

В. С. ВИХРЕНКО

НЕЗАВИСИМОСТЬ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ ОТ ВЫБОРА ФОРМЫ ПОЛОСТИ ЛОРЕНТЦА

В теории диэлектрической проницаемости молекулярных систем, как и в ряде задач, использующих ее результаты, важную роль играет определение локального поля, действующего на частицу. При вычислении последнего возникают значительные трудности, связанные с дальнедействующим характером диполь-дипольного взаимодействия.

Для преодоления отмеченных трудностей Лорентц рассмотрел частицу в центре воображаемой сферы макроскопических размеров и действительные части образца, находящейся вне сферы (другими словами, дальнедействие), учел макроскопически [1, 2]. Частицы внутри сферы предполагались расположенными в узлах простой кубической решетки и их суммарное действие на частицу в центре сферы оказалось равным нулю. В результате следовала известная формула Клаузиуса — Моссоги — Лорентц — Лоренца для диэлектрической проницаемости или коэффициента преломления света. Формула не является строгой ввиду неполного учета состояний частиц внутри сферы. Известны также модификации для локального поля, связанные с заменой сферы Лорентца эллипсоидом (см. [3, 4]). И в последнем случае подразумевалось, что суммарное поле, действующее со стороны всех частиц полости на частицу в ее центре, равно нулю. Для эллипсоидальной полости это несправедливо даже в случае регулярного расположения частиц.

Настоящая работа посвящена получению точного (в пределах используемой модели поляризуемых частиц, не имеющих постоянного дипольного момента) выражения для диэлектрической проницаемости на основе метода полости Лорентца. Для этого состояния частиц внутри полости учтены по схеме Кирквуда — Ивона [5, 6] (см. также [2]). Показано, что последовательный учет состояний частиц в полости приводит к независимости локального поля от выбора формы полости. Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод полости Лорентца является удобным приемом, позволяющим макроскопически учесть дальнедействующий характер диполь-дипольного взаимодействия. Он может быть использован для такого учета в теории молекулярного рассеяния света, дисперсии электромагнитных волн и т. п.

Рассмотрим систему N поляризуемых частиц, заключенную в объеме V . Пусть на систему наложено внешнее поле E_0 , под действием которого в объеме, занимаемом системой, возникает макроскопическое поле $E(q)$.

Вычислим локальное поле, действующее на i -ю частицу среды. Для этого вокруг частицы опишем сферу v_{R_i} . Радиус сферы $R > a$ определяется условием ослабления корреляции

$$F_{s+h}(q_1, q_2, \dots, q_{s+h}) = F_s(q_1, q_2, \dots, q_s) F_h(q_{s+1}, \dots, q_{s+h}), \quad (1)$$

если $|\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_l| \geq a$ ($j = 1, 2, \dots, s; l = s + 1, \dots, s + k$), и некоторыми дополнительными требованиями, о которых речь будет идти ниже. Здесь F_s — s -частичная функция распределения, векторы \mathbf{q}_j определяют положения центров масс частиц.

Окружим сферу поверхностью произвольной формы. Объем между сферой и поверхностью обозначим через v_{n_i} (см. рисунок). Линейные размеры полости должны быть значительно меньше характерного размера неоднородности макроскопического поля \mathbf{E} (например, длины волны λ). Следовательно, применимость метода ограничивается требованием

$$R \ll \lambda. \quad (2)$$

Согласно методу Кирквуда—Ивона, дипольный момент, индуцируемый в i -й частице, равен

$$\mathbf{p}_i(\mathbf{q}_i) = \hat{\alpha}_i \cdot \mathbf{E}_{0i} + \sum_{j=1}^N \hat{\alpha}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j(\mathbf{q}_j), \quad (3)$$

где $\mathbf{E}_{0i} = \mathbf{E}_0(\mathbf{q}_i)$, $\hat{\alpha}_i$ — тензор поляризуемости i -й частицы, который здесь для упрощения полагается постоянной величиной (более подробно о тензоре поляризуемости см. [7]). Оператор диполь-дипольного взаимодействия в пренебрежении запаздыванием имеет вид

$$\mathbf{T}_{ij} = -\frac{1}{4\pi r_{ij}^3} \left[\mathbf{I} - 3 \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right] \text{ при } i \neq j, \quad (4)$$

$$\mathbf{T}_{ij} = 0 \text{ при } i = j, \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i,$$

\mathbf{I} — единичный тензор.

