{OH}} V_{\text{C}_6\text{H}_5} f_{\text{OH, C}_6\text{H}_5} + V_{\text{C}_6\text{H}_5} V_{\text{COOH}} f_{\text{C}_6\text{H}_5, \text{COOH}}$$

и т. д. V — анизотропии поляризуемостей групп, f — численные факторы, зависящие от их относительного расположения. Условие „аддитивности“ формулируется так

$$\Delta(\Delta g) = (g_{\text{C}} - g_{\Lambda}) - (g_{\text{D}} - g_{\text{B}}) \cong 0.$$

Имеем

$$g_{\text{C}} - g_{\Lambda} = V_{\text{CH}} (V_{\text{CONH}_2} f_{\text{CH, CONH}_2} - V_{\text{COOH}} f_{\text{CH, COOH}}) + \\ + V_{\text{OH}} (V_{\text{CONH}_2} f_{\text{OH, CONH}_2} - V_{\text{COOH}} f_{\text{OH, COOH}}) + \\ + V_{\text{C}_6\text{H}_5} (V_{\text{CONH}_2} f_{\text{C}_6\text{H}_5, \text{CONH}_2} - V_{\text{COOH}} f_{\text{C}_6\text{H}_5, \text{COOH}}) \\ g_{\text{D}} - g_{\text{B}} = V_{\text{CH}} (V_{\text{CONH}_2} f_{\text{CH, CONH}_2} - V_{\text{COOH}} f_{\text{CH, COOH}}) + \\ + V_{\text{OH}} (V_{\text{CONH}_2} f_{\text{OH, CONH}_2} - V_{\text{COOH}} f_{\text{OH, COOH}}) + \\ + V_{\text{C}_6\text{H}_{11}} (V_{\text{CONH}_2} f_{\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CONH}_2} - V_{\text{COOH}} f_{\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{COOH}}),$$

откуда

$$\Delta(\Delta g) = V_{\text{C}_6\text{H}_5} (V_{\text{CONH}_2} f_{\text{C}_6\text{H}_5, \text{CONH}_2} - V_{\text{COOH}} f_{\text{C}_6\text{H}_5, \text{COOH}}) - \\ - V_{\text{C}_6\text{H}_{11}} (V_{\text{CONH}_2} f_{\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CONH}_2} - V_{\text{COOH}} f_{\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{COOH}}).$$

И, поскольку группы C_6H_5 и C_6H_{11} и, соответственно, группы CONH_2 и COOH расположены примерно одинаково, можно принять

$$f_{\text{C}_6\text{H}_5, \text{CONH}_2} \cong f_{\text{C}_6\text{H}_5, \text{COOH}} \cong f_{\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CONH}_2} \cong f_{\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{COOH}}.$$

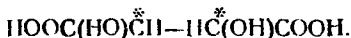
Следовательно,

$$\Delta(\Delta g) \cong (V_{\text{C}_6\text{H}_5} - V_{\text{C}_6\text{H}_{11}}) (V_{\text{CONH}_2} - V_{\text{COOH}}) f \ll g.$$

величина второго порядка малости относительно g .

Другим выражением аддитивности оптической активности является так называемая оптическая суперпозиция. Если молекула содержит несколько асимметричных групп, например, несколько асимметричных атомов углерода, то оптическая активность молекулы может быть в некоторых случаях представлена, как алгебраическая сумма величин, относящихся к отдельным группам.

Рассмотрим прежде всего классический пример вишней кислоты. Эта молекула содержит два асимметрических атома углерода:



Известно, что вишневая кислота встречается в неактивной, так называемой мезо-форме, которая никакими средствами не может быть разделена на антиподы, и в виде правой и левой форм, образующих при смешении рацемат, плавящийся при температуре, отличной от температуры плавления мезо-формы.

На рис. 145 представлено строение соответствующих молекул.

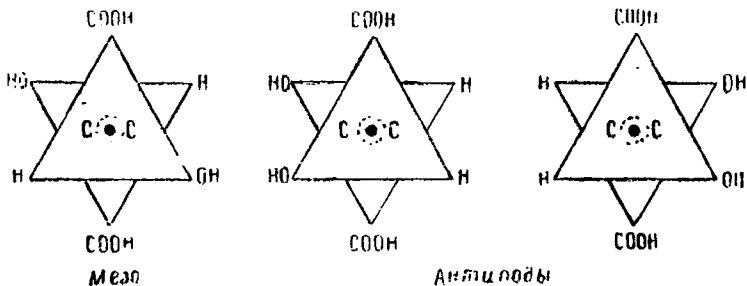
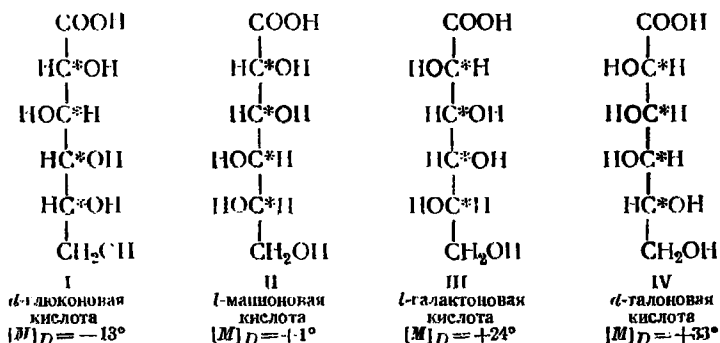


Рис. 145. Вишневая кислота.

Мезо-форма имеет центр симметрии, поэтому g для нее равно нулю. Это можно объяснить и принципом суперпозиции. Направления обхода $\text{H} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{COOH}$ в верхней и нижней одинаковых асимметричных группах в этом случае противоположны, следовательно, парциальные значения g разнятся знаком и их сумма равна нулю.

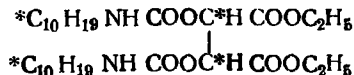
Рассмотрим другой пример (условное изображение)



Если мы пронумеруем атомы C* сверху вниз от 1 до 4, на основании принципа суперпозиции получим

$$\begin{aligned} g_I &= g_1 - g_2 + g_3 + g_4 \\ g_{II} &= g_1 + g_2 - g_3 - g_4 \\ g_{III} &= -g_1 + g_2 + g_3 - g_4 \\ g_{IV} &= -g_1 - g_2 - g_3 + g_4 \end{aligned}$$

И, очевидно, $g_I + g_{II} + g_{III} + g_{IV} = 0$. В действительности эта сумма дает $[M] = 45^\circ$. Таким образом, в этом случае аддитивность не соблюдается. Это не может нас удивить, ибо, как мы видели, оптическая активность по самому существу есть явление неаддитивное, определяемое взаимодействием отдельных частей молекулы. Можно ожидать хорошего соблюдения принципа суперпозиции лишь при достаточно большом удалении одного асимметрического центра от другого. Это положение было высказано Чугаевым и подтверждено на примере диметилуретанов диэтилартратов¹



¹ Л. А. Чугаев и А. А. Глебко. Бер. 46, 2752 (1933).

Имеем:

<i>l</i> -ментилуретан диэтил <i>d</i> -тартрата	$[\theta]_D = -74,34^\circ$
<i>l</i> -ментилуретан диэтил <i>l</i> -тартрата	$[\theta]_D = -38,78^\circ$
	Среднее $-57,55^\circ$
<i>l</i> -ментилуретан диэтил мезо-тартрата	$[\theta]_D = -56,55^\circ$

Совпадение двух последних величин доказывает оптическую суперпозицию.

Другие примеры читатель найдет в обзорной литературе.¹

Следует подчеркнуть, что во всех случаях сопоставления оптической активности со структурой молекулы мы не можем определить из опыта абсолютной конфигурации последней. Так, мы не знаем какая из форм, представленных на рис. 143, вращает влево и какая вправо — мы знаем только, что они вращают в разные стороны. Очевидно, что, руководствуясь молекулярной теорией явления, можно найти ответ на этот вопрос, представляющий незаурядный интерес для стереохимии.²

Для понимания оптической активности тех или иных соединений весьма важно изучение дисперсии g и кругового дихроизма. Мы изложили выше теорию этих явлений и привели некоторые факты, ее иллюстрирующие.

Ограничимся здесь ссылками на важнейшие классические работы Чугаева,³ посвященные изучению аномальной дисперсии оптической активности внутри полос поглощения окрашенных соединений.

Остановимся в заключение на оптической активности комплексных соединений. Ее открытие Вернером (1911 г.) послужило блестящим подтверждением координационной теории строения комплексных соединений и октаэдрической модели комплексов с координационным числом 6. Рассмотрим, например, строение иона состава $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]^{++}$. Здесь En — двухвалентная группа этилендиамин $\text{H}_2\text{NH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{NH}_2$.

¹ М. Волькенштейн. Успехи химии 9, 1267 (1940).

² См. М. Волькенштейн. Успехи химии 9, 1272 (1940).

³ Л. А. Чугаев. Ber. 42, 2246 (1909); Л. А. Чугаев и Г. Глинин. Ber. 45, 2760 (1912); Л. А. Чугаев и А. Огородников. Zs. phys. Chem. 74, 503 (1910); Л. А. Чугаев. Zs. phys. Chem. 76, 472 (1911); Ber. 44, 2023 (1911). См. также И. Веденеева. Ann. der Physik 72, 122 (1923).

Согласно октаэдрической модели он может существовать в двух формах: цис и транс (рис. 146).

Цис-форма не имеет плоскости симметрии и может быть представлена двумя оптическими антиподами. Транс-форма

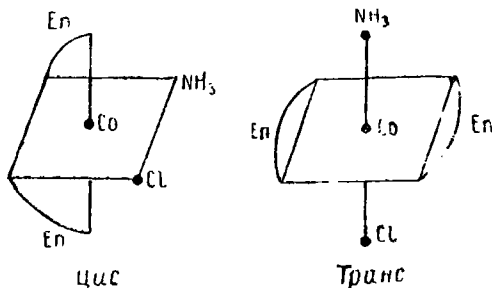


Рис. 146. Изомеры $[\text{CoCl}_2\text{NH}_3]^+$.

имеет плоскость симметрии. Эти выводы из октаэдрической модели прекрасно подтверждаются данными по оптической активности.

Мы не имеем возможности здесь подробнее остановиться на весьма интересных и важных исследованиях оптической активности комплексных соединений, проведенных Л. А. Чугаевым и учеными его школы — И. И. Черняевым и А. А. Гринбергом.¹ Укажем только, что вращающая способность комплексных соединений, как правило, весьма велика.

§ 69. Чувствительность оптической активности к внешним и внутренним влияниям

Оптическая активность и внутреннее вращение. Вследствие непосредственной связи оптической активности с конфигурацией молекулы, величина g весьма чувствительна к внутреннему вращению. Так как внутреннее вращение симметризует молекулу, оно должно уменьшать оптическую активность. На рис. 147 приведена схема асимметричной молекулы, содержащей 4 атома или группы. Очевидно, что если положения

¹ Ср. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат (1945), стр. 102 и далее.

A' и A'' равновероятны — оптическая активность компенсируется. Обратное — любые факторы, ограничивающие свободу внутреннего вращения, вызывают повышение оптической активности и определяют ее наличие уже в первом приближении теории поляризуемости. Этим объясняется, в частности, тот факт, что циклизованные соединения имеют, как правило, $[M]$ на порядок

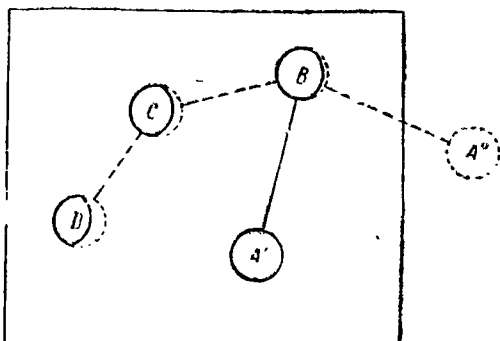
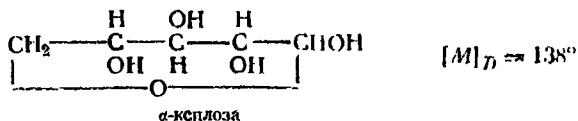
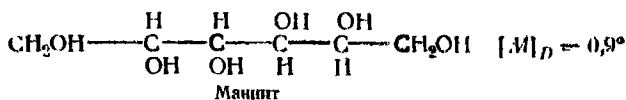


Рис. 147. К рассмотрению влияния внутреннего вращения на оптическую активность.

большее, чем аналогичные им соединения с открытой цепью. Приведем пример



Маннит имеет $[M]$, отличное от нуля только за счет высших приближений теории поляризуемости. Разность значений $[M]$ в циклическом и открытом соединении есть разность между членами первого и второго приближения.

Обратимся теперь к приведенному выше примеру винной кислоты и ее эфиров (рис. 145). Вследствие заторможенного вращения вокруг связи C^*-C^* эти вещества представляют

собой смеси поворотных изомеров с константами равновесия, зависящими от температуры. Оптическая активность эфиров винной кислоты оказывается сильно зависящей от температуры. Это объясняется тем, что различные поворотные изомеры, обладающие различной устойчивостью, имеют разные значения $[\theta]$ и изменение их относительного содержания выра-

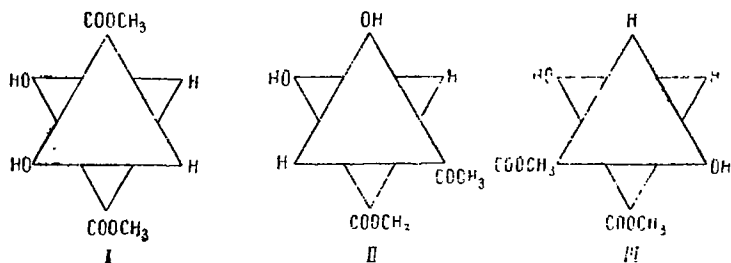


Рис. 148. Диметилловый эфир винной кислоты.

жается в изменении наблюдаемого значения $[\theta]$. На рис. 148 представлены возможные поворотные изомеры активного диметилтартата.

Если принять, что имеется одна форма, устойчивая при низкой температуре (вероятно, I), и одна форма, устойчивая при высокой температуре (вероятно, II и III мало разнятся в этом смысле), мы придем к следующему соотношению между величинами вращения

$$\frac{\vartheta_I - [\theta]^T}{[\theta]^T - \vartheta_{II}} = e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}. \quad (11.157)$$

Здесь $[\theta]^T$ — измеряемое значение $[\theta]$, ΔS — разность энтропий поворотных изомеров, ΔH — разность их энергий. Измерение значений $[\theta]$ при разных T и λ дает возможность определить ϑ_I , ϑ_{II} , ΔS и ΔH . Для диметилтартата имеем¹

$$\Delta S = 10,6 \pm 2 \text{ кал/град моль}, \quad \Delta H = 2280 \pm 400 \text{ кал/моль},$$

$$[\vartheta_I]_D = -30^\circ, \quad [\vartheta_{II}]_D = -10,2^\circ.$$

¹ W. Kantzmann, J. Walter, H. Eyring, Chem. Rev. 26, 339 (1940).

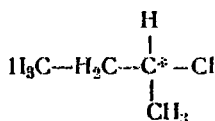
Расчет при помощи этих величин хорошо воспроизводит опытные данные (табл. 99).

ТАБЛИЦА 99

$T^{\circ}K$	325,3	334,2	344,9	354,8	365,7
$[\theta]_{\text{вычисл.}}$	4,22	4,69	5,17	5,57	5,96
$[\theta]_{\text{набл.}}$	4,22	4,68	5,16	5,56	5,96

Таким образом, измерение температурного хода оптической активности позволяет в этом и подобных случаях определить величины ΔS и ΔH — важные постоянные молекулы.

Очевидно, что в отсутствии поворотной изомерии, но при наличии возможности внутреннего вращения повышение температуры должно приводить к усилению внутреннего вращения и, следовательно, к понижению $[M]$. Это имеет место, например, для молекулы



Дальнейшие сведения по этому вопросу читатель найдет в другом месте.¹

Влияние растворителя. Влияние растворителя на оптическую активность растворенного вещества весьма значительно. В этом отношении величина $[M]$ превосходит по своей чувствительности любую другую молекулярную постоянную.

Приведем данные, относящиеся к оптической активности этил-тартрата в различных растворителях (табл. 100). В чистом виде это вещество имеет $[M]_{5461\text{Å}}^{20^{\circ}} = 16,25^{\circ}$.

