

УДК 535.337:537.226 1

О ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЯХ ДИПОЛЬНЫХ СРЕД В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Ю. П. Калмыков

Исследуются дисперсионные свойства дипольной среды, находящейся в электростатическом поле E_0 . Путем решения кинетического уравнения с самосогласованным полем вычислен тензор комплексной диэлектрической проницаемости и проанализированы возможные ветви продольных и поперечных колебаний вектора поляризации

В изотропных дипольных средах (газах и жидкостях) возможны два типа коллективных поляризационных колебаний — продольные и поперечные [1–5]. Поперечные колебания соответствуют распространению обычных электромагнитных волн. Продольные колебания (диполярны) аналогичны ленгмюровским колебаниям электронного газа [1, 2, 5]. Частота этих колебаний [1]

$$\omega \sim \omega_p = (\delta \pi \mu^2 N_0 / 3I)^{1/2}, \quad (1)$$

где μ — дипольный момент молекулы, I — эффективный момент инерции, N_0 — число молекул в единице объема.

В стороннем электростатическом поле E_0 дисперсионные свойства полярной среды существенно изменяются. Это обусловлено, главным образом, появлением анизотропии и изменением характера вращательного движения молекул: с ростом напряженности поля E_0 происходит переход от свободного теплового вращения молекул к их колебаниям вблизи направления E_0 .

Дисперсионные свойства дипольной среды, находящейся под воздействием слабого электростатического поля E_0 , исследовались в работе [6] на основе бесстолкновительного кинетического уравнения с самосогласованным полем. Однако вследствие некорректного вычисления тензора комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{jk}^*(\omega) = \epsilon'_{jk}(\omega) + i\epsilon''_{jk}(\omega)$ в [6] были получены неверные результаты, в частности, сделан вывод о возможности раскочки поляризационных колебаний, чего, очевидно, не может быть в равновесной системе. Ниже дано решение задачи о поляризационных колебаниях дипольного газа в электростатическом поле произвольной напряженности как без учета, так и с учетом столкновений.

1. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Кинетическое уравнение для функции распределения дипольных молекул f имеет вид [6, 7]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} (\mu_i \cdot E_0 + \mu_i \cdot E_{\text{эфф}}) = \text{St}(f). \quad (2)$$

Здесь q_i и p_i — обобщенные координаты и соответствующие им импульсы i -й молекулы (q_i включает угловые координаты Ω_i и r_i — радиус-вектор центра тяжести молекулы). Интеграл столкновений $\text{St}(f)$ в правой части (2) учитывает диссипативные процессы в системе; по порядку величины $\text{St}(f) \sim \nu f$, где ν — частота столкновений. Перемен-

ная во времени компонента поля $E_{эфф}(r, t)$, действующего на диполь, связана со средним макроскопическим полем $E(r, t)$ соотношением

$$E_{эфф}(r, t) = \int dr' \int_{-\infty}^t \hat{R}^*(r - r', t - t') E(r', t') dt'$$

или (для фурье-компонент)

$$E_{эфф}(k, \omega) = \hat{R}^*(k, \omega) E(k, \omega), \quad (3)$$

где \hat{R}^* — тензор так называемого фактора динамического внутреннего поля. Для анизотропной среды в интересующем нас длинноволновом пределе ($k \rightarrow 0$) [8]

$$R_{jj}^*(0, \omega) = \epsilon_{jj}^*(\omega) \{ \epsilon_{jj}^*(\omega) - \sigma_{jj}^*(\omega) [\epsilon_{jj}^*(\omega) - 1] \}^{-1},$$

где $\sigma_{jk}^*(\omega)$ — тензор деполяризации (выражения для $\hat{\sigma}$ также приведены в [8]). Вычисление $\sigma_{jj}^*(\omega)$ представляет основную трудность в теории внутреннего поля. В первом приближении, по-видимому, можно положить $\sigma_{jj}^* = 1/3$, как в модели сферической полости [9], предложенной для расчета внутреннего поля в изотропных диэлектриках. В этом случае имеем

$$R_{jj}^*(\omega) = 3 \epsilon_{jj}^*(\omega) / [2 \epsilon_{jj}^*(\omega) + 1] \quad (4)$$

(отметим, что выбор той или иной модели внутреннего поля не влияет существенно на дисперсионные свойства среды). В отсутствие внешних переменных полей в точке нахождения i -й молекулы

$$E(r_i, t) = \int f(q_j, p_j, t) \nabla_{r_j} \frac{\mu_j \cdot r_{ji}}{r_{ji}^3} dq_j dp_j \quad (5)$$

($r_{ji} = r_j - r_i$). Самосогласованное поле (5) удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\text{div} E = -4\pi \text{div} P,$$

где

$$P = \int \mu_i f(q_i, p_i, t) d\Omega_i dp_i \quad (6)$$

— вектор поляризации.

Совместно с волновым уравнением

$$\Delta E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - 4\pi \text{grad} \text{div} P, \quad (7)$$

которое следует из уравнений Максвелла, где плотность тока $J = dP/dt$, кинетическое уравнение (2) и выражение для поляризации (6) образуют полную систему уравнений [6].

При исследовании возможных ветвей поляризационных колебаний мы не будем рассматривать общий случай, когда волновой вектор k направлен под произвольным углом относительно электростатического поля E_0 , а ограничимся двумя случаями — $k \parallel E_0$ и $k \perp E_0$.