Непосредственное использование (3) при вычислении среднего значения дипольного момента, индуцируемого в i -й частице, затруднено тем, что диполь-дипольное взаимодействие, определяемое оператором (4), является дальнедействующим ($\sim r^{-3}$). Поэтому интегралы от \mathbf{T} по объему системы будут зависеть от формы поверхности. Чтобы избежать непосредственного учета граничных эффектов, воздействие на i -ю частицу со стороны частиц системы, находящейся вне объема $v_{R_i} + v_{n_i}$, опишем макроскопически. Поле, создаваемое этой частью системы в любой точке объема v_{R_i} , определится выражением

$$\mathbf{E}_i^{(n)} = \mathbf{E}^{(n)}(\mathbf{q}_i) = \frac{\epsilon + 2}{3} \mathbf{E} - (\epsilon - 1) \mathbf{X}_i^{(1)} \cdot \mathbf{E}, \quad (5)$$

$$\mathbf{X}_i^{(1)} = \int_{v_{n_i}} \mathbf{T}_{ij} d\mathbf{q}_j. \quad (6)$$

Первое слагаемое в (5) является полем в сферической полости, а второе учитывает отклонение формы полости от сферической. При получении (5) учтено, что ввиду незначительности размеров полости по сравнению с характерным размером неоднородности макроскопического поля $\mathbf{E}(\mathbf{q}_j) \approx \mathbf{E}(\mathbf{q}_i) = \mathbf{E}$.

Отметим некоторые существенные для дальнейшего свойства операторов \mathbf{T} .

а) Если объем v_{n_i} интегрирования в (6) является слоем между двумя (не обязательно концентричными) не пересекающимися сферами, а \mathbf{q}_i — любая точка внутри меньшей сферы, то

$$\mathbf{X}_i^{(1)} = 0. \quad (7)$$

Свойство (7) сразу же следует из однородности поля внутри сферической полости в диэлектрике и может быть проверено непосредственным вычислением интеграла в (6) с использованием (4).

б) При вычислении интеграла*) $\int_V \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{T}_{ji} dq_j$ достаточно ограничиться интегрированием по объему, линейные размеры которого $\sim a$ ($\mathbf{T} \sim r^{-3}$, $\mathbf{T} \cdot \mathbf{T} \sim r^{-6}$). Аналогично и в интегралы типа $\int_V \dots \int_V \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{T}_{jk} \dots \mathbf{T}_{li} dq_j dq_k \dots dq_l$ основной вклад вносится объемом, линейные размеры которого сравнимы с a . То же самое можно сказать и о величине $\int_V \dots \int_V \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{T}_{jk} \dots \mathbf{T}_{ls} dq_j \times \dots \times dq_k \dots dq_l$, если только $r_{is} \leq a$.

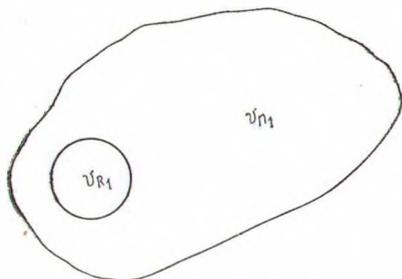
в) Учитывая свойства а и б, можно заметить, что интеграл

$$\int_{V_R} \dots \int_{V_R} \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{T}_{jk} \dots \mathbf{T}_{ls} dq_j dq_k \dots dq_s$$

быстро сходится и не зависит от радиуса R сферического объема V_R , начиная с некоторого его значения, сравнимого с радиусом корреляции ($R \sim a$). Требование независимости рассматриваемого интеграла от R и определяет в конечном счете выбор радиуса сферы, показанной на рисунке.

Заменяя в выражении (3) внешнее поле \mathbf{E}_0 на поле в полости $\mathbf{E}_i^{(n)}$, учтем тем самым дальнедействующую часть диполь-дипольного взаимодействия макроскопически. В полученное в результате этой замены уравнение будут входить характеристики частиц, находящихся в полости. Его решение по методу итераций позволяет получить выражение для дипольного момента \mathbf{p}_i в виде ряда по степеням поляризуемости частиц

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i(\mathbf{q}_i) = & \hat{\alpha}_i \cdot \mathbf{E}_i^{(n)} + \sum_j \hat{\alpha}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot \mathbf{E}_j^{(n)} + \\ & + \sum_{j \neq k} \hat{\alpha}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot \mathbf{T}_{jk} \cdot \hat{\alpha}_k \cdot \mathbf{E}_k^{(n)} + \dots \end{aligned} \quad (8)$$



Полость Лорентца

Сейчас (8) с учетом (5) необходимо усреднить по состояниям частиц в объеме $v_{R_1} + v_{n_1}$. Эту операцию расчленим на два этапа: сперва выполним усреднение по состояниям частиц внутри сферы v_{R_1} , а затем по состояниям частиц в объеме v_{n_1} .