¹ М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов. Колебания молекул, т. 2 (1949), гл. 28.

ТАБЛИЦА 100

Растворитель	$[M]_{5461}^{20^\circ}$	Дипольный момент растворителя $\rho \cdot 10^{18}$
$s\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3$	0°	0,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	+5°	1,16
C_6H_6	7,4	0,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	12,5	0,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	20,2	1,25
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	21,8	1,56
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	23,0	1,56
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	67,9	3,85
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	80,6	3,90
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	107,7	2,75

Влияние растворителя на $[M]$ может быть весьма многообразным. Прежде всего изменение показателя преломления n обязательно сказывается на величине молекулярного вращения. Для неполярных растворителей величина

$$\frac{[M]}{n^2 + 2} \quad (11,158)$$

практически меняется весьма мало. Ее изменение, всегда имеющее место в полярных растворителях, очевидно определяется прямым влиянием растворителя на g . Молекулы растворителя могут образовывать в некоторых случаях ковалентные связи с молекулами оптически-активного вещества, что сопровождается появлением новых активных полос поглощения. Это имеет место, в частности, при добавке ионов хрома к раствору винной кислоты. Молекулы растворителя и не образуя таких связей могут оказывать прямое вицинальное действие на хромофорные группы растворенного вещества или деформировать его структуру силами межмолекулярного взаимодействия. В частности, в растворителе могут стабилизироваться те или иные поворотные изомеры. Оказывается, что в первом приближении величина (11,158) линейно зависит от поляризации растворителя, от величины $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$.

Бекман и Коген¹ вывели формулу, хорошо подтверждаемую опытными данными, относящимися к растворам в смесях полярного и неполярного растворителя

$$\frac{\Omega - \Omega_0}{c} = G + KP. \quad (11.159)$$

Здесь $\Omega = \frac{[\theta]}{n^2 + 2}$ — для данной концентрации активного вещества в растворе, Ω_0 — то же для раствора в неполярном растворителе, c — концентрация полярного вещества в молях на $см^3$, G , K — постоянные, зависящие от его природы, и P — молекулярная поляризация полярного вещества для каждого c .

Те же соображения о действии полей диполей должны применяться для истолкования весьма сильного влияния на $[M]$ полярных групп, входящих в состав оптически-активной молекулы. Показательны данные, относящиеся к бензольным растворам $RCH = \overset{\ominus}{N}CH(C_6H_5)C_{10}H_6(OH)$ (табл. 101).

Таблица 101

Альдегид, примененный для образования группы =CHR	$[M]_D$	Константа диссоциации соответствующей кислоты $k \cdot 10^6$ (25°С)	$\log(k \cdot 10^6)$
п-диметиламинобензойный	+2676,0	0,74	0,974
п-оксибензойный	+1049,5	2,9	1,463
м-толуольный	+ 504,5	5,6	1,749
Бензойный	+ 373,1	6,6	1,820
п-Cl-бензойный	+ 311,8	9,3	1,969
м-Cl-бензойный	+ 255,9	15,5	2,190
м-нитробензойный	+ 167,6	34,8	2,541
Салициловый	— 85,7	106	3,025
о-Cl-бензойный	— 128,4	132	3,121
о-нитробензойный	990,7	657	3,826

¹ Вексманн а. Солен. Journ. chem. phys. 4, 781 (1936).

Линейная зависимость $[M]_D$ от $\log(k \cdot 10^6)$ вытекает и из теоретических соображений.¹

В этом и предыдущем параграфах мы изложили лишь немногие факты, относящиеся к связи оптической активности со строением молекулы. И теория, и опыт показывают, что изучение оптической активности — „внутримолекулярная интерферометрия“ дает весьма ценные и интересные сведения о строении вещества. Возможности „внутримолекулярной интерферометрии“ еще далеко не использованы и нет сомнения в большой перспективности соответствующих работ. Широкое применение „внутримолекулярной интерферометрии“ требует, конечно, дальнейшего развития теории оптической активности.

§ 70. Оптическая активность анизотропных сред

Изложенная нами теория оптической активности (§ 62) пригодна для изотропных сред, но, вопреки мнению Борна, для анизотропных сред оказывается недостаточной.² Докажем это утверждение.

Теория, учитывающая электрический и магнитный дипольные моменты, противоречит закону сохранения энергии. Представим этот закон в дифференциальной форме

$$-c \operatorname{div} [\vec{E}\vec{H}] = 4\pi \frac{d}{dt} (T + U) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\vec{H}\vec{B}^* - \vec{E}\vec{D}^*). \quad (11,160)$$

Подставим выражения для составляющих векторов \vec{D} и \vec{B} . Запишем их, согласно (11,18) и (11,22), в форме

$$\left. \begin{aligned} D_x &= \sum_y \varepsilon_{xy} E_y + \frac{i}{2} [\vec{\beta}\vec{E}]_x \\ B_x &= H_x - \frac{i}{4\pi} \left\{ \sum_y \gamma_{yx} E_y - \sum_y \gamma_{xy} E_y \right\} \end{aligned} \right\}, \quad (11,161)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xy} &= (\delta_{xy} + 4\pi N_1 a_{xy}) \frac{n^2 + 2}{3}; \quad \beta = 4\pi N_1 \vec{d} \frac{n^2 + 2}{3} \\ \gamma_{xy} &= 4\pi N_1 g_{xy} \frac{n^2 + 2}{3}. \end{aligned}$$

¹ W. Kautzmann, J. Walter, H. Eyring, цит. выше.

² М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ 20, 342 (1950).

Мы приняли здесь, что действующее поле есть поле Лоренца

$$\vec{E}' = \frac{n^2 - 1 - 2}{3} \vec{E}.$$

Пренебрегая членами порядка γ^2 , можем положить

$$\vec{H} = -n[\vec{E}s].$$

Находим с помощью уравнений Максвелла

$$\begin{aligned} -c \operatorname{div}[\vec{E}\vec{H}^*] &= \vec{E}\vec{D}^* - \vec{H}\vec{B}^* = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} H^2 + \sum_{y,z} \epsilon_{yz} \dot{E}_y E_z^* - \\ &- \frac{3}{4} i (\beta [\vec{E}\vec{E}^*]) - \frac{i}{4} \sum_{y,z} \zeta_{yz} \dot{E}_y E_z^*, \quad (11,162) \end{aligned}$$

где тензор ζ_{yz} может быть представлен в виде $\eta_{yz} [\vec{h}s]_z$, если тензор γ_{yz} представлен, как $\eta_{yz} h_z$. Так как $\vec{E} = i\omega \vec{E}$, член $(\beta [\vec{E}\vec{E}^*]) = 0$. Вычислим плотность энергии поля

$$\begin{aligned} 4\pi (T + U) &= \frac{1}{2} H^2 + \frac{1}{2} \sum_{y,z} \epsilon_{yz} E_y E_z^* + \frac{3}{8} i (\beta [\vec{E}\vec{E}^*]) - \\ &+ \frac{i}{8} \sum_{y,z} \zeta_{yz} E_y E_z^* = \frac{1}{2} H^2 + \frac{1}{2} \sum_{y,z} \epsilon'_{yz} E_y E_z^*. \quad (11,163) \end{aligned}$$

Условие (11,160) соблюдается лишь, если все $\zeta_{yz} = 0$ или $\zeta_{yz} = -\zeta_{zy}$. Действительно, только в этих случаях тензор

$$\epsilon'_{yz} = \epsilon_{yz} + \frac{i}{4} \zeta_{yz}$$

эрмитов. В общем случае это не имеет места и (11,162) не является полной производной по времени от (11,163). Мы пришли к противоречию с законом сохранения энергии. В случае изотропной среды такого противоречия нет. Здесь, при усреднении по всем ориентациям молекул

$$\overline{\gamma_{yz}} = \delta_{yz} \gamma$$

и условие эрмитовости ϵ'_{yz} выполнено. Имеем

$$4\pi(T + U) = \frac{1}{2}H^2 + \frac{1}{2}\epsilon E^2 + \frac{3}{8}i(\vec{\beta} [\vec{E}\vec{E}^*]) + \\ + \frac{1}{8}i\gamma(s [\vec{E}\vec{E}^*]) = \frac{1}{2}H^2 + \frac{1}{2}\epsilon L^2$$

и

$$-c \operatorname{div}[\vec{E}\vec{H}^*] = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (H^2 + \epsilon E^2) = 4\pi(\dot{T} + \dot{U}).$$

Отметим, что закон сохранения энергии выполняется и в случае анизотропной среды, если (незаконно) пренебречь намагнитчением.

Непригодность теории Борна для анизотропной среды определяется тем, что в этой теории, наряду с электрической дипольной и магнитной дипольной поляризацией, не учитывается еще один член того же порядка малости — квадрупольная поляризация Q , которая может быть представлена в виде¹

$$\overline{Q_x} = \frac{1}{2} \sum_y \frac{\partial}{\partial y} \sum_{n=1}^{N_1} q_{xy}^{(n)} = \frac{1}{2} \sum_y \frac{\partial}{\partial y} N_1 \sum_k \overline{e_k r'_{kx} r'_{ky}}. \quad (11,164)$$

Подставляя

$$r'_{k'y} = r_{ky} + u_{ky}$$

и пренебрегая постоянным квадрупольным моментом и величинами второго порядка малости, имеем (черта усреднения здесь опущена)

$$\overline{Q_x} = \frac{1}{2} \sum_y \sum_k e_k \frac{\partial}{\partial y} N_1 (x_k u_{ky} + y_k u_{kx}). \quad (11,165)$$

Подставляя (11,3) получаем,

$$\overline{Q_x} = -\frac{2\pi i}{\gamma} \frac{N_1}{2} \sum_{k,l} \sum_{y,z} e_k e_l \{x_k A_{yz}^{kl} s_y E'_z + A_{yz}^{kl} y_k s_y E'_z\}. \quad (11,166)$$

1 В. Бурсиан. Z. Phys. 43, 416 (1927).

Совершая преобразования, аналогичные преобразованиям в § 62, приходим к выражению

$$\bar{Q}_x = -\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{N_1}{4} \sum_{k,l} \sum_{y,z} \{ (x_k - x_l) a_{yz}^{kl} s_y E'_z + (y_k - y_l) a_{xz}^{kl} s_y E'_z \} \quad (11,167)$$

или

$$\bar{Q}_x = \frac{i}{4} N_1 \left\{ -[\vec{d}\vec{E}']_x + \sum_y g_{yx} [\vec{s}\vec{E}']_y \right\}. \quad (11,168)$$

Полная электрическая поляризация равна

$$\vec{P}' = \vec{P} - \vec{Q}.^1 \quad (11,169)$$

и, согласно (11,18),

$$P'_x = \sum_y a_{xy} E'_y + \frac{i}{4} \left\{ 3[\vec{d}\vec{E}']_x - \sum_y g_{yx} [\vec{s}\vec{E}']_y \right\}. \quad (11,170)$$

Легко видеть, что в изотропной среде при усреднении все Q_x обращаются в нуль. Тем самым, теория, изложенная в § 62, законна для изотропной среды. Указанными тремя

¹ В. Р. Бурслап показал, что в „оптике второго порядка“ (при учете величин порядка $\frac{r}{\lambda}$) внутреннее поле E' характеризуется выражениями (с точностью до $(\frac{r}{\lambda})$):

$$\left. \begin{aligned} P'_x &= E_x + \frac{4\pi}{3} P_x - \frac{8\pi}{5} \left\{ \frac{\partial Q_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial Q_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial Q_{xz}}{\partial z} \right\} - \\ &\quad - \frac{4\pi}{5} \frac{\partial}{\partial x} \sum_y Q_{yy} \\ \frac{\partial E'_x}{\partial x} &= \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{8\pi}{5} \frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{4\pi}{5} \operatorname{div} \vec{P} \\ \frac{\partial E'_y}{\partial x} &= \frac{\partial E_y}{\partial x} + \frac{4\pi}{5} \left(\frac{\partial P_x}{\partial y} + \frac{\partial P_y}{\partial x} \right) \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (11,171)$$

Здесь Q_{ik} составляющие симметричного тензора квадрупольного

членами данное приближение исчерпано. Было бы, например, ошибочным учитывать дипольный электрический момент, индуцированный магнитным полем световой волны, подставляя в уравнение (11,3) полное выражение силы Лоренца

$$K_{ly} = e_l E_y' + e_l (\nabla_0 E_y' \cdot \vec{r}_l) + \frac{e_l}{c} [\vec{r}_l \dot{H}],$$

так как индуцированная часть магнитного члена $\frac{e_l}{c} [u_l H]$ пропорциональна квадрату, а не первой степени напряженности поля. Как известно, все оптические явления линейно зависят от напряженности поля световой волны — определяются его амплитудой, а не интенсивностью.

момента единицы объема

$$Q_{lk} = \sum_{n=1}^{N_l} q_{lk}^{(n)}.$$

Вектор квадрупольной поляризации (11, 164) имеет составляющие

$$Q_i = \sum_y \frac{\partial}{\partial y} Q_{iy},$$

откуда

$$E_{ax}' = E_{ax} + \frac{4\pi}{3} (E_{ax} \cdot Q_{ax}) - \frac{4\pi}{5} \left(\sum_y \frac{\partial y}{\partial x} Q_{yy} + \frac{1}{3} Q_{xx} \right), \quad (11,172)$$

причем

$$\bar{P}_x = N_1 \bar{p}_x = P_x; \quad \bar{M}_x = N_1 \bar{m}_x = M_x$$

и

$$\bar{Q}_x = \frac{1}{2} N_1 \bar{q}_x = \frac{1}{2} Q_x.$$

Все формулы выведены для случая изотропного, равномерного распределения центров молекул.

Уравнения Максвелла — Лоренца в данном случае имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{B} &= \frac{1}{c} \dot{\vec{E}} + \frac{4\pi}{c} (\dot{\vec{P}} - \dot{\vec{Q}}) + 4\pi \operatorname{rot} \vec{M} \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\vec{B}} \\ \operatorname{div} [\vec{E} + 4\pi (\vec{P} - \vec{Q})] &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (11,173)$$

Покажем, что наличие квадрупольного члена обеспечивает выполнение закона сохранения энергии и в случае анизотропной среды. Имеем

$$D_x = \sum_y \epsilon_{xy} E_y + \frac{3}{4} i [\vec{\beta} \vec{E}]_x - \frac{1}{4} i \sum_y \zeta_{yx} [s \vec{E}]_y \quad (11,174)$$

и для B_x прежние выражения (11,161). Отсюда

$$4\pi U = \frac{1}{2} \sum_{y,z} \epsilon_{yz} E_y E_z^* + \frac{3}{8} i (\vec{\beta} [\vec{E}' \vec{E}^*]) - \frac{1}{8} i \sum_{y,z} \zeta_{yz} E_y E_z^* \quad (11,175)$$

$$4\pi T = \frac{1}{2} H^2 + \frac{1}{8} i \sum_{y,z} \zeta_{yz} E_y E_z^*.$$

Следовательно, при коллинеарности \vec{E}' и \vec{E} ,

$$4\pi(T - U) = \frac{1}{2} H^2 + \frac{1}{2} \sum_{y,z} \epsilon_{yz} E_y E_z^*$$

и

$$-c \operatorname{div} [\vec{E} \vec{H}] = 4\pi(\dot{T} - \dot{U}),$$

что и требовалось доказать.

Теория в изложенной форме пригодна для случая слабой анизотропии, в котором можно пренебречь различием направлений \vec{E}' и \vec{E} — например для оптически-активного газа, помещенного в электрическом поле. Задача о явлении Керра в оптически-активной среде должна решаться с учетом квадрупольного члена. Поэтому результаты прежних теоретических работ, посвященных этому вопросу,¹ должны быть пересмотрены. В общем случае в выражении для плотности электрической энергии поля появляется член

$$\frac{3}{8} i 4\pi N_1 (\vec{d} [\vec{E}' \vec{E}]),$$

равенство которого нулю далеко не очевидно. Теория оптически-активных кристаллов до сих пор остается не разработанной строго из-за трудностей, связанных со сложностью

¹ Ср. De Malléнаn. Ann. de physique 2, 5 (1924).