Первому этапу соответствует следующая сумма диаграмм:

$$\text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \dots (9)$$

которая символизирует сумму в (4). Здесь темные точки означают частицы, по переменным которых производится усреднение, а светлые — i -ю частицу, состояние которой фиксировано. Каждая линия, соединяю-

*) Для упрощения записи в промежуточных рассуждениях опущены тензоры $\hat{\alpha}$ и не указывается интегрирование по угловым переменным.

шая две точки, соответствует оператору T . Усреднение предполагает интегрирование как по координатам центров масс частиц, так и по переменным, определяющим их ориентацию и использование канонического ансамбля Гиббса.

После усреднения (8) по объему v_{R_i} получим

$$\begin{aligned} \langle p_i \rangle &= \left\{ \hat{\alpha}_i + \left\langle \sum_j \hat{\alpha}_i \cdot T_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \right\rangle_{(i)}^{(i)} + \right. \\ &+ \left. \left\langle \sum_{j \neq k} \hat{\alpha}_i \cdot T_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot T_{jk} \cdot \hat{\alpha}_k \right\rangle_{(i)}^{(i)} + \dots \right\} \cdot \frac{\epsilon + 2}{3} E - \\ &- (\epsilon - 1) \left\{ \hat{\alpha}_i \cdot X_i^{(1)} + \left\langle \sum_j \hat{\alpha}_i \cdot T_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot X_j^{(1)} \right\rangle_{(i)}^{(i)} + \dots \right\} \cdot E = \\ &= (\hat{\alpha}_i + \hat{\Delta}_i) \cdot \frac{\epsilon + 2}{3} E - (\epsilon - 1) \cdot X_1 \cdot E. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь угловые скобки $\langle \dots \rangle_{(i)}^{(i)}$ означают усреднение по состояниям всех частиц, за исключением i -й, в объеме v_{R_i} . Эти средние значения не зависят от радиуса сферы R ввиду условия ослабления корреляции (1) и отмеченных свойств оператора T . Смысл тензоров $\hat{\Delta}_i$ и X_1 следует из (10).

Для реализации второго этапа вокруг частицы s ряда $T_{ij} \cdot T_{jk} \dots T_{ls}$, вышедшей за пределы сферы v_{R_i} , опишем сферу v_{R_s} и повторим рассуждения первого этапа. Каждой из диаграмм ряда (9) будет соответствовать целый ряд диаграмм второго этапа, так что результат может быть отражен условно схемой

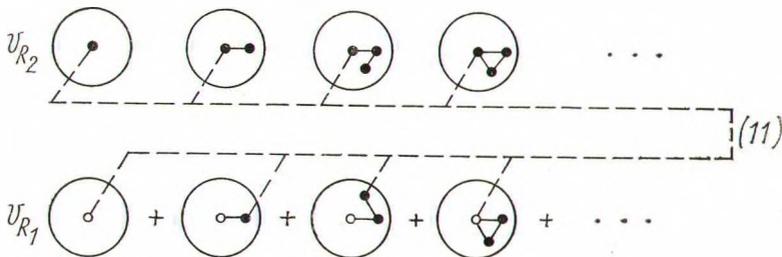


Схема (11) является разветвленной: каждое слагаемое, соответствующее некоторому числу частиц в сфере v_{R_i} , состоит из суммы членов с разным числом частиц в сфере v_{R_s} . Сплошные линии на диаграммах (9) и (11) (в пределах одной сферы) влснут за собой при усреднении появление под интегралами функций распределения, тогда как пунктирные линии (между частицами в различных сферах) приводят ввиду условия ослабления корреляции (1) лишь к интегрированию оператора T и появлению величины $X_j^{(1)}$. Вследствие этого учет состояний в сферах v_{R_s} приводит к следующим слагаемым, которыми должно быть дополнено выражение (10)