учета намагничивания в анизотропной среде. В свете высказанных здесь соображений очевидно, что необходимо учитывать также и квадрупольную поляризацию. Весьма вероятно, что ее учет упростит задачу: члены, связанные с квадрупольной поляризацией и с намагничиванием, могут компенсировать друг друга, подобно тому, как они компенсируют друг друга в выражении для плотности энергии (11,175). Если расчеты подтвердят эти положения, то теория Борна, построенная с учетом только электрической дипольной поляризации, окажется строго обоснованной. Пока что подобное обоснование отсутствует.¹ Поэтому мы не будем излагать здесь теории распространения света в оптически-активных кристаллах и отошлем читателя к монографии Борна.² Ограничимся некоторыми общими соображениями о свойствах оптически-активных анизотропных сред.

Мы указывали что в обычном случае газа или жидкости, помещенных в электрическом поле, любая плоскость, проведенная через вектор поля, есть плоскость симметрии. Ясно, что если эти газы или жидкости состоят из оптически-активных молекул — никакая плоскость не является плоскостью симметрии. С этим связана специфика электрического двойного лучепреломления в оптически-активной среде.

Приведем, прежде всего, качественные результаты исследования свойств оптически-активной среды, помещенной в электрическое поле. Такое исследование было проведено Маллеманом³ и дополнено М. В. Волькенштейном и Э. К. Бютнер⁴, на основе вышеизложенных соображений о необходимости учета магнитной дипольной и электрической квадрупольной поляризации.

В случае распространения света в такой среде параллельно полю обычное двойное лучепреломление не наблюдается, так как продольный электрооптический эффект Керра не суще-

¹ Это действительно подтвердилось в последней работе М. В. Волькенштейна и Э. К. Бютнер (ДАН, 1950).

² М. Борн, Оптика § 84; А. В. Шубников, Е. Е. Флинт, Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии, стр. 393–408.

³ R. de Malleman. *Ann. de Phys.* 2, 137 (1924). G. Szevessy. *Handbuch der Physik* 21, 763 (1929).

⁴ М. В. Волькенштейн и Э. К. Бютнер. ЖЭТФ 20 (1950).

ствует в природе. Показатели преломления для света, поляризованного по кругу направо и влево, и, соответственно, оптическая активность оказываются отличными от этих величин в отсутствие поля. Это происходит потому, что поле оказывает ориентирующее действие на молекулы, характеризуемые тензором $g_{\sigma\tau}$. Задача об усреднении решается так же, как и в случае обычного эффекта Керра ((7,16), стр. 415), с тем отличием, что вместо усреднения тензора $a_{\sigma\tau}$ и его производных, здесь нужно иметь дело с тензором $g_{\sigma\tau}$ и его производными. Выражения для показателей преломления оказываются имеющими вид (ср. (11,34))

$$n^2 = \varepsilon \mp \gamma', \quad (11,176)$$

где

$$\gamma' = \gamma \cdot \left[1 - \frac{4\pi N_1}{3} (\varepsilon + 2) \frac{P^2}{2} \eta \right] \quad (11,177)$$

и

$$\begin{aligned} \eta = & \frac{1}{5kT} \sum_{\sigma} g_{\sigma\sigma} \left(a_{\sigma\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) + \\ & + \frac{1}{15kT} \sum_{\sigma, \tau} g_{\sigma\tau} \left(a_{\sigma\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma\tau}^{(0)2} \right) - \frac{1}{kT} g \left(a^{(0)} + \frac{p^{(0)2}}{3kT} \right) + \\ & + \frac{1}{15k^2T^2} \sum_{\sigma, \tau} g_{\sigma\tau} p_{\sigma}^{(0)} p_{\tau}^{(0)} + \frac{2}{5kT} \sum_{\sigma} g_{\sigma\sigma, \sigma} p_{\sigma}^{(0)} + \\ & + \frac{1}{15kT} \sum_{\sigma, \tau} g_{\sigma\tau, \tau} p_{\sigma}^{(0)} + \frac{2}{15kT} \sum_{\sigma, \tau} g_{\sigma\tau, \tau} p_{\tau}^{(0)} + \frac{1}{5} \sum_{\sigma} g_{\sigma\sigma, \sigma\sigma} + \\ & + \frac{1}{15} \sum_{\sigma, \tau} g_{\sigma\sigma, \tau\tau} + \frac{1}{15} \sum_{\sigma, \tau} g_{\sigma\tau, \sigma\tau} \quad (11,178) \end{aligned}$$

(ср. (7,16б)). Смысл обозначений прежний. Предполагается, что тензор $a_{\sigma\tau}$ приведен к главным осям. Таким образом, эффект в этом случае попрежнему квадратичный относительно напряженности электростатического поля. Соответствующие экспериментальные работы пока не проводились.

При распространении света перпендикулярно полю, в отличие от случая неактивной среды, получаем два решения, соответствующие не плоско-, а эллиптически-поляризованным

волнам. Имеем значения показателей преломления

$$n_{1,2}^2 = \frac{n_p^2 + n_s^2}{2} \pm \left\{ \frac{(n_p^2 - n_s^2)^2}{4} + \left[\frac{4\pi N_1}{3} (\epsilon + 2) \right]^2 \left(g + \frac{F^2}{2} \zeta \right)^2 \right\}^{1/2}, \quad (11,179)$$

где n_p и n_s определяются обычным электрическим, двойным лучепреломлением (явление Керра, ср. гл. 7), а ζ имеет значение

$$\begin{aligned} \zeta = & \frac{1}{15kT} \sum_{\sigma} g_{\sigma\sigma} \left(a_{\sigma\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\sigma}^{(0)2} \right) + \\ & + \frac{2}{15kT} \sum'_{\sigma, \tau} g_{\sigma\tau} \left(a_{\sigma\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} p_{\tau}^{(0)2} \right) - \frac{1}{kT} g \left(a^{(0)} + \frac{p^{(0)2}}{3kT} \right) - \\ & - \frac{1}{30k^2T^2} \sum'_{\sigma, \tau} g_{\sigma\tau} p_{\sigma}^{(0)} p_{\tau}^{(0)} + \frac{2}{15kT} \sum_{\sigma} g_{\sigma\sigma, \sigma} p_{\sigma}^{(0)} - \\ & - \frac{1}{15kT} \sum'_{\sigma, \tau} g_{\sigma\tau, \tau} p_{\sigma}^{(0)} + \frac{4}{15kT} \sum'_{\sigma, \tau} g_{\sigma\sigma, \tau} p_{\tau}^{(0)} + \\ & + \frac{1}{15} \sum_{\sigma} g_{\sigma\sigma, \sigma\sigma} + \frac{2}{15} \sum'_{\sigma, \tau} g_{\sigma\sigma, \tau\tau} - \frac{1}{30} \sum'_{\sigma, \tau} g_{\sigma\tau, \sigma\tau}. \quad (11,180) \end{aligned}$$

Соответственные формы колебаний следующие:

Для n_1 :

$$\frac{E_y}{E_z} = i \frac{-\frac{4\pi N_1}{3} (\epsilon + 2) \left\{ g + \frac{F^2}{2} \zeta \right\}}{\frac{n_p^2 - n_s^2}{2} + \sqrt{\frac{(n_p^2 - n_s^2)^2}{4} + \left[\frac{4\pi N_1}{3} (\epsilon + 2) \right]^2 \left(g + \frac{F^2}{2} \zeta \right)^2}}. \quad (11,181)$$

Легко видеть, что при $F \rightarrow 0$ это выражение стремится к $-i$.

Для n_2 :

$$\frac{E_y}{E_z} = i \frac{\frac{n_p^2 - n_s^2}{2} + \sqrt{\frac{(n_p^2 - n_s^2)^2}{4} + \left[\frac{4\pi N_1}{3} (\epsilon + 2) \right]^2 \left(g + \frac{F^2}{2} \zeta \right)^2}}{\frac{4\pi N_1}{3} (\epsilon + 2) \left\{ g + \frac{F^2}{2} \zeta \right\}}. \quad (11,182)$$

При $F \rightarrow 0$, (11,182) стремится к i . В случае $g_1 \zeta \rightarrow 0$ мы получаем для $n_1 E_y = 0$, а для $n_2 E_z = 0$ — обычное двойное лучепреломление.

Мы получили два одинаковых эллипса с взаимно-перпендикулярными главными осями и противоположными направлениями обхода (рис. 149).

Вводя обозначения:

для n_1

$$\frac{E_y}{E_z} = ik_1$$

и для n_2

$$\frac{E_y}{E_z} = ik_2$$

получаем строго

$$k_1 k_2 = 1. \quad (11.183)$$

В обычных условиях, когда $\frac{p^{(0)} F}{kT} \ll 1$, как можно показать, происходит простое наложение двух эффектов — электрического двойного лучепреломления, характеризуемого разностью $n_p - n_s$, и вращения плоскости поляризации, характеризуемого g .

Получаем для разности хода двух эллиптически поляризованных волн, приходящейся на единицу длины пути, выражение

$$\delta = \sqrt{\varphi^2 + 4\rho^2}, \quad (11.184)$$

где

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_p - n_s)$$

и

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\gamma}{n}.$$

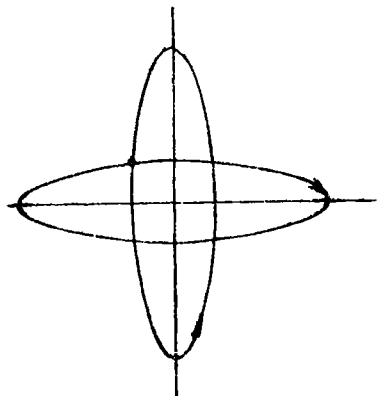


Рис. 149. Формы колебаний двух лучей, распространяющихся в анизотропной активной среде.

¹ Маллеман, не учитывая вращения и квадрупольной поляризации, получал это соотношение, как приближенное.

В случае сильного поля нельзя уже пренебречь изменением оптической активности вследствие ориентации молекул и простое соотношение (11,184) уже не получается. Экспериментально исследован только случай слабого поля. Соотношение (11,184) подтверждается опытом.

Кристаллы обладают оптической активностью, если они лишены центра симметрии. Если они, кроме того, не имеют и плоскостей симметрии, то такие кристаллы могут существовать в двух активных формах — правой и левой, являющихся зеркальными отражениями друг друга. Это явление называется энантиоморфизмом. Энантиоморфными могут быть кристаллы, принадлежащие к следующим классам:

1. Триклинная система — C_1
2. Моноклинная система — C_2
3. Ромбическая система — D_2
4. Тетрагональная система — C_4, D_4
5. Гексагональная система — C_6, C_3, C_2, D_3, D_6
6. Кубическая система — T, O .

На рис. 150 показаны формы левого и правого кристаллов кварца. Кварц принадлежит к классу D_3 .

В отличие от молекул, оптической активностью могут обладать кристаллы, имеющие плоскости симметрии, в част-

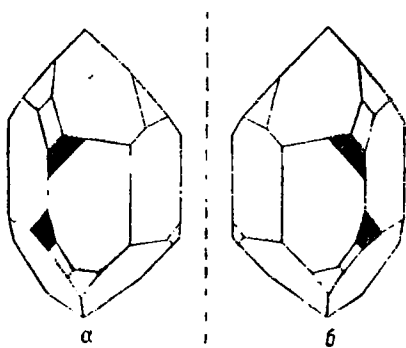


Рис. 150. Кристаллический кварц:
а — левый, б — правый.

ности и относящиеся к кубической системе. В этом случае вращение для двух направлений распространения света, расположенных симметрично относительно плоскости симметрии, должно быть равно по величине и противоположно по знаку.

Форма колебаний для обыкновенного и необыкновенного луча, распространяющегося в одноосном

активном кристалле, аналогично рассмотренному случаю вещества в поле, эллиптическая. Решениям уравнения нормалей D' и D'' (ср. стр. 148) соответствуют два эллипса с взаимно перпендикулярными

большими осями, параллельными D' и D'' (рис. 149). Направления обхода этих эллипсов прогнвоположны (ср. рис. 39, стр. 192, случай поглощающего кристалла).

Приведем таблицу значений удельного вращения некоторых кристаллов (табл. 102).

Таблица 102

Кристалл	Химический состав	Класс	λ м μ	$[\alpha]_D^{20}/\text{мм}$
Сахар	$C_{12}H_{22}O_{11}$	C_2	589	$\left. \begin{matrix} +5,4^\circ \\ 1,6^\circ \end{matrix} \right\} \text{ (для раз-} \\ \text{ных на-} \\ \text{правлений)}$
Сегнетова соль	$K NaC_4H_4O_6 \cdot 11H_2O$	D_2	589	$-1,4^\circ$
Кварц	SiO_2	D_3	589	$21,67^\circ$
Киноварь	HgS	D_3	687	325°
Сернокислый калий литий	$KLiSO_4$	C_6	589	$\pm 3,43^\circ$
Хлорат натрия	$NaClO_3$	T	556	$\pm 1,42^\circ$

Как мы уже указывали, оптическая активность может быть свойственна именно кристаллу и исчезать при его расплавлении или растворении. Примеры — кварц, $UO_2(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ (уранилацетат) и т. д. В этом случае наличие оптической активности определяется асимметричным строением кристаллической решетки в целом — в узлах этой решетки расположены молекулы или ионы, сами по себе лишённые асимметрии. Молекулярная теория оптических свойств таких систем пока не создана,¹ очевидно, что она должна основываться на тех же положениях, что и теория оптической активности молекул — весь кристалл должен рассматриваться как одна молекула. В этом смысле к такому кристаллу применима — и, вероятно, с большим правом, чем к отдельным молекулам, так как структурные единицы расположены здесь на значительных расстояниях, — теория поляризуемости, изложенная в § 66. Исключительный интерес представляет изучение дисперсии оптической активности кристаллов и кругового

¹ Если не считать отдельных попыток — например, E. Nuffenz a s. Zs. Phys. 44, 871 (1927).

дихроизма. Работы в этом направлении только начинаются.¹ Наряду с кристаллами, теряющими свою оптическую активность в расплаве или в растворе, существуют кристаллы, сохраняющие это свойство. Таковы винная кислота, сахар, сегнетова соль. Здесь оптическая активность связана с асимметрией в строении каждой молекулы, находящейся в узле молекулярной решетки. Обычно имеющее место в таких случаях увеличение $[M]$ кристалла по сравнению с раствором связано с большей фиксированностью строения кристалла и, в частности, с затрудненностью в кристалле внутренних поворотов в молекуле.

Укажем, наконец, на интересную возможность применения оптически-активных кристаллов к изучению процессов адсорбции и строения молекул. Порошок из кристаллического кварца определенной активной модификации адсорбирует из рацемической смеси преимущественно один из антиподов. Здесь существенно взаимное соотношение конфигурации активной молекулы и кристалла кварца. Этот способ может быть применен для разделения рацемических смесей на антиподы для определения того, за счет каких групп молекулы осуществляется их адсорбция и, тем самым, для выяснения их абсолютной конфигурации, поскольку абсолютная конфигурация кристалла является известной.

Изучение оптической активности молекул и кристаллов — „внутримолекулярная и внутрикристаллическая интерферометрия“ — интересная и многообещающая область молекулярной оптики. Возможности ее далеко не использованы. Мы ограничились в этой главе изложением лишь некоторых важнейших вопросов, относящихся к оптической активности.

¹ Ср. Б. Н. Самойлов. ЖЭТФ 18, 1030 (1948). Ср. также ниже, § 73.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОПТИКА И СПЕКТРЫ

§ 71. Молекулярные спектры и поляризуемость

Мы видели, что оптические свойства молекулы определяются ее поляризуемостью. Эта главная для оптики молекулярная величина (точнее, совокупность величин — составляющих тензора) обладает рядом специфических особенностей, требующих своего объяснения. Сюда относится, прежде всего, аддитивность рефракций. Но поляризуемость не есть первичное свойство молекулы. Рассматривая молекулу как систему электронов и ядер, мы приходим к заключению, что для понимания оптических свойств такой системы необходимо знать ее энергетические уровни и вероятности переходов между ними. Именно этими постоянными определяется, как мы видели, поляризуемость молекулы. Таким образом, следует считать первичными оптическими свойствами молекулы собственные значения ее уровней энергии и вероятности оптических переходов между ними. При этом в молекулярной оптике наиболее существенны именно электронные уровни — колебательное и вращательное движение молекулы находит свое выражение лишь в некоторых явлениях — таких, как комбинационное рассеяние, которое с равным правом можно отнести и к молекулярной оптике и к спектроскопии. Но положение уровней электронной энергии и вероятности переходов между ними непосредственно проявляются в электронных спектрах. Очевидно, что именно их исследование должно привести к объяснению специфических свойств поляризуемости молекулы. Тем самым, в конечном счете, молекулярная оптика сводится к молекулярной спектроскопии. Подлинное истолкование оптических свойств молекул возможно только на основе изучения их

электронных спектров. Но в то время как спектры атомов изучены глубоко и всесторонне, теория электронных спектров сложных молекул находится сейчас в начальной стадии своего развития. В этой главе мы изложим современное состояние некоторых вопросов, сюда относящихся, и попытаемся сформулировать основные задачи дальнейших исследований. Необходимо, очевидно, связать особенности электронных спектров молекул со свойствами тензора поляризуемости.

Первой проблемой, имеющей принципиальное значение для всей молекулярной оптики, является объяснение аддитивности поляризуемости у громадного числа химических соединений. Здесь речь идет, в сущности, о гораздо более общей проблеме физики и химии — о реальном физическом обосновании валентной схемы химии. Благодаря созданной А. М. Бутлеровым теории строения, химия ушла гораздо дальше физики в понимании природы сложных молекул. Только в результате длительного развития атомной и молекулярной физики, в результате создания квантовой механики и ряда физических экспериментальных методов изучения строения молекул, мы получили возможность подойти к проблеме физического понимания химического строения и, в частности, понимания химической валентной схемы.

Второй проблемой, неразрывно связанной с уже указанной, является истолкование оптических и других физических свойств неаддитивных соединений. Это — вполне определенная физическая задача. Она сводится к установлению на основе изучения электронных спектров молекул внутренних связей между различными проявлениями неаддитивности, о которых мы говорили выше.¹

Очевидно, что в молекулярных спектрах мы должны искать объяснения не только количественных закономерностей, относящихся к поляризуемости, но также и общих тензорных свойств этой величины — ее анизотропии.

Мы рассмотрим прежде всего вопрос об аддитивных свойствах. Наличие аддитивности у поляризуемости, найденное на опыте, означает, очевидно, что частоты электронных переходов и соответствующие им силы осцилляторов характерны для отдельных связей — аддитивных элементов моле-

¹ М. В. Волькенштейн. Вестник ЛГУ, № 5 (1948).

кулы. Другими словами, это значит, что оптические электроны связей локализованы на этих связях и не взаимодействуют с электронами других связей — по крайней мере в первом приближении. Можно ли найти доказательство этому в спектрах? Все органические соединения обладают полосами в далекой ультрафиолетовой, шумановской области спектра ($\lambda < 1800 \text{ \AA}$). У насыщенных углеводородов нет полос в более близкой области. Изучение спектров в коротковолновой ультрафиолетовой области весьма затруднительно и проведено лишь для немногих веществ. Спектры парафинов (у которых аддитивность соблюдается особенно хорошо) оказались имеющими диффузный характер, что препятствует их интерпретации. Однако указанную характеристичность частот и интенсивностей в электронных спектрах молекул удалось обнаружить в случае аддитивных соединений, содержащих связи C—NaI , C=O , C=C и т. д. Полосы поглощения этих связей сохраняют свое положение и интенсивности в гомологическом ряду независимо от аддитивного остатка. Приведем примеры. Связь C—Cl характеризуется во всем ряду нормальных хлорпарафинов, начиная с $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, полосой поглощения $\lambda 150\text{—}160 \text{ м\mu}$, связь C—Br — полосой $\lambda 190\text{—}285 \text{ м\mu}$, связь C—J полосой $\lambda 210\text{—}360 \text{ м\mu}$. Связь C=C проявляется в спектрах бутена-1, пентена-1 и гептена-1 полосами соответственно $\lambda 173\text{—}175 \text{ м\mu}$, 182 м\mu , 188 м\mu . Тем не менее, подобная характеристичность является скорее исключением, чем правилом.

Какими переходами определяется электронный спектр молекулы? Очевидно, что лишь внешние электроны атомов, входящих в ее состав, обобществлены и могут рассматриваться, как молекулярные. До известной степени, каждый атом сохраняет в молекуле свою индивидуальность именно за счет того, что около его ядра удерживаются внутренние электроны. Энергетические переходы в этих оболочках должны быть характеристичны, они аналогичны атомарным и локализуются в далекой ультрафиолетовой области спектра. Эти переходы имеют особенно большие силы осцилляторов и надо думать, что аддитивность оптических поляризуемостей, находимая в области видимого спектра, тесно связана с их характеристичностью. Помимо этих, атомарных, переходов, в молекуле должны существовать переходы электронов ее валентной

оболочки, попадающие, как правило, в более близкую область спектра. Они могут и не обладать резко выраженной характеристичностью, тем не менее соединение может вести себя как аддитивное, если только силы осцилляторов — интенсивности соответствующих полос поглощения — значительно меньше, чем силы осцилляторов атомарных переходов и если частоты молекулярных электронов достаточно далеки от области, в которой измеряется поляризуемость. В самом деле, выполнение этих двух условий означает, что соответствующие члены в дисперсионной сумме

$$\sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}$$

относительно малы, по сравнению с членами, определяемыми атомарными переходами.

Те же соображения показывают, что анизотропия поляризуемости аддитивных соединений должна быть относительно невелика, ибо для играющих главную роль атомарных переходов должно иметь место условие:

$$f_{\xi} = f_{\eta} = f_{\zeta},$$

определяемое сферической симметрией внутренних электронных оболочек атомов, мало искажаемой в молекуле.

Мы вынуждены ограничиться этими качественными рассуждениями, не дающими, конечно, полного объяснения опытному факту аддитивности поляризуемостей. Очевидно, что задача детального изучения спектров молекул в далекой ультрафиолетовой области является весьма актуальной.

§ 72. Свойства неаддитивных соединений и их спектры

На протяжении всего предшествующего изложения мы не раз встречались со специфическими свойствами неаддитивных соединений.

Дадим краткую сводку этих свойств.

Неаддитивные соединения характеризуются прежде всего экзальтацией рефракции, которая может достигать весьма высоких значений (гл. 2, § 8). Обычно они имеют значи-

тельную анизотропию поляризуемости (гл. 7, § 42). Если эти соединения циклические (например, содержащие бензольные кольца), то им свойственна аномально большая анизотропия диамагнитной восприимчивости (гл. 10, § 55). Их оптическая активность, как правило, особенно велика (гл. 11, § 68).

Наконец, для неаддитивных соединений характерны аномально высокие значения интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния (гл. 8, § 49).

К этим свойствам, так или иначе связанным с оптикой, необходимо добавить неаддитивность в энергиях образования, отклонения межатомных расстояний от значений, характерных для аддитивных веществ, отклонения значений дипольных моментов от векторной суммы и т. д.¹ Тем не менее, именно оптические свойства являются особенно чувствительными к тому, что мы назвали неаддитивностью. В чем же состоит существо дела?

Создатель теории строения в химии, А. М. Бутлеров, отчетливо сознавал, что геометрическое строение молекулы, изображаемое ее структурной формулой, отражает взаимодействие движений всех составных частей молекулы — ее электронов и ядер, как скажем мы в настоящее время. При этом Бутлеров постоянно подчеркивал, что в молекуле взаимодействуют все ее атомы. Однако валентная схема химии, в силу бедности своих средств выражения, не отображает всей сложной совокупности внутренних движений и взаимодействий в молекуле, но ограничивается изображением при помощи валентных штрихов лишь наиболее сильных связей. Валентная схема гораздо беднее теории строения Бутлерова, богатства идей которого не могли оценить химики (Кекуле и др.), развивавшие, в сущности, не теорию строения, а именно валентную схему. Поскольку последняя передает не все, а лишь наиболее сильные — валентные — взаимодействия, она предполагает аддитивность, автономность этих взаимодействий, независимость отдельных валентных связей в молекуле. Мы видели, что это представление до известной степени оправдывается применительно к свойствам соединений, названных

¹ М. Волькенштейн. Вестник ЛГУ, № 5 (1948).

нами аддитивными. В этом смысле аддитивные соединения соответствуют валентной схеме. Соединения неаддитивные уже не передаются валентной схемой — ни перечисленные нами их физические свойства, ни их химические свойства не могут быть представлены свойствами независимых валентных связей. Перед этими фактами стали втупик те химики, которые забыли наследие Бутлерова и приняли валентную схему как схему непреложную и неограниченную. Очевидно, что с химической точки зрения неаддитивность означает наличие взаимодействия между отдельными валентными связями, изображаемыми валентными штрихами. Неаддитивность свойства молекул определяется тем, что в соответствующих соединениях электроны различных связей взаимодействуют особенно сильно и, тем самым, не могут быть локализованы на отдельных связях.

Эти обстоятельства естественным образом находят свое выражение в электронных спектрах молекул, к специфике которых, как мы увидим, в значительной мере могут быть сведены интересующие нас аномалии молекулярно-оптических свойств.

Спектры полиенов. Классическим примером неаддитивных молекул являются полиеновые соединения, содержащие цепочки сопряженных — чередующихся единичных и двойных связей.

Опыт показывает, что по мере увеличения числа таких звеньев полосы поглощения полиенов закономерно сдвигаются в длинноволновую область и возрастает их интенсивность. Имеется целый ряд попыток истолкования этих закономерностей. В качестве примера можно привести теории, исходящие из формальных аналогий электронных колебаний полиеновой цепочки с колебаниями электронной плазмы и даже с акустическими колебаниями струны.^{1, 2} Рассмотрим, в какой степени спектры полиенов поддаются истолкованию при помощи принятой нами на всем протяжении предыдущих глав модели электрона — гармонического осциллятора. Как мы видели, эта модель не случайно хорошо передает оптические свойства молекул. Соответствующая теория спектров

¹ М. Волькенштейн. Природа № 5 (1943).

² См. М. Волькенштейн. Вестник ЛГУ, № 5 (1948).

Кун, считая коэффициент $k' < 0$, приходит к следующему значению наименьшей из частот нормальных колебаний

$$\begin{aligned}\omega_1^2 &= \frac{1}{m} \left(k_0 + 2k' \cos \frac{\pi}{N+1} \right) = \omega_0^2 \left(1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{N+1} \right) = \\ &= \omega_0^2 \left(1 - 2\gamma \cos \frac{\pi}{N+1} \right), \quad (12,5)\end{aligned}$$

где

$$\gamma = -\frac{k'}{k_0}.$$

Отсюда

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - 2\gamma \cos \frac{\pi}{N+1}}}. \quad (12,5a)$$

Значение $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ из спектра этилена ($N=1$) равно $1,91 \cdot 10^{15}$ сек⁻¹. При $N=14$ (карогин) $\nu_1 = 6 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹. Отсюда $\gamma = 0,461$. Получаем

$$\begin{aligned}\nu_1 &= 1,91 \cdot 10^{15} \sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{\pi}{N+1}} \text{ сек}^{-1} \\ \lambda &= \frac{1,57 \cdot 10^3 \text{ \AA}}{\sqrt{1 - 0,922 \cos \frac{\pi}{N+1}}}.\end{aligned}$$

Расчет с помощью этих формул дает прекрасное соответствие с опытом (рис. 151). Кун вычисляет также и интенсивности — силы осцилляторов соответствующих полос поглощения, рассматривая вынужденные колебания системы осцилляторов под действием электромагнитного поля световой волны и определяя амплитуду электрического момента этих колебаний, равного

$$p_1 = e(x_1 + x_2 + \dots + x_N).$$

Кун приходит к следующему выражению силы осциллятора полосы с частотой ω_1

$$f_1 = f_0 \frac{2}{N+1} \left\{ \sum_{j=1}^N \sin \frac{j\pi}{N+1} \right\}^2. \quad (12,6)$$

Имеем при $N=1, 2, 3, 4 \dots$ соответственно $f_1=f_0, 2f_0, 2,91f_0, 3,79f_0 \dots$. Это также находится в согласии с опытом. Очевидно, что метод Куна позволяет найти и форму колеба-

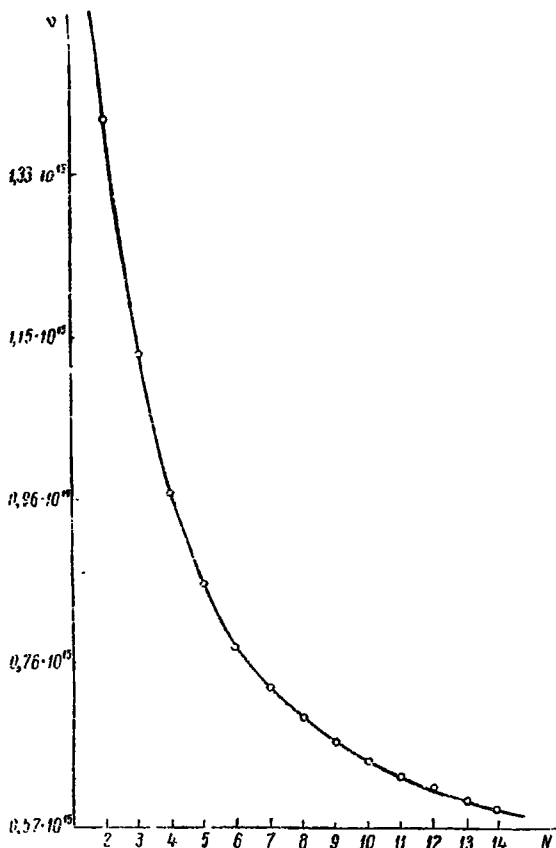


Рис. 151. Зависимость $\nu(N)$.

ния и, тем самым, определить поляризацию электронного перехода, что особенно существенно для вопросов, связанных с анизотропией поляризуемости. Колебание с частотой ω_1 происходит вдоль полиеновой цепочки.

Достигнутое, несмотря на ряд произвольных допущений, удовлетворительное согласие изложенной теории с опытом в значительной мере определяется правильным учетом периодичности в строении полиеновой цепочки и полуэмпирическим характером расчетов. В какой мере теория Куна отражает реальное взаимодействие электронов в неаддитивных молекулах, можно будет сказать только после проверки этой теории на более обширном материале. Возможность классических расчетов такого рода представляется, конечно, весьма заманчивой.

Значительный интерес представляет расчет спектра полиеновой цепочки на основе простейшей квантовомеханической модели электрона в потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками¹ (рис. 152). Ширина ящика $L = Nl$ равна длине полиеновой цепочки. Собственные значения энергии электрона в ящике даются выражением

$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8m L^2}, \quad n = 1, 2 \dots \quad (12,7)$$

и собственные функции имеют вид

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{\pi n x}{L}. \quad (12,8)$$

Рис. 152. Потенциальный ящик.

В случае цепочки из N звеньев, содержащей N пар подвижных электронов, первые N уровней заняты этими электронами попарно. Наиболее длинноволновая полоса связана с переходом $N \rightarrow N + 1$. Соответствующая частота

$$\nu = \frac{\hbar}{8mN^2l^2} (2N + 1). \quad (12,9)$$

Обозначив

$$\theta = \frac{\pi x}{L},$$

¹ См. Bayliss, Journ. Chem. Phys. 16, 281 (1948); Н. Kuhn, Journ. Chem. Phys. 17, 1198 (1949).

приходим к следующему выражению для матричного элемента дипольного перехода

$$p_{n'n} = \frac{2L}{\pi^2} \int_0^{\pi} \sin n\theta \cdot \theta \sin n'\theta \cdot d\theta =$$

$$= \begin{cases} 0 & (n' - n - \text{четные}) \\ \frac{2L}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{(n' + n)^2} - \frac{1}{(n' - n)^2} \right\}. & \end{cases} \quad (12,10)$$

Для перехода $N \rightarrow N + 1$ имеем

$$p_{\frac{N}{2}+1, \frac{N}{2}} = \frac{2Nl}{\pi^2} \left\{ \frac{1}{(2N+1)^2} - 1 \right\}. \quad (12,10a)$$

Согласно (3,58) (стр. 96) соответствующая сила осциллятора представится выражением

$$f_{N, N+1} = 1,08 \cdot 10^{11} \nu |p_{N+1, N}|^2 \approx 0,134 (2N+1). \quad (12,11)$$





Приведенные формулы удовлетворительно передают ход зависимости ν и f от числа звеньев в цепочке.