$$\begin{aligned} &\left\{ \hat{\alpha}_i \cdot X_i^{(1)} + \left\langle \sum_j \hat{\alpha}_i \cdot T_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot X_j^{(1)} \right\rangle_{(i)}^{(i)} + \dots \right\} \cdot \frac{\alpha + \Delta}{v} \cdot \frac{\epsilon + 2}{3} E - \\ &- (\epsilon - 1) \left\{ \hat{\alpha}_i \cdot X_i^{(1)} + \left\langle \sum_j \hat{\alpha}_i \cdot T_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot X_j^{(1)} \right\rangle_{(i)}^{(i)} + \dots \right\} \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{1}{v} \left\{ \alpha \mathbf{X}_0^{(2)} + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{k \neq j} \hat{\alpha}_k \cdot \mathbf{T}_{kj} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot \mathbf{X}_j^{(2)} \right\rangle_{(2)} + \dots \right\} \cdot \mathbf{E} = \\ & = \frac{\varepsilon + 2}{3} \frac{\alpha + \Delta}{v} \mathbf{X}_1 \cdot \mathbf{E} - (\varepsilon - 1) \mathbf{X}_1 \cdot \mathbf{X}_2 \cdot \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь

$$\alpha = \frac{1}{3} \text{Sp} \hat{\alpha}_i, \quad \Delta = \frac{1}{3} \text{Sp} \hat{\Delta}_i, \quad \mathbf{X}_j^{(2)} \int_{v_{R_2}} \mathbf{T}_{jl} d\mathbf{q}_l, \quad (13)$$

а оператор $\mathbf{X}_0^{(2)} = \mathbf{X}_k^{(2)}$, но при условии, что центр сферы находится в точке \mathbf{q}_k . Множитель $(\alpha + \Delta)/v$ в первом слагаемом появляется вследствие усреднения по состояниям всех частиц в сфере v_{R_2} (в отличие от сферы v_{R_1} , в которой одна частица фиксирована). Второе слагаемое в (12) обусловлено отличием поля полости $\mathbf{E}^{(n)}$ от $[(\varepsilon + 2)/3] \mathbf{E}$.

Для учета состояний частиц вне сферы v_{R_2} выделим следующую сферу v_{R_3} и повторим рассуждения. В результате дипольный момент, индуцируемый в i -й частице, представляется в виде

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}_i \rangle^{(i)} &= (\hat{\alpha}_i + \hat{\Delta}_i) \cdot \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E} - \\ & - \left\{ \left[(\varepsilon - 1) - \frac{\alpha + \Delta}{v} \frac{\varepsilon + 2}{3} \right] \left[\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_1 \cdot \mathbf{X}_2 + \dots + \prod_{\beta=1}^k \mathbf{X}_\beta + \dots \right] \right\} \cdot \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\mathbf{X}_1 = \left\{ \hat{\alpha}_i \cdot \mathbf{X}_i^{(1)} + \left\langle \sum_j \hat{\alpha}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot \mathbf{X}_j^{(1)} \right\rangle_{(1)} + \dots \right\}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_\beta &= \frac{1}{v} \left\{ \alpha \mathbf{X}_0^{(\beta)} + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{k \neq j} \hat{\alpha}_k \cdot \mathbf{T}_{kj} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot \mathbf{X}_j^{(\beta)} \right\rangle_{(\beta)} + \dots \right\}, \\ & \beta = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Усредним выражение (14) по состояниям i -й частицы. Учитывая, что $v^{-1} \langle \mathbf{p}_i \rangle = (\varepsilon - 1) \mathbf{E}$, перепишем полученное выражение в форме

$$\left[(\varepsilon - 1) - \frac{\alpha + \Delta}{v} \frac{\varepsilon + 2}{3} \right] \left(\sum_{\beta=1}^k \prod \mathbf{X}_\beta + \mathbf{I} \right) \cdot \mathbf{E} = 0. \quad (17)$$

Здесь $\mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_\beta$ при $\beta = 1$ и определяется согласно (16), а не (15).

В уравнении (17) множитель $\left(\sum_{\beta=1}^k \prod \mathbf{X}_\beta + \mathbf{I} \right)$ зависит от выбора формы полости. Например, если полость имеет сферическую форму, то этот множитель равен единичному тензору. Следовательно, для удовлетворения (17) необходимо и достаточно выполнения равенства

$$\frac{3(\varepsilon - 1)}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{v} (\alpha + \Delta). \quad (18)$$

Если в последнем соотношении положить $\Delta = 0$, получится формула Лорентц—Лоренца, в соответствии с которой молярная поляризация

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} \quad (19)$$

(M — молекулярный вес, ρ — плотность вещества) не зависит от плотности. Отличие Δ от нуля приводит к зависимости P от плотности, наблюдаемой экспериментально. Величина этой поправки невелика и составляет сотые доли поляризуемости α .