Несомненно, что квантовомеханическая модель потенциального ящика весьма поучительна. Совпадение результатов расчета с опытными данными показывает, что действительно можно считать электроны в полиеновой цепочке до известной степени свободными, металлоподобными. Мы встречаемся здесь с фактом, относящимся к той же группе явлений, что и аномальная анизотропия диамагнитной восприимчивости ароматических соединений (стр. 96) и электропроводность графита. Неаддитивные соединения, характерным примером которых являются полиены, до известной степени „проводники“. С этой точки зрения аддитивные соединения могут рассматриваться, как изоляторы. Ясно, что эти особенности неаддитивных соединений, непосредственно проявляющиеся в их спектрах поглощения, должны найти свое выражение и в явлениях молекулярной оптики.

Экзальтация рефракции. Сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область, сопровождаемый одновременным увеличением интенсивности этой полосы, означает, как это явствует из дисперсионной формулы, увеличение рефракции,

измеряемой в длинноволновой области, и при $\lambda \rightarrow \infty$ увеличение статической поляризации по сравнению с аддитивной. Это можно понять, исходя из наглядной модели „металлоподобной“ молекулы, считая, что поляризация вещества в электрическом поле аномально возрастает за счет „переноса электрона“ вдоль системы взаимодействующих связей. При этом весьма существенно определить направление этого „переноса“ — поляризацию соответствующего электронного перехода. Очевидно, что именно наиболее длинноволновый переход, ответственный за „цветность“ вещества, актуален для экзальтации рефракции. Сопоставим значения λ и f длинноволновых полос поглощения ароматических соединений с экзальтациями (табл. 103).

Таблица 103

Молекула	$\lambda \text{ \AA}$	f	ΔR
Бензол 	1700	~ 1 (?)	0
Нафталин 	~ 2600	~ 1 (?)	2,55
Антрацен 	2700 3950	$> 1,2$ 0,3	8,17
Нафтацен 	4780	$\sim 0,3$	—

Легко убедиться в том, что ход ΔR в общем отражает ход λ , в соответствии с дисперсионной формулой. Для бензола следует брать $\lambda = 1700 \text{ \AA}$, так как длинноволновая полоса $\lambda 2650 \text{ \AA}$ отвечает запрещенному переходу.

Благодаря тому, что в таких системах актуальные электронные переходы локализованы в плоскости, им свойственна значительная анизотропия поляризуемости. Поляризуемость

в плоскости бензольных ядер оказывается увеличенной. Весьма интересен факт, обнаруженный в работах И. В. Обреимова и его сотрудников (см. § 73). В ряду аценов (табл. 103) направление электронного колебания, соответствующее наиболее длинноволновому переходу, перпендикулярно направлению, в котором удлиняется цепочка бензольных ядер. Этот парадоксальный на первый взгляд результат удается объяснить при помощи модели потенциального ящика.

Отсутствие экзальтации у бензола, вероятно, связано со случайными причинами. Допустим, что поляризуемость бензола вдоль направлений, лежащих в плоскости кольца ξ , η , увеличена по сравнению с аддитивным значением, а в направлении ζ —перпендикулярном плоскости кольца—уменьшена. В среднем экзальтации поляризуемости могут компенсироваться, если $\Delta\alpha_\zeta = -(\Delta\alpha_\xi + \Delta\alpha_\eta)$. Эта компенсация случайна и нарушится при переходе к любым замещенным бензола.

Аномальные интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния. В § 49 (гл. 8) мы упоминали об аномально высоких интенсивностях линий в спектрах комбинационного рассеяния неаддитивных соединений. Эти аномалии значительно превосходят все другие оптические проявления неаддитивности. Так, при экзальтациях рефракции, составляющих несколько процентов от значения рефракции, интенсивности в спектрах рассеяния, как это впервые было обнаружено М. В. Волькенштейном, могут меняться на тысячи и десятки тысяч процентов.¹ В этом смысле эти величины обладают совершенно исключительной чувствительностью к особенностям структуры молекул, и нет сомнения, что их изучение, лишь недавно начатое советскими учеными, открывает новые перспективы исследования строения вещества.

Эти интересные явления тесно связаны с вышеописанными особенностями электронных спектров неаддитивных соединений. Руководствуясь общей теорией интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния,² мы имеем возможность

¹ М. В. Волькенштейн. Журн. физ. хим. 17, 62 (1943); П. П. Шорыгин. Журн. физ. хим. 21, 1125 (1947); Изв. АН, сер. физич. 12, 576 (1948).

² М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов, Колебания молекул, т. 2. Гостехиздат (1949). См. также § 49 этой квиви.

в общих чертах объяснить происхождение аномальных интенсивностей.

Как мы видели, интенсивность комбинационной спектральной линии определяется тензором $\left(\frac{\partial a_{\sigma}}{\partial Q}\right)_0$ производной поляризуемости по нормальной координате колебания. В случае колебания, характеристичного для отдельной связи, равно как и в случае двухатомной молекулы, нормальная координата Q с точностью до нормирующего множителя совпадает с естественной координатой q — изменением длины связи. Считаем, что тензор a_{σ} приведен к главным осям. Исходя из дисперсионной формулы

$$a_{\sigma} = \frac{2}{h} \sum_j \frac{\omega_{0j} (p_{\sigma})_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2}, \quad (12,12)$$

где суммирование распространено по всем электронным уровням, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_{\sigma}}{\partial q} = & \frac{2}{h} \sum_j \frac{2\omega_{0j}}{\omega_{0j}^2 - \omega^2} (p_{\sigma})_{0j} \frac{\partial (p_{\sigma})_{0j}}{\partial q} - \\ & - \frac{2}{h} \sum_j \frac{(\omega_{0j}^2 + \omega^2)}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2} (p_{\sigma})_{0j}^2 \frac{\partial \omega_{0j}}{\partial q}. \end{aligned} \quad (12,13)$$

Можно показать,¹ что первый член этого выражения относительно мал. Таким образом

$$\frac{\partial a_{\sigma}}{\partial q} \approx - \frac{2}{h} \sum_j \frac{\omega_{0j}^2 + \omega^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2} (p_{\sigma})_{0j}^2 \frac{\partial \omega_{0j}}{\partial q}. \quad (12,13a)$$

Интенсивность комбинационной линии определяется, в соответствии с (6,147), квадратом этой величины. Легко видеть, что фактор

$$\frac{\omega_{0j}^2 + \omega^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2},$$

¹ М. Волькенштейн, ЖЭТФ 18, 44 (1948).

определяющий интенсивность комбинационной линии, несравненно чувствительнее к уменьшению разности $\omega_{0j}^2 - \omega^2$, чем фактор

$$\frac{\omega_{0j}}{\omega_{0j}^2 - \omega^2},$$

определяющий поляризуемость и, следовательно, рефракцию. В то же время интенсивность комбинационной линии пропорциональна $f^2 \sim |(p_{\sigma})_{0j}|^4$, а рефракция $-f \sim |(p_{\sigma})_{0j}|^2$. С другой стороны, эффект в спектре комбинационного рассеяния выражен много сильнее, чем в рефракции и в релеевском рассеянии еще и потому, что в последних случаях мы имеем дело с суммарным поведением всех связей в молекуле — неаддитивные эффекты, относящиеся лишь к определенным связям, распределяются по всем связям. Напротив, в комбинационном рассеянии фигурируют именно свойства отдельных связей.

Таким образом, мы убедились, что, по крайней мере качественно, можно свести аномалии в спектрах комбинационного рассеяния к особенностям электронных спектров. В то же время поляризация электронных переходов находит свое выражение в степени деполяризации линий спектра комбинационного рассеяния. Ясно, что эта величина обладает несравненно меньшей чувствительностью к неаддитивным свойствам, чем интенсивность, в силу того, что она ограничена узкими пределами: при максимальной анизотропии тензора $\frac{\partial \sigma_{\alpha}}{\partial Q}$, для валентного колебания $\Delta' = \frac{1}{2}$.¹ Тем не менее, удается установить симбатность хода величины Δ' ходу аномальной интенсивности определенной характеристической комбинационной линии, в ряду соединений, содержащих различные заместители.²

В целом, проблема связи электронных спектров со спектрами комбинационного рассеяния еще ждет своего разрешения. Несомненно, что исследования в этом направлении дадут

¹ М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Стенанов, цит. соч.

² Я. С. Бобович и М. В. Волькенштейн. Изв. АН, сер. физич. 12, 553 (1948); ДАН 71, 1045 (1950).

многое для понимания молекулярнооптических явлений и для изучения строения молекул. В то же время ясно, что для любых вопросов, относящихся к анизотропии поляризуемости, чрезвычайно интересно и важно исследовать „направленность“ электронных колебаний — поляризацию электронных переходов. В последних двух параграфах мы изложим методы определения поляризации и остановимся на некоторых, связанных с ней физических явлениях.

§ 73. Спектры молекулярных кристаллов

Непосредственное изучение поляризации электронных переходов в молекулярных спектрах возможно лишь при наличии ориентированных молекул. В доступных эксперименту условиях практически невозможно нарушить хаотическое распределение в газе или жидкости в такой степени, чтобы наблюдался значительный дихроизм.¹ С ориентированными молекулами мы, однако, встречаемся при изучении молекулярных кристаллов. Задача опыта в этом случае заключается в получении и расшифровке спектров поглощения (и люминесценции), полученных при различных ориентациях кристалла и светового вектора, задача теории — прежде всего в установлении общих особенностей в спектре кристалла, в отделении явлений, за которые ответственны молекулы, как таковые, от явлений, определяемых самой кристаллической решеткой.

В ряде работ школы И. В. Обреимова было показано, что изучение спектров молекул в кристаллической фазе имеет ряд преимуществ по сравнению с изучением спектров газов и жидкостей. Электронные спектры поглощения жидкостей содержат весьма размытые полосы, на основании изучения которых трудно прийти к достаточно содержательным выводам. Спектры газов дискретны, но с трудом поддаются расшифровке, так как полосы имеют сложную колебательно-вращательную структуру. Как было показано И. В. Обреимовым,² — спектры кристаллов при низких температурах (жидкого водорода и гелия) обладают сравнительно простой

¹ W. Kuhn и др. *Zs. Phys. Chem.* B 45, 121 (1939).

² И. В. Обреимов. *ЖРФХО* ч. физ. 59, 548 (1927); И. В. Обреимов и W. de Haas. *Comm. Leiden* № 191 (1928), № 204 (1929).

дискретной структурой, состоят из очень узких полос. Действительно, в этих условиях прращение молекул невозможно, а колебания выморожены — электронные переходы происходят с нулевого колебательного уровня. Эти важные факты были установлены И. В. Обреимовым, А. Ф. Прихотько и их сотрудниками на обширном материале: были изучены спектры поглощения многочисленных молекулярных кристаллов, в том числе кислорода, аммиака, нафталина, антрацена и т. д.¹ Влияние понижения температуры оказывается весьма значительным. Так, например, три широких и размытых полосы поглощения нафталина при комнатной температуре превращаются в 40 полос поглощения при 78°K и более, чем в 300 при 20,4°K. Однако одновременно с получаемым в этих условиях упрощением спектра, становится до известной степени „газоподобным“, в спектре кристалла имеются специфические особенности. Мы уже видели (гл. 6), что в колебательном спектре молекулярного кристалла появляются, наряду с внутримолекулярными частотами, и „гроссовские“ частоты кристаллической решетки. На первый взгляд не очевидно, что кристаллическое состояние может сказаться и в электронном спектре появлением специфических, „кристаллических“ электронных переходов. Если отвлечься от такой возможности, то естественно ожидать, что плеохроизм кристалла будет простым следствием молекулярного плеохроизма — анизотропного поглощения света в ориентированных молекулах (см. также гл. 4). Однако такие представления приводят к противоречиям. Плеохроизм молекулярных кристаллов (азобензол, антрацен, фенантроп и др.) весьма значителен, между тем эти кристаллы содержат несколько различно ориентированных молекул в элементарной ячейке (рис. 153). Следовательно, анизотропия молекулярного поглощения не может объяснить наблюдаемых явлений, и приходится допустить, что спектр кристалла обладает специфическими особенностями, по сравнению со спектрами молекул, образующих этот кристалл.

¹ И. В. Обреимов и А. Ф. Прихотько. *Sov. Phys.* 1, 203 (1932); 9, 34, 48 (1936); И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько и К. Г. Шабалдас. *Journ. of Phys.* 7, 168 (1943); А. Ф. Прихотько. *Journ. of Phys.* 8, 257 (1944); ЖЭТФ 19, 383 (1949) И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько и И. Родникова. *ЖЭТФ* 18, 409 (1948).

Это допущение было подтверждено прямыми опытами А. Ф. Прихотько (цит. выше), сопоставившей спектр кристаллического нафталина со спектром метрового слоя его паров и обнаружившей появление новых, сильно поляризованных линий в спектре кристалла. Теория спектров молекулярных кристаллов и теория плеохроизма была разработана А. С. Давыдовым.¹

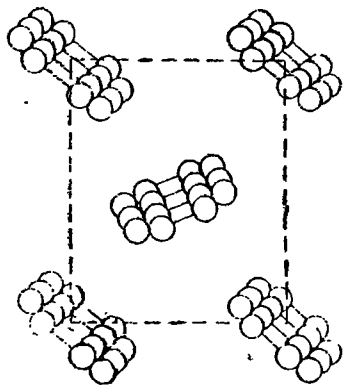


Рис. 153. Строение кристалла антрацена.

В общих чертах содержание теории А. С. Давыдова сводится к следующему. В нулевом приближении задача расчета свойств молекулярной решетки исходит из рассмотрения ее как совокупности упорядоченно расположенных свободных молекул. В следующем приближении, необходимом для понимания спектра кристалла, взаимодействие между молекулами учитывается, как возмущение. Энергия межмолекуляр-

ного взаимодействия в молекулярной решетке действительно значительно меньше энергии взаимодействия атомов внутри каждой молекулы. Это взаимодействие является прежде всего диполь-дипольным взаимодействием возбужденных в молекуле дипольных моментов — так называемые резонансные силы. Их энергия убывает обратно пропорционально кубу расстояния между частицами, в то время как энергия обычных ван-дер-ваальсовских сил (дисперсионные силы в случае бездипольных молекул) убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния.

В результате возмущения каждое возбужденное состояние изолированной молекулы $\Delta \mathcal{E}_m$ превращается в ряд квазинепрерывных зон возбужденных состояний

$$\Delta \mathcal{E}_\rho(\vec{k}) = \Delta \mathcal{E}_m + D + \mathcal{E}_\rho(\vec{k}). \quad (12,14)$$

¹ А. С. Давыдов. ЖЭТФ 17, 1106 (1947); 18, 210 (1948).

Здесь $\Delta \mathcal{E}_\mu(\vec{k})$ — энергия возбуждения кристалла, D — определяет разность энергии взаимодействия возбужденной и нормальной молекулы со своими соседями, μ — нумеруется от 1 до N , где N — число молекул в элементарной ячейке кристалла, \vec{k} — волновой вектор так называемой волны возбуждения.

Вследствие трансляционной симметрии кристалла, передача резонансного взаимодействия в нем может рассматриваться, как распространение некоторой волны. Очевидно, что $\Delta \mathcal{E}_m + D$ характеризует энергию зоны в целом, члены $\mathcal{E}_\mu(\vec{k})$ — энергии подуровней данной зоны, зависящую от направления волнового вектора волны возбуждения. Эту последнюю, согласно Я. И. Френкелю,¹ можно рассматривать по аналогии с фотоном, как квантовомеханическую частицу — экситон, распространяющуюся с определенной скоростью в кристалле. Волновой вектор \vec{k} характеризует импульс экситона. Энергии подуровня $\mathcal{E}_\mu(\vec{k})$ определяется матричным элементом передачи возбуждения от молекулы к молекуле, зависящим от номеров ячеек и номеров молекул в ячейках, и фазовым множителем $e^{ik(n-m)}$, где n и m — номера ячеек кристалла. Расщепление на подуровни связано именно с наличием очень большого числа ячеек, трансляционно-симметричных по отношению друг к другу. Число уровней зон равно числу молекул в элементарной ячейке. А. С. Давыдов показывает, что при взаимодействии со светом возбуждаются лишь такие экситоны, волновой вектор \vec{k} которых совпадает с вектором нормали световой волны \vec{s} . Благодаря изложенному характеру энергетических уровней кристалла, происходит смещение и расщепление полосы поглощения кристалла по сравнению с газом, состоящим из тех же, но уже свободных молекул. Очевидно, что число расщепленных компонент и их поляризация определяются числом молекул в элементарной ячейке и их взаимной ориентацией. До недавнего времени считалось, что расщепление полос поглощения в кристалле может вызываться только поляризацией или ассоциацией молекул или же снятием

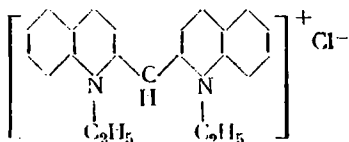
¹ Я. И. Френкель. Phys. Rev. 37, 17, 1276 (1931).

вырождения, если свободная молекула имеет вырожденные уровни (для этого она должна обладать осью симметрии порядка не ниже третьего). Работа Давыдова показывает, что независимо от этих причин расщепление возникает в результате резонансного взаимодействия. Теория Давыдова, учитывающая симметрию кристаллов на основе методов теории групп, позволяет решить вопрос о числе расщеплений и поляризации каждого молекулярного перехода в кристалле, если известно число и расположение молекул в элементарной ячейке. Тем самым, оказывается возможным истолковать, исходя из молекулярных представлений, плеохроизм кристаллов. Новым расщепленным эксигонным переходам соответствуют новые по сравнению с газом линии, сильно поляризованные вдоль направлений осей симметрии кристалла. Таким образом, теория Давыдова объясняет эффекты, обнаруженные в экспериментальных работах школы И. В. Обренмова. Весьма веским подтверждением этих представлений служит работа Самойлова.¹ Изучая электронный спектр кристалла уранил-ацетата при температуре, близкой к абсолютному нулю, Самойлов обнаружил, что некоторые из линий в спектре этого оптически-активного кристалла полностью поляризованы по кругу. Этот результат особенно поражает, если учесть, что круговой дихроизм полос поглощения оптически-активных веществ всегда весьма мал (ср. стр. 641). Поскольку отдельные молекулы уранил-ацетата лишены оптической активности, а кристалл ею обладает, становится несомненным, что указанные спектральные линии принадлежат именно кристаллу, и их возникновение, равно как и полная круговая поляризация, могут быть объяснены при помощи теории Давыдова с учетом соответственной асимметрии кристалла. Ясно также, что теория Давыдова должна лечь в основу молекулярного рассмотрения двойного лучепреломления в кристаллах и, тем самым, прийти на смену отдельным полуэмпирическим попыткам такого рассмотрения, изложенным нами в § 20 (гл. 4).

Приведем, наконец, еще один интересный факт, также имеющий прямое отношение к вопросам, рассматриваемым в работах А. С. Давыдова.

¹ Б. Н. Самойлов. ЖЭТФ 18, 1030 (1948).

Как показал Шайбе,¹ водные растворы красителей типа псевдоизоцианина (N-N'-диэтилхлорид)



образуют при превышении некоторой концентрации флюоресцирующие полимеры. При более низких концентрациях они не флюоресцируют. Полимеризация является в этом случае одномерной, так что молекулы являются как бы напизанными на нитку. Спектр поглощения полимера концентрированного раствора — отличается от спектра поглощения молекулы. На длинноволновой стороне появляются необычайно резкие и узкие полосы поглощения. В смешанных растворах различных красителей такого типа образуются смешанные полимеры, обладающие только такой полосой. Ее положение определяется составом смеси. Очевидно, что эта полоса является коллективным свойством молекул, объединенных в полимере, подобно тому, как кристаллические линии, о которых речь шла выше, являются коллективным свойством молекул, объединенных в кристалле. И флюоресценция полимеров имеет те же свойства.

Полимеры ориентируются в потоке в капилляре. Выяснилось, что при этом „коллективные“ полосы оказываются поляризованными таким образом, что в них преимущественно поглощается свет, с электрическим вектором, лежащим в направлении потока — нити. Напротив, в спектре, примыкающем к длинноволновой полосе с коротковолновой стороны, преимущественно поглощается перпендикулярная к направлению потока составляющая.

Как показало рентгенографическое исследование, молекулы в полимере, представляющем собою подобие линейного кристалла, расположены примерно так, как это показано на рис. 154.

Параллельное расположение носит характер ближнего порядка — в расположении удаленных друг от друга молекул

¹ Ср. Die Naturwissenschaften № 6 (1946).

дальнего порядка нет. Так как плоскости отдельных молекул наклонены по отношению к оси, электронные колебания отдельных молекул (они изображены на рис. 154 диполями) имеют результирующую составляющую в этом направлении, отличную от нуля.

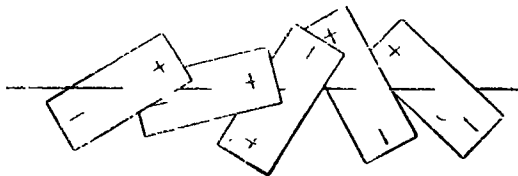


Рис. 154. Коллоидный полимер красителя.

Очевидно, что объяснение найденному явлению также должно быть дано на основе теории экситонов Я. И. Френкеля и теории А. С. Давыдова. На рис. 155, а представлен терм отдельной молекулы. Вследствие резонансного взаимодействия молекул в линейной цепочке терм

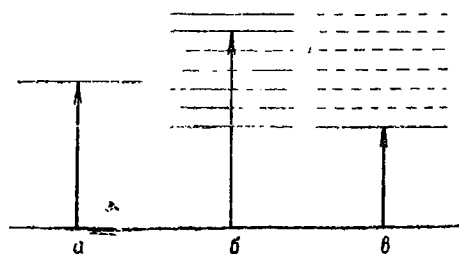


Рис. 155. Схема электронных уравнений для коллоидного полимера.

расщепляется на совокупность n термов, — практически обращаясь в квазинепрерывную зону, так как число n молекул в цепочке весьма велико. Вследствие трансляционной симметрии цепочки имеются определенные правила отбора. Расчет показывает, что для колебаний световой волны, с электрическим вектором, параллельным направлению цепочки, возможны переходы только в нижнюю часть континуума, так как это показано на рис. 155, в. Для колебаний, перпендикулярных к цепочке, разрешены переходы в любую часть континуума (рис. 155, б). Классическое объяснение сводится к тому, что колеблющиеся диполи, индуцированные световой волной, дают большую результирующую компоненту в направлении цепочки лишь

колебаний световой волны, с электрическим вектором, параллельным направлению цепочки, возможны переходы только в нижнюю часть континуума, так как это показано на рис. 155, в. Для колебаний, перпендикулярных к цепочке, разрешены переходы в любую часть континуума (рис. 155, б). Классическое объяснение сводится к тому, что колеблющиеся диполи, индуцированные световой волной, дают большую результирующую компоненту в направлении цепочки лишь

при условии малой разницы в ориентации соседних диполей. Это колебания с малой разницей фаз, если частоты невелики — разность фаз возрастает с частотой и, тем самым, убывает параллельная составляющая, следовательно, соответствующие переходы попадают в нижний край континуума — в этом случае они наиболее вероятны.

Можно думать, что аналогичные явления должны иметь место и в истинных полимерах — высокомолекулярных соединениях.

Мы видим, что анизотропия поглощения, которая обычно изучается в кристаллах с целью определения поляризации электронных переходов в молекулах, есть сложное явление, связанное с „коллективными“ свойствами вещества. Без учета этих коллективных свойств нельзя сделать каких-либо выводов о свойствах электронных колебаний в молекулах на основании изучения плеохроизма кристаллов или полимеров. Наиболее непосредственную информацию о поляризации электронных колебаний в молекулах дает изучение поляризации люминесценции, которой мы посвящаем следующий — последний параграф этой книги.

§ 74. Поляризованная люминесценция¹

Процессы люминесценции, широко изученные в работах академика С. И. Вавилова и его школы, настолько многообразны и связаны со столь обширным кругом явлений, что выходят за пределы молекулярной оптики и образуют самостоятельную область физики, требующую особого монографического изложения. Мы ограничимся здесь лишь рассмотрением некоторых вопросов, относящихся к поляризованной люминесценции.

Еще в 1920 г. Вейгерт^{2, 3} установил, что флюоресценция растворов красителей может быть поляризованной при естественном возбуждающем свете, если только распределение возбуждающего светового вектора в плоскости, перпендикулярной

¹ Ср. П. П. Феофилов. Успехи физ. наук **36**, 417 (1948).

² F. Weigert. Verh. d. deutsch. phys. Ges. **23**, 100, 232 (1922).

³ С. И. Вавилов и В. Л. Лекшиц. Zs. Phys. **16**, 135 (1923).

к направлению наблюдения, анизотропно. Все дальнейшее развитие этой области связано с работами С. И. Вавилова. Согласно С. И. Вавилу, эффект объясняется тем, что возбуждающий свет поглощается преимущественно молекулами, имеющими определенную ориентацию относительно возбуждающего светового вектора. При этом следует иметь в виду, что ориентация излучателя флюоресценции в молекуле может отличаться от ориентации поглощающего электрического или магнитного диполя или мультиполя. Флюоресценция будет поляризованной, если время пребывания

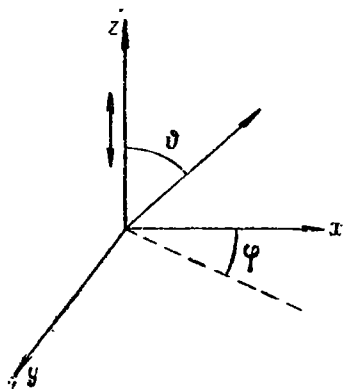


Рис. 156. К теории поляризованной флюоресценции.

молекулы в возбужденном состоянии — время передачи возбуждения от поглощателя к излучателю — мало по сравнению с „временем релаксации“ — временем исчезновения анизотропного распределения возбужденных молекул, — флюоресценция может оказаться поляризованной. Если речь идет о резонансной флюоресценции, то поглощающий и излучающий осцилляторы совпадают по направлению. Допустим, что линейно поляризованный свет распространяется вдоль оси x ; колебания электрического вектора направлены вдоль оси z , наблюдение ведется вдоль оси y (рис. 156). Допустим, что осциллятор в молекуле есть электрический диполь. Вероятность возбуждения диполя, образующего угол ϑ с осью z , будет пропорциональна $\cos^2 \vartheta$ — интенсивности, а не амплитуде проекции E_z на направление диполя. В элементе телесного угла будет возбуждаться $C \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ таких осцилляторов (C — постоянный множитель). Считая, что направление излучающего осциллятора совпадает с направлением поглощающего, мы находим, что амплитуда излучаемого светового вектора имеет вдоль оси z составляющую, пропорциональную $C \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \cos \vartheta$, а соответствующая интенсивность пропорциональна $C \cos^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$.

ванной, если время пребывания молекулы в возбужденном состоянии — время передачи возбуждения от поглощателя к излучателю — мало по сравнению с „временем релаксации“ — временем исчезновения анизотропного распределения возбужденных молекул, — флюоресценция может оказаться поляризованной. Если речь идет о резонансной флюоресценции, то поглощающий и излучающий осцилляторы совпадают по направлению. Допустим, что линейно поляризованный свет распространяется вдоль оси x ; колебания электрического вектора

Полная интенсивность составляющей по оси z определится интегралом по всем значениям телесного угла

$$J_z = C' \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^4 \vartheta \sin^3 \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{4}{5} \pi C'.$$

Аналогичным образом находим

$$J_r = C' \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \vartheta \sin^3 \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{4}{15} \pi C'$$

и степень поляризации

$$P = \frac{J_z - J_r}{J_z + J_r} = \frac{1}{2}. \quad (12,15)$$

Это — предельная величина. Практически люминесценция в растворах красителей по ряду причин деполяризуется и имеет значения $P < \frac{1}{2}$. Поляризация при освещении естественным светом равна

$$P_n = \frac{P}{2 - P} = \frac{1}{3}. \quad (12,16)$$

Деполяризация может вызываться прежде всего броуновским вращательным движением, нарушающим анизотропное распределение молекул. Вращательная деполяризация может быть выражена формулой¹

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{V\eta} \tau. \quad (12,17)$$

Здесь P — наблюдаемая поляризация, P_0 — ее предельное значение в отсутствии вращательной поляризации, когда вязкость стремится к бесконечности или длительность возбужденного состояния τ стремится к нулю; k — постоянная Больцмана, T — температура, V — молекулярный объем. Очевидно, что измерение поляризации дает возможность сделать ряд выводов о природе жидкости. Значения η , находимые

¹ С. И. Вавилов и В. Л. Левшин, *Zs. Phys.* **24**, 173 (1924); В. Л. Левшин, *Zs. Phys.* **32**, 307 (1925); F. Perrin; *C. R.* **180**, 581 (1925); **182**, 928 (1926), *Ann. de physique* **12**, 169 (1929).

из поляризации флуоресценции, соответствуют обычной молярной вязкости.

Второй причиной деполяризации является увеличение концентрации люминесцирующего вещества.¹ Концентрационная деполяризация не может объясняться учащением соударений, так как она наблюдается уже при межмолекулярных расстояниях в сотни раз больших эффективных радиусов молекул.

Эмпирическая формула, описывающая и ту и другую деполяризацию, имеет вид²

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left[\left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{V\tau_1} + A'c \right] \tau. \quad (12.18)$$

A' — константа, c — концентрация. Явление концентрационной деполяризации было исчерпывающим образом истолковано С. И. Вавиловым,³ исходящим из определенной вероятности передачи возбуждения от молекулы к молекуле силами резонансного взаимодействия (ср. предыдущий параграф). При такой передаче теряется анизотропия распределения возбужденных молекул. Отметим, что, в сущности, аналогичный процесс рассмотрен А. С. Давыдовым, исследовавшим колебательные движения молекул во время распространения экситона и сделавшим ряд выводов об электронно-колебательном спектре кристалла.

После этих общих свойств поляризованной люминесценции рассмотрим, каким образом ее изучение может дать сведения о характере и расположении элементарных осцилляторов в молекуле, определяющих поглощение и излучение света.

Элементарные осцилляторы могут быть не только электрическими диполями. В этих явлениях в ряде случаев приходится иметь дело также и с магнитными диполями и электрическими квадрупольями. Пространственное распределение

¹ В. Л. Левшин. *Zs. Phys.* **26**, 274 (1924).

² П. П. Феофилов и Г. Я. Свешников. *ЖЭТФ* **10**, 1372 (1941).

³ С. И. Вавилов. *ЖЭТФ* **13**, 13 (1943); С. И. Вавилов и П. П. Феофилов. *ДАН* **34**, 243 (1942); С. И. Вавилов, М. Д. Галанин и Ф. М. Пскерман. *Изв. АН, сер. физич.* (1948); С. И. Вавилов. *ДАН*, **42**, 344 (1944).

излучения выглядят в этих случаях различно. На рис. 157 *а*, *б* и *в* изображены, соответственно, случаи электрического диполя, квадрупольа и магнитного диполя (ср. также рис. 5, стр. 45).

С. И. Вавилов¹ рассчитал так называемые поляризационные диаграммы, т. е. зависимость наблюдаемой поляризации люминесценции от направления наблюдения и положения

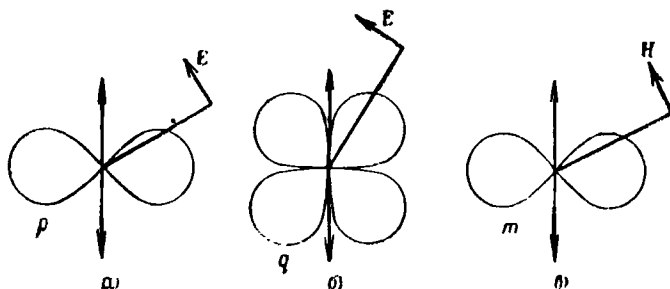


Рис. 157. Пространственное распределение интенсивности излучения:

а — электрического диполя, *б* — электрического квадрупольа, *в* — магнитного диполя.

электрического вектора возбуждающего света для следующих случаев (первая буква относится к поглощающему, вторая к излучающему осциллятору) $p \rightarrow p$, $q \rightarrow q$, $p \rightarrow q$, $q \rightarrow p$. Случаи $m \rightarrow m$, $m \rightarrow p$, $m \rightarrow q$ были рассчитаны П. П. Феофиловым.² Эти поляризационные диаграммы, дающие зависимость P во всех перечисленных случаях от угла χ между направлением возбуждающего света и направлением наблюдения и от угла ϑ (ср. рис. 156), имеют различный вид для разных комбинаций поглощающего и излучающего осциллятора. Исследование хода $P(\chi, \vartheta)$ позволяет, тем самым, определить характер мультипольности поглощающей и излучающей

¹ С. И. Вавилов, ЖЭТФ 10, 1363 (1940). Ср. также С. И. Вавилов, Изв. АН ОМОН 1451 (1932); ДАН, 17, 4591 (1937); С. И. Вавилов и Е. М. Брумберг, Sov. Phys. 3, 103 (1933).