Из выражений (17) и (18) следует, что ни вид формулы Лоренца — Лоренца, ни поправки к ней, обусловленные случайным расположением частиц в пределах сферы Лоренца, не зависят от выбора формы полости. Это и естественно, так как введение полости является математическим приемом и не должно повлечь за собой изменение физических следствий.

Используя выражение (18) для дипольного момента, индуцируемого в i -й частице, найдем

$$\mathbf{p}_i = \hat{\alpha}_i \cdot \mathbf{E}_i^{(n)}, \quad (20)$$

где локальное поле (усредненное по остальным, кроме i -й, частицам)

$$\mathbf{E}_i^{(n)} = (\mathbf{I} + \hat{\alpha}_i^{-1} \cdot \hat{\Delta}_i) \cdot \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E} \quad (21)$$

тоже, очевидно, не зависит от выбора формы полости. Если частицы среды не обладают сферической симметрией, то локальное поле содержит тензорную поправку

$$\hat{\alpha}_i^{-1} \cdot \hat{\Delta}_i = \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{T}_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \right\rangle^{(i)} + \left\langle \sum_{j \neq k}^N \mathbf{T}_{ij} \cdot \hat{\alpha}_j \cdot \mathbf{T}_{jk} \cdot \hat{\alpha}_k \right\rangle^{(i)} + \dots, \quad (22)$$

которая всецело зависит от ближнего порядка в жидкости, передаваемого частичными функциями распределения. В (22) опущен индекс R , указывающий радиус сферы, по которой должно проводиться усреднение, потому что при правильном его выборе, как было показано выше, интегралы не должны зависеть от R .

Из выражения (18) с учетом (13) и (22) для определения диэлектрической проницаемости следует соотношение

$$\begin{aligned} \frac{3(\varepsilon - 1)}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{v} \left\{ \alpha + \frac{1}{v} \int \int \int_V [\hat{\alpha}_1 \cdot \mathbf{T}_{12} \cdot \hat{\alpha}_2 + \right. \\ \left. + \hat{\alpha}_1 \cdot \mathbf{T}_{12} \cdot \hat{\alpha}_2 \cdot \mathbf{T}_{21} \cdot \hat{\alpha}_1 + \dots] F_2(\mathbf{r}_{12}, \vec{\varphi}_1, \vec{\varphi}_2) d\mathbf{r}_{12} d\vec{\varphi}_1 d\vec{\varphi}_2 + \right. \\ \left. + \frac{1}{v^2} \int \int \int \int_V [\hat{\alpha}_1 \cdot \mathbf{T}_{12} \cdot \hat{\alpha}_2 \cdot \mathbf{T}_{23} \cdot \hat{\alpha}_3 + \hat{\alpha}_1 \cdot \mathbf{T}_{12} \cdot \hat{\alpha}_2 \cdot \mathbf{T}_{23} \cdot \hat{\alpha}_3 \cdot \mathbf{T}_{31} \cdot \hat{\alpha}_1 + \dots] \times \right. \\ \left. \times F_3(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}, \vec{\varphi}_1, \vec{\varphi}_2, \vec{\varphi}_3) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} d\vec{\varphi}_1 d\vec{\varphi}_2 d\vec{\varphi}_3 + \dots \right\}. \quad (23) \end{aligned}$$

Здесь $\vec{\varphi}_i$ — набор угловых переменных, определяющих ориентацию i -й частицы.

При использовании (23) следует иметь в виду, что интегрирование проводится по сферическому объему V , и вычисления прекращаются, как

только с заданной точностью интегралы перестают зависеть от радиуса сферы R . Обращая соотношение (23) (т. е., вычисляя величину $(\epsilon+2)/3(\epsilon-1)$) и рассматривая сферически симметричный тензор поляризуемости $\alpha = I\alpha$, получим известное выражение для диэлектрической проницаемости системы оптически изотропных частиц (см. [2]).

Автор выражает благодарность Л. А. Роту за обсуждение результатов и внимание к работе.

Литература

1. Лорентц Г. А. Теория электронов. М.—Л., 1934.
2. Браун В. Диэлектрики. М., 1961.
3. Ross J. G., Sack R. A. Proc. Phys. Soc., **63B**, 893, 1950.
4. Kielich S. J. Chem. Phys., **46**, 4090, 1967.
5. Kirkwood J. G. J. Chem. Phys., **4**, 592, 1936.
6. Ivoň J. Compt. Rend., **202**, 35, 1936; Actual Sci. Instr., N 453, Paris, 1937.
7. Вихренко В. С. УФН, **113**, 627, 1974.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
12.XI 1974