² П. П. Феофилов, ДАН 55, 407 (1947).

системы в молекуле. Так, люминесценция органических красителей носит электрический дипольный характер, а данные по люминесценции ураниловых соединений дают основания предполагать, что в этом случае имеет место излучение магнитных диполей.

Наибольший интерес для изучения свойств молекул представляют поляризационные спектры люминесценции. В. Л. Левшин¹ и, в особенности, С. И. Вавилов² показали, что поляризация люминесценции красителей существенно зависит от длины волны возбуждающего света. При некоторых значениях длины волны наблюдаются даже отрицательные значения P , что можно объяснить, если предположить, что излучающий осциллятор имеет при некоторых длинах волн возбуждающего света пространственную ориентацию, отличающуюся от ориентации поглощающего осциллятора. Поляризация зависит от угла между этими осцилляторами ψ по формуле Левшина — Перрена³

$$P = \frac{3 \cos^2 \psi - 1}{\cos^2 \psi + 3} \quad (12,19)$$

и, следовательно, может меняться в пределах

$$1,2 \gg P \gg -1/2.$$

Как это было показано П. П. Феофиловым,⁴ из опытных данных, полученных при изучении анизотропных пленок целлофана, окрашенных люминесцирующими красителями, следует, что поглощающие и излучающие осцилляторы определенным образом ориентированы в молекулах красителей. Это подтверждается также данными по дихроизму таких пленок, содержащих частично ориентированные адсорбированные молекулы. За меру дихроизма удобно принять величину

$$D = \frac{K_1 - K_2}{K_1 + K_2}, \quad (12,20)$$

¹ В. Л. Левшин *Zs. Phys.* **26**, 274 (1924).

² С. И. Вавилов. *Zs. Phys.* **55**, 690 (1929).

³ В. Л. Левшин. Труды ФИАН 1, вып. 4, 19 (1938); F. Perrin *Ann. de Phys.* **12**, 169 (1929).

⁴ П. П. Феофилов. *ЖЭТФ* **12**, 323 (1942); *Journ. of Phys.* **7**, 68 (1943); *Изв. АН, сер. физич.* **9**, 317 (1945).

где K_1 и K_2 коэффициенты поглощения, соответствующие двум взаимно-перпендикулярно поляризованным компонентам падающего света. Величина D зависит от λ и, как показали опыты П. П. Феофилова, вид кривой $D(\lambda)$ подобен кривой $P(\lambda)$ (рис. 158). Это нетрудно понять, учитывая, что в молекуле ориентирован излучающий осциллятор, соответствующий длинноволновому поглощению. В области длинных

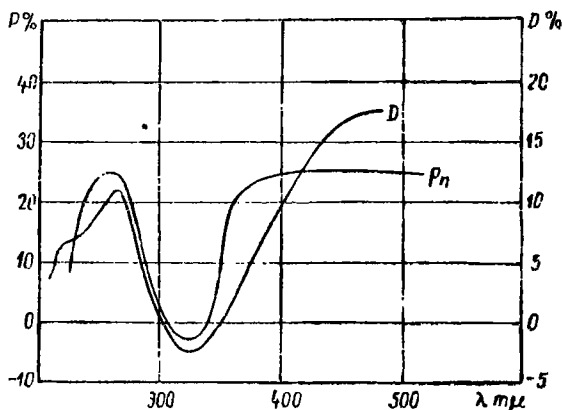


Рис. 158. $D(\lambda)$ и $P(\lambda)$ для бензофлаваина.

волн поглощающий и излучающий осцилляторы красителей обычно совпадают по направлению, так как P здесь близко к $1/2$. Если при каком-то значении $P < 0$, то это означает, что угол ψ достаточно велик. Но тогда для этой волны знак дихроизма также должен быть противоположен знаку дихроизма в области длинноволновой полосы поглощения. Полученные результаты, конечно, существенно зависят от ориентации молекул в пленке.

Сопоставление поляризационных спектров люминесценции со спектрами поглощения красителей показывает, что каждая отдельная полоса в спектре красителя характеризуется своим значением поляризации, т. е. что она соответствует определенным образом ориентированному осциллятору. На рис. 159 представлен спектр поглощения того же красителя, что и на рис. 158. Вид кривых рис. 158 и 159 весьма сходен.

Описанные явления дают возможность определить относительную ориентацию осцилляторов в неаддитивных молекулах красителей. Для того чтобы установить абсолютную ориентацию осцилляторов в молекуле, необходимо привлечь дополнительные соображения. П. П. Феофилов¹ пользуется

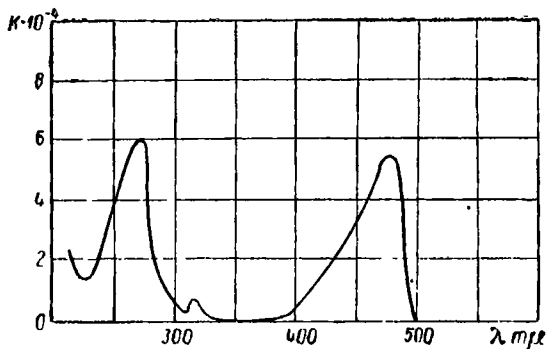
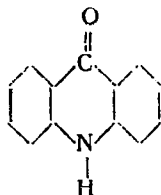


Рис. 159. Кривая поглощения бензофлавина.

данными химической теории цветности, основанной на концепции мезомерии. Эти данные действительно позволяют качественно установить направление основного осциллятора. Так, в молекуле акридона



основной осциллятор можно считать направленным вдоль вертикали — оси C_2 симметрии молекулы. Естественно, что наиболее надежны выводы, основанные именно на свойствах симметрии молекул.²

¹ П. П. Феофилов. Изв. АН, сер. физич. 9, 317 (1945).

² П. П. Феофилов. ДАН 57, 343 (1947).

Рассмотрим характерный пример.

Мы видели, что если молекула имеет ось симметрии порядка 3 и выше, ее тензорные свойства обладают аксиальной симметрией. К этим же свойствам относится поляризация люминесценции. Известны случаи, в которых предельная поляризации значительно меньше $1/2$. Это можно объяснить именно аксиальной симметрией.

В самом деле, например в плоской молекуле бензола, имеющей симметрию D_{6h} , угол ψ между осциллятором поглощения, лежащим в плоскости кольца, и осциллятором излучения, лежащим в той же плоскости, может иметь любое значение — эти осцилляторы не локализованы. По формуле Левшина — Перрена находим для этого случая

$$P = \frac{3 \overline{\cos^2 \psi} - 1}{\overline{\cos^2 \psi} + 3} = \frac{3 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \psi d\psi - 1}{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \psi d\psi + 3} = \frac{3 \cdot \frac{1}{2} - 1}{\frac{1}{2} + 3} = \frac{1}{7} = 14\%.$$

При наличии оси симметрии второго порядка значение ψ равно либо 0° , либо 180° . И в том и в другом случае $P = \frac{1}{2}$. Таким образом, предельное значение поляризации различно для случаев различной симметрии. Опыт подтверждает эти соображения.

Мы ограничимся перечисленными фактами, отсылая читателя за дальнейшими подробностями к монографии С. И. Вавилова¹ и к оригинальным работам П. П. Феофилова.²

¹ С. И. Вавилов. Микроструктура света, изд. АН СССР (1950).

² П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, сер. физич.; ДАН 45, 387 (1944); 57, 447 (1947); Успехи физич. наук 36, 417 (1948). См. также Л. А. Спекторов. ДАН 65, 485 (1949).

Все изложенное показывает, что изучение поляризованной люминесценции наряду с дихроизмом у ориентированных молекул и плеохроизмом кристаллов представляет собой важный источник сведений об анизотропии поглощения света, о направлениях электронных колебаний. Работы в этих областях, лишь недавно начавшиеся, имеют исключительное значение для обоснования молекулярной оптики и учения о строении молекул в целом. Именно, применяя прямые и косвенные методы исследования тонких особенностей молекулярных спектров, физика достигнет действительного понимания строения сложных молекул и природы химической связи.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивность диамагнитной вос-
 приимчивости 562, 563
 · магнитного вращения 599—601
 оптической активности 682
 — рефракции 53—67, 109, 468
 — тензорная 478 и далее
 Адсорбция 704
 Акустическая ветвь 324—328,
 353, 365, 402, 403 ·
 Аналитические применения 53—
 55, 61, 62, 111—114
 Ангармонический осциллятор 411
 Анизотропия 20—28, 36, 129—
 150, 212—226 и далее
 — диамагнитной восприимчивости
 565—572, 610—613, 619, 715
 — поглощении света 183—188,
 716—720 и далее
 — поляризуемости 28, 221, 235,
 236, 242, 482, 489, 610, 706
 — формы 275, 276, 526, 528
 Аномальные интенсивности в
 спектрах комбинационного рас-
 севания 506—508, 709, 717—720
 Ароматические соединения 63—
 65, 113, 114, 431, 483, 566—
 572, 612, 716
 Асимметрический атом углерода
 667

 Биноормали 161, 162
 Броуновское движение 515 520

 Валентная схема 55, 476, 477,
 703, 709, 710
 Валентно-оптическая схема 476 ·
 508, 658—663
 Валентные колебания 374, 378,
 400, 495 и далее
 Вектор Умова — Пойнтинга 16,
 79, 141
 Вероятность перехода 95
 Вихревой крест 526, 527
- Визуальное правило 679—681
 Внутреннее поле 38—43, 167, 231,
 237, 419, 439—444, 695
 «Внутримолекулярная интерферо-
 метрия» 622, 692
 Возмущений теория 99
 Вращательные спектры 115,
 379—385, 393
 Вращение молекул 42, 357, 379 ·
 385, 399, 702, 705
 Высокомолекулярные соединения
 13, 277, 281—288, 306, 307, 528,
 532—543, 613—615
 Вязкость 356, 360, 524
 — вторая 208—211, 356—358

 Галохромия 404
 Гармонический осциллятор 9, 47,
 79, 80, 84, 90—94
 Гирация 627, 629, 762
 Гомеополлярные молекулы 55 · 63
 Гроссовские частоты 404, 721

 Двойное лучепреломление 151
 175
 — — акустическое 550—555
 — — деформационное 304—306
 — — динамическое 520—543
 — — магнитное 605—615
 — — электрическое 407—467,
 485—492, 698
 Двухосные кристаллы 152, 158 ·
 166, 189, 523
 Деполяризация комбинационного
 рассеяния 372, 377, 383, 472,
 473, 497 503, 719
 — — релеевского рассеяния 213,
 214, 221—226 и далее, 427—
 430, 482—492
 Деформации тензор 290 · 292,
 336, 510—513
 Деформационные колебания 374,
 378, 400, 401, 495 и далее
 Диамагнетизм 558—573

- Диамагнитная восприимчивость 477, 556, 561—572
 Дисперсия 10, 11, 20, 42, 60, 71, 78—128, 166, 210—212, 319, 386, 456 и далее
 — аномальная 13, 109, 121, 123, 212
 — оптической активности 635—641, 664, 685
 — относительная 112—114
 — отрицательная 97
 Дитиндализм 466, 467
 Диффракция 126—128, 261, 262, 268, 269, 328, 331, 332, 338, 339, 543—548
 — на ультразвуке 543—548
 Диффузия 453, 516—525
 Дихроизм 175, 732, 733
 — круговой 641—647, 652—654, 665, 680, 685
 — электрический 460, 464, 465, 467
 Доплера явление 84, 333, 334

 Жидкие кристаллы 13, 129, 130, 448—451, 542, 615—618
 Жидкости 29, 38, 43, 199, 211, 226—248, 349, 356—366, 393, 398, 436—451, 509—533, 543—555

 Затухание излучения 81—83
 Звуковые волны 329, 332, 352, 543—555
 Зеэмана явление 558, 572—578, 582, 590, 602, 603

 Излучение 45, 79—82, 92, 95—98
 Изоморфные кристаллы 395
 Инварианты тензора 27, 28, 37, 210
 Индикатриса 147
 Инфракрасные спектры 115—118, 365, 376, 378, 383, 390, 405, 427, 492, 493, 505, 641
 Ионные кристаллы 167—171, 322, 405, 406
 — соединения 67—77
 Ионы 67—77

 Квадруполь 266, 730, 731
 Квадрупольная поляризация 694 и далее
 Керра явление магнитооптическое 603—605
 Керра явление электрооптическое 224, 238, 242, 265, 360, 363, 407, 409—453, 457—464, 482, 485—487, 490, 505, 525, 529, 532, 543, 553, 557, 565, 576, 603—605, 609—613, 620, 697—699
 Когерентность 46, 197, 202, 369—371
 Колебания молекул 115, 365—379, 492—508, 702
 Колебательные спектры 118, 365—379, 492—508, 717—720
 Коллоиды 13, 265—277, 460—467, 509, 520, 532, 540, 552, 620
 Комбинационное рассеяние света 13, 118, 195, 365—385, 387—406, 492—508, 572, 702, 717—720
 Комплексные соединения 685, 686
 Контур спектральной линии 30, 83
 Кристаллы 13, 118, 129—192, 289—352, 377, 379, 566, 697, 698, 702—704, 720—727
 Критическая опалесценция 248—259
 — температура смещения 259, 271
 Кришнана явление 271—277, 349
 Круговая поляризация 19, 179, 573—575, 580, 621, 633 и далее
 «Крылья» релсвской линии 359, 392—396
 Крюков метод 120—125

 Лаандау — Плачека формула 355 и далее
 Левшина — Перрена формула 732, 735
 Лорентц — Лоренца формула 41, 43, 44, 49, 50, 86, 208, 223, 230, 231, 411, 586, 610
 Люминесценция 13, 195, 725—736

 Магнитный диполь 266, 556, 730, 731
 Магнитооптика 463, 505, 556—620
 Магнитооптическое явление Керра 603—605
 Магнитострикция 608
 Максвелла уравнения 13, 15, 49, 142, 194, 338, 339

- Максвелла явление 520—543
 Макалузо—Корбино явление 588
 Магдслюнта—Бриллюэна формула 334 и далее.
 Межмолекулярное взаимодействие 29, 110, 111, 236, 249, 253, 396 и далее, 690, 722
 Мезо-форма 62, 683
 Металлооптика 176—183, 603—605
 Ми явление 258, 268, 269, 271, 286, 349
 Модуляция 376
 Молекулярная рефракция 50—72, 111
 — теория распространения света 44—50, 166—175
 Молекулярно-неподвижная система координат 30, 31
 Молекулярные кристаллы 166—176, 326, 327, 396, 397, 720—727
 Море 271
 Мутные среды 195, 261 и далее, 277, 287
 Напряжений тензор 291—293, 359
 Неаддитивные соединения 63—67, 109, 505—508, 565—572, 681, 703, 706—720
 Нефелометрия 277
 Низкочастотные спектры 393—406
 Нормалей уравнение 144
 Нормальные колебания 365 и далее
 Обертаны 377, 406
 Одноосные кристаллы 139, 152—159, 183—192
 Опалесценция критическая 248—259
 Оптическая активность естественная 43, 104, 505, 621—704, 724
 — магнитная см. Фарадея явление
 — суперпозиция 683—685
 Ориентационные колебания 400—404
 Остаточные лучи 118, 183, 405
 Осцилляторная модель 648 и далее
 Парадокс Вина — Релея 583, 584
 Парамагнетизм 556, 557, 561, 564
 Парамагнитное вращение 591—596
 Писохроизм 175, 188, 721
 Поверхности роль 45, 259—261
 Поворотная изомерия 487—492, 688, 689
 Поглощение света 87, 175—183, 212 и далее
 Показатель преломления 10, 20, 29, 35—50, 89, 212 и далее
 Полиены 64—66, 710—715
 Поляризация атомная 114—118
 — дипольная 14, 20, 36, 200
 — квадрупольная 694 и далее
 — комбинационного рассеяния 372, 377, 383, 472, 473, 497—503, 719
 — релеевского рассеяния 213, 214, 221—226 и далее
 — света 18—20
 — статическая 107, 426, 427
 — флюоресценция 727—736
 — электронных спектров 716, 717, 720
 — эллиптическая 19, 178—185
 Поляризуемость 20—29, 35—77, 85—87, 99—104, 170, 208 и далее
 Пондеромоторные силы световой волны 158
 Прецессия Лармора 559
 Пространственно неподвижная система координат 30, 31
 Псевдоскаляр 639, 673
 Пьезооптические постоянные 301
 Рассеяние света 194—406
 — в мутных средах 261—271
 — на поверхности 259—261
 — селективное 209, 210
 Растворы 227—288, 447, 689—692
 Рацемат 62, 647, 683
 Резонансное взаимодействие 722, 723
 — расщепление 504
 Резонансный фильтр 363, 364
 Релаксация 353—363, 151—160, 530, 549, 552, 602

- Рефракция 50—72, 101—112, 486, 562, 705, 719
 Рой 273, 274, 349, 542, 616, 618
 Сверхпроводимость 568, 569
 Сила осциллятора 88, 95—98, 589, 706, 712, 715
 Симметрия кристаллов 131—140, 295—298, 301—304, 379, 404 и далее, 702
 — молекул 130, 131, 376, 377, 383 и далее, 735
 Составные частоты 377, 406
 Стекло 71, 349
 Стереоиomerия 62
 Тауомерия 61, 62
 Тензор анизотропии 360, 510, 549
 — гирации 627
 — деформации 290—292, 336, 510—513
 — диамагнитной восприимчивости 565 и далее, 610—613, 619, 715
 — напряжений 291, 292 и далее
 — поляризуемости 20—28, 134—140, 198, 212, 414, 415, 446, 468 и далее
 — главные значения 224, 429—436, 446
 Теорема погашения 49
 — Эренфеста 91
 Теплоемкость 289, 310—328
 Трансляционные колебания 400—404
 Углеводороды предельные 57, 110, 113, 432, 433, 437, 450, 707
 Углы Эйлера 31, 32
 Ультразвук 247, 248, 337, 357, 543—555
 Умова явление 261
 Упругие постоянные 292—298, 308, 309, 548
 Упругооптические постоянные 301, 308, 309, 335, 349, 548
 Фарадея явление 578—603
 Флюктуации анизотропии 212—225, 232, 233, 238, 241, 247, 358—364, 393, 555
 — давления 354
 — концентрации 278, 279
 — плотности 203—212, 226—232, 241, 243, 247, 249—256, 328, 335, 353, 361, 555
 — сдвига 336
 — температуры 204, 227
 — энтропии 354
 Флюоресценция 195, 725—736
 — резонансная 195, 728
 Фойгта явление 417, 421, 422, 603, 612
 Фотоэластичность 307, 509, 528, 533—535
 Функция корреляции 238, 239, 252, 445, 460
 Цветковая явление 618
 Числа Авогадро определение 226, 245
 Штарка явление 75, 417, 422, 575
 Экзальтация рефракции 64—66, 108, 109, 505, 572, 708, 715—717
 Экситон 723—726
 Экстинкции коэффициент 87, 209—212, 278, 279
 Электромагнитная теория света 10, 13—20, 35 и далее
 Электронные спектры 78—128 и далее, 571, 587, 655—657, 667, 704—736
 Электроосмос 461
 Электрострикция 408, 409, 418—421
 Электрофорез 461
 Эллипсоид нормалей 147
 — поляризуемости 25, 36, 139, 140
 Эпигноморфизм 133, 702
 Эффективное поле 38—41, 167, 231, 237, 419, 439—442, 695

ИМЕННОИ УКАЗАТЕЛЬ

- Адамов М. П. 475, 497
 Амбарнуашан В. А. 261
 Андрионов А. А. 261
 Ансельм А. П. 52, 111, 238, 242,
 246, 401, 411, 440, 441, 445,
 446
 Арно 621
 Бававаштам 245
 Бажулиц П. А. 358, 506
 Барышанская Ф. С. 261
 Бейлисс 714
 Беккерель 583, 587, 590, 598, 601
 Бекман 691
 Белецкий С. З. 361
 Бикар 513
 Биме 611, 612
 Бирус 355, 356
 Блох 560, 561, 565
 Блохинцев Д. И. 91, 92, 96, 571
 Блэкман 321
 Бобович Я. С. 508, 719
 Бозе 364
 Бокий Г. Б. 129, 188, 192, 698
 Больцманн 54, 96, 249, 413
 Бор 564
 Бори 12, 33, 44, 47, 76, 129, 148,
 167, 262, 266, 318, 322, 328, 405,
 411, 412, 421, 424, 576, 589, 592,
 610, 624, 627, 628, 629, 633, 654,
 658, 664, 692, 694, 698
 Бреслер С. Е. 284
 Бриглеб 474
 Бриллюэн 334, 543
 Брукс 572
 Брумберг Е. М. 731
 Брэгг 169, 170, 331
 Брюстер 45
 Бурепан В. Р. 628, 630, 694, 695
 Бутлеров А. М. 12, 55, 476, 477,
 679, 706, 709
 Бютнер Э. К. 698
 Бьорнсталь 529
 Вавилов С. И. 13, 727—732
 Ван-Аркель 71
 Ван-дер-Ваальс 51, 73, 258
 Васильев В. Г. 109
 Веденеева Н. 685
 Вейсерт 120, 227, 727
 Вейнгероу М. Л. 589
 Верде 582, 597, 612
 Врещагин Л. Ф. 51
 Вернер 686
 Весселов М. Г. 475
 Вин 584
 Владимирский В. В. 258, 352,
 355, 356
 Волькенштейн М. В. 56, 63, 152,
 365, 375, 391, 398, 399, 433,
 474, 477—479, 482, 487, 491 —
 493, 496, 498, 502—508, 624,
 630, 658, 663, 680, 683, 689,
 692, 698, 706, 709, 710, 717, 719
 Волосовский С. В. 605
 Врклип 276
 Вукс М. Ф. 363, 391, 397, 401
 Вульф Ю. В. 331
 Вульфсон К. С. 348
 Вустер 173
 Гаврилов А. А. 226, 270
 Гайзенберг 76
 Гайтлер 90
 Галанин А. 364
 Галаниц М. Д. 730
 Ганле 452, 453
 Гаус 243, 264, 273, 335, 416
 Гаузе Г. Ф. 622
 Гейлер 460
 Геидрикс 174
 Гешперт-Майер 129, 167
 Гиббс 29, 250, 440
 Гиллераас 168—170, 703
 Гинзбург В. Л. 227, 339, 355, 361,
 — 569
 Глебоко А. А. 684
 Глинин Г. 685
 Гринберг А. А. 686
 Гросс Е. Ф. 12, 199, 351, 352,
 355, 359, 393, 394, 396, 397,
 399, 404, 406
 Губанов А. П. 440, 411, 511
 Гук 292
 Гюйгенс 12
 Давыдов А. С. 171, 188, 258, 328,
 396, 398, 399, 722—724, 726,
 730

- Лебай 281, 283, 314, 317, 321,
 325, 334, 351, 360, 439, 440, 543
 Де-Бур 71
 Де-Маллеман 697, 698, 701
 Де-Метт Г. 531
 Деминг 174
 Деябай 479
 Джефферс 514
 Дивильковский М. А. 602
 Дистлер Г. И. 188
 Догадкин Б. А. 283
 Допплер 84, 197, 332, 333
 Дорфман Я. Г. 596
 Лугина Н. С. 51
 Ельяшевич М. А. 132, 365, 375,
 391, 399, 433, 477, 487, 492, 493,
 496, 502—504, 597, 689, 717, 719
 Заксе 479
 Зеeman 558, 572—577, 597, 602,
 603, 605
 Зерникс 249, 253, 254, 258
 Зильберштейн 169, 468—475
 Ильина А. А. 271
 Иордан 421, 592
 Иоффе Б. В. 112, 114
 Кабанн 258, 472
 Капица П. Л. 603
 Картрайт 117
 Кастлер 397
 Каталинич 276
 Кауцманн 675, 688, 692
 Кватер Г. С. 126
 Келлерманн 321
 Керр 224, 238, 242, 265, 360, 363,
 407, 409—453, 457—464, 482—
 487, 490, 505, 525, 529, 532,
 543, 553, 557, 565, 576, 603—
 605, 609, 610, 613, 620, 697, 699
 Кибардина Х. 532
 Кинг 244
 Кирквуд 77, 474, 660, 673, 675
 Кирхгофф 86, 268, 570
 Климонтович Ю. Л. 211
 Коген 211
 Комаров Е. 394
 Корбино 588
 Копферманн 423
 Коршунов А. В. 404
 Коттон 558, 565, 573, 576, 608—
 613, 644
 Крашсинников А. 602
 Кришан 243, 271—277, 349, 366,
 439, 440, 520, 526, 529, 612
 Крониг 421
 Кун 284, 460, 528, 533, 535, 536,
 538, 614, 647, 648, 654, 655,
 657, 658, 664, 711—714, 720
 Курсанов А. 679
 Ладенбург 423, 585, 612
 Ландау Л. Д. 27, 100, 129, 227,
 290, 295, 298, 353, 355, 357,
 572
 Ланде 564, 575
 Ландсберг Г. С. 12, 13, 120, 158,
 195, 199, 210, 335, 336, 348,
 350, 366, 421, 543
 Ланжевэн 411, 412, 421, 424, 564,
 610
 Лармор 558, 560
 Лебедев П. Н. 12
 Левин Л. 227
 Левшин В. Л. 727, 729, 730, 732
 Ленц Г. Х. 560
 Леонтович М. А. 12, 205, 207,
 250, 257, 261, 310, 336, 350,
 357, 359—363, 377, 530, 555
 Лифшиц Е. М. 129, 227, 290,
 295, 298, 353, 355, 357
 Ломберт М. И. 348
 Ломоносов М. В. 10, 12, 407
 Лондон 569, 571, 572
 Лорентц 12, 38, 41, 43, 44, 49,
 50, 85, 86, 100, 167, 208, 212,
 223, 230—233, 237, 411, 558,
 586, 610, 696
 Лоренц 41, 43, 44, 49, 50, 86, 208,
 223, 230, 231, 411, 586, 610
 Лундبلاد 46, 47, 49, 50
 Люка 543, 550, 551
 Майорана 620
 Макалузо 588
 Макаров Г. 532, 553
 Максвелл 10, 12, 13, 15, 46, 49,
 142, 338, 339, 360, 466, 509,
 511, 520, 525, 528—532, 557,
 696

- Мандельштам Л. И. 12, 13, 45,
 90, 193, 195, 197—199, 210,
 212, 259, 261, 289, 310, 328,
 334—336, 350, 351, 357, 366,
 543, 583
 Мандельштам С. Л. 336, 348
 Маринин В. А. 448, 485
 М.-рковников В. В. 477, 679, 680
 Матосси 336
 Меланхолин Н. М. 188
 Меркс 452, 453
 Ми 258, 265, 268, 271, 274, 281,
 286, 623
 Мишллина А. 532, 553
 Михайлов И. Г. 543
 Мотулевич Г. П. 247, 308, 337,
 342, 345, 348, 349, 548
 Мохнаткин М. П. 114
 Мутон 558, 565, 573, 576, 608—
 610, 613
 Мюллер 277, 349, 440, 463

 Нат 545
 Натансон 644
 Недунгади 397
 Носков М. М. 605
 Ньютон 12

 Обреимов И. В. 13, 54, 111, 120,
 126—128, 166, 622, 717, 720, 721
 Огородников А. 685
 Озеен 46, 49, 624
 Ока 552
 Олизгер 441, 442, 446
 Орнштейн 249, 253, 254, 258

 Павинский П. П. 406
 Панадский Н. Д. 543
 Паскаль 562
 Пастер 622
 Паулинг 70, 76, 399, 568, 572
 Пекерман Ф. М. 730
 Пенкин Н.-П. 126
 Петралиа 550
 Петрова А. 533, 538, 539
 Петрова М. Л. 406
 Перрен 277, 729, 732
 Петерлин 453, 462, 511, 528—
 530, 532, 550, 552, 554
 Плак 312
 Плачек 258, 259, 353, 375, 390

 Пойтинг 16, 79, 141
 Покельс 150, 304
 Порфирьева Н. П. 401, 404
 Прихотько А. Ф. 166, 721, 722
 Прокофьев В. К. 126
 Пятигорский Л. 27, 100

 Равикович Х. М. 271
 Раман 13, 195, 243, 366, 439, 440,
 520, 526, 529, 545, 612, 613
 Раманадам 611
 Раманатан 232, 244, 471
 Раскин Ш. Ш. 396, 397, 401
 Релей 12, 196, 197, 208, 332, 363,
 369, 371, 583, 584
 Рехааг 439
 Родникова И. В. 166, 721
 Рождественский Д. С. 13, 119—
 126
 Рокар 204, 230, 237, 244, 250
 Рубинштейн Д. Л. 271
 Русаков Б. П. 602
 Руссе 472
 Рытов С. М. 543, 545

 Садовский А. И. 158
 Садрон 541
 Самойлов Б. Н. 704, 724
 Селвуд 562, 565
 Селькин В. А. 404
 Сечкарев А. В. 401
 Сивухин Д. В. 45
 Сидорова А. Н. 397
 Сирс 543
 Сканави Г. И. 441
 Скрипов Ф. И. 401, 404
 Смолуховский 198, 248
 Снельман 529
 Соколов А. В. 605
 Сосипский М. 620
 Сосновский А. 616, 619
 Спекторов Л. А. 735
 Старкин Ю. А. 33
 Степанов Б. И. 132, 365, 375,
 391, 399, 433, 477, 487, 492,
 493, 504, 689, 717, 719
 Стерин Х. Е. 506
 Стеханов А. И. 406
 Стюарт 236, 430, 432, 433, 436,
 439, 453, 462, 471, 483, 487,
 511, 528—530, 532

Сундрараджан 174, 175
Сыромятников А. А. 363

Тагер П. 452
Тамм П. Е. 13, 15, 79, 558, 559
Тверская Н. П. 307
Терсин А. Н. 126
Тиморева А. В. 628, 630
Тиндалль 196
Тихановский Н. П. 226
Тодстой Н. А. 448, 453, 463, 464,
466, 529, 542
Топорец А. С. 261
Трапезникова О. Н. 307
Трифонов Н. А. 601
Туровцева З. М. 337

Умов Н. А. 12, 16, 79, 261, 621
Уолтер 675, 688, 692

Фаас В. А. 270
Фабеллинский П. Л. 212, 217, 363,
364, 453, 548
Фарадей 12, 557, 558, 573, 578—591,
595, 596, 598, 603, 604, 609, 612
Федоров Е. С. 132
Федотов Л. Н. 542
Феофилов П. П. 453, 463, 466,
727, 730—735
Фесенков В. Г. 270
Филиппов А. Н. 126
Флинт Е. Е. 129, 192, 698
Фойгт 411, 412, 417, 421, 422,
603, 612
Фок В. А. 11, 93
Фолькманн 235, 483
Фрейденберг 648, 679
Францель 12, 45, 46, 50, 141, 185, 621
Френкель Я. Н. 238, 283, 284,
394, 440, 442, 453, 460, 510,
513, 515, 524, 548, 550—554,
596, 616, 617, 723, 726
Фрисман Э. В. 277, 530, 533, 538,
539, 541, 613, 614
Фриш С. Э. 126
Фурсов В. С. 211, 364

Харизоменов В. К. 543
Хвостиков И. А. 199, 266, 270
Ходаков Ю. 71
Христиансен 265

Цветков В. Н. 13, 277, 306, 307,
411, 448, 460, 485, 528, 530,
532, 533, 538, 539, 541, 542,
550, 552—554, 613—620

Черняев И. И. 686
Чугасв Л. А. 676—679, 684—686

Шабалдас К. Г. 721
Шайбе 725
Шаронов В. В. 270
Шефер 546
Шивесси 304, 451, 698
Шифрин К. С. 266
Шюргин П. И. 507, 717
Шпольский Э. В. 271, 281, 460,
463, 574
Шредингер 11, 91, 99, 471
Штарк 75, 417, 422, 575
Штраудингер 536, 614
Шубин А. А. 350
Шубников А. В. 129, 192, 698
Шулейкин В. В. 265, 266
Шур Я. 564, 605

Эвальд 46
Эйнштейн 12, 198, 211, 226, 227,
230, 233, 243, 247, 249, 251,
259, 278, 279, 312, 325, 334,
336, 364
Эбринг 675, 688, 692
Эйчис А. Ю. 166
Эллисон 602
Эренфест 90, 91, 568
Эррера 117
Эскин В. Е. 552, 554
Эсмарх 46
Эфрос А. М. 680
Янус Г. 564