В каждом из этих случаев дисперсионное уравнение, следующее из (7), распадается на два обычных уравнения для продольных

$$\epsilon_l^*(\omega, k) = 0 \quad (8)$$

и поперечных

$$n^2 = \epsilon_{tr}^*(\omega, k) \quad (9)$$

колебаний, где $n = kc/\omega$ — показатель преломления,

$$\epsilon_{\gamma}^*(\omega, \mathbf{k}) = 1 + 4\pi P_{\gamma}(\omega, \mathbf{k})/E_{\gamma}(\omega, \mathbf{k}) \quad (10)$$

— комплексная диэлектрическая проницаемость, c — скорость света,

$$\{E_{\gamma}(\omega, \mathbf{k}), P_{\gamma}(\omega, \mathbf{k})\} = \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(-\mathbf{k}\mathbf{r} + \omega t)} \{E_{\gamma}(\mathbf{r}, t), P_{\gamma}(\mathbf{r}, t)\}, \quad \gamma = l, tr.$$

Будем считать, что поле E_0 направлено вдоль оси z лабораторной системы координат. Для простоты рассмотрим систему жестких линейных молекул, каждая из которых обладает моментом инерции I и дипольным моментом μ . Пренебрежем вкладом в дисперсию поступательного движения молекул (это вклад порядка $(kr_0)^2$, где r_0 — размер молекулы [1, 6]).

Исследование спектра поляризационных колебаний начнем с вычисления тензора диэлектрической проницаемости $\epsilon_{jk}^*(\omega)$ в бесстолкновительном случае, когда $St(f) = 0$. Такое приближение, во-первых, применимо для анализа высокочастотных колебаний [3, 6], во-вторых, найденное решение понадобится при вычислении ϵ_{jk} с учетом столкновений.

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ $\epsilon_{jk}^*(\omega)$ В БЕССТОЛКНОВИТЕЛЬНОМ СЛУЧАЕ

Решая кинетическое уравнение в линейном по E приближении путем интегрирования по траекториям, находим из (4), (6) и (10) компоненты тензора комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\frac{\epsilon_{jj}^*(\omega) - 1}{4\pi R_{jj}^*(\omega)} = L_{jj}(\omega) = G_{jj} + i\omega\Phi_{jj}(\omega), \quad \epsilon_{j\neq k}^*(\omega) = 0, \quad (11)$$

где

$$G_{xx} = G_{yy} = \frac{\mu^2 N_0}{k_B T} \left(\text{cth } D - \frac{1}{D} \right) \frac{1}{D}; \quad (12)$$

$$G_{zz} = \frac{\mu^2 N_0}{k_B T} (1 + (1/D^2) - \text{cth}^2 D); \quad (13)$$

$$\Phi_{jj}(\omega) = \frac{\mu^2 N_0}{k_B T} \int_0^{\infty} \exp[i(\omega + i0)(t' - t)] d(t' - t) \int u_j \tilde{u}_j(t') f_0 \times$$

$$\times \sin \theta d\theta d\varphi d\omega_{\theta} d\omega_{\varphi}, \quad f_0(\theta, \varphi, \omega_{\theta}, \omega_{\varphi}) = \frac{\eta^2 D}{4\pi^2 \text{sh } D} e^{-h}, \quad (14)$$

$$-h = -\eta^2(\omega_{\theta}^2 + \omega_{\varphi}^2) + D \cos \theta.$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, T — температура, $\omega_{\theta} = \theta$, $\omega_{\varphi} = \dot{\varphi} \sin \theta$, $D = \mu E_0 / k_B T$, $\eta = (I/2k_B T)^{1/2}$, $\tilde{u}_x(t') = \sin \tilde{\theta}(t') \cos \tilde{\varphi}(t')$, $\tilde{u}_y(t') = \sin \tilde{\theta}(t') \sin \tilde{\varphi}(t')$, $\tilde{u}_z(t') = \cos \tilde{\theta}(t')$. Невозмущенные траектории $\tilde{u}_j(t')$ определяются нелинейными уравнениями движения (см. Приложение)

$$\eta^2 \frac{d^2 \tilde{u}_z}{dt'^2} + \tilde{h} \tilde{u}_z = \frac{D(1 - 3\tilde{u}_z^2)}{2}; \quad (15)$$

$$\eta^2 \frac{d^2 \tilde{u}(x)}{dt'^2} + \left(h + \frac{3D\dot{u}_z}{2} \right) \tilde{u}(x) = 0 \quad (16)$$

с начальными условиями

$$\tilde{u}_j(t')|_{t'=t} = u_j, \quad \dot{\tilde{u}}_j|_{t'=t} = \dot{u}_j. \quad (17)$$

Формально решение уравнения движения для $\tilde{u}_{\parallel}(t') = \tilde{u}_z(t')$ (15) эквивалентно задаче о сферическом маятнике [10]. В самом деле, учитывая, что проекция вектора кинетического момента на ось z $p_{\varphi} = I \dot{\varphi} \sin^2 \theta = \text{const}$ — интеграл движения, из (15) получаем известное уравнение (см., например, [10])

$$(\eta (d\tilde{u}_{\parallel}/dt'))^2 = (h + D\tilde{u}_{\parallel})(1 - \tilde{u}_{\parallel}^2) - l^2, \quad (18)$$

где $l^2 = p_{\varphi}^2 / Ik_{BT}$.

Решение уравнения (18) с начальными условиями (17) выразим через эллиптическую функцию Якоби $\text{sn}(u|m)$ [11]:

$$\tilde{u}_{\parallel}(t') = e_1 - (e_1 - e_2) \text{sn}^2(s|m). \quad (19)$$

Здесь $s = \xi + \sqrt{D(e_1 - e_3)}(t' - t)/2\eta$, $m = (e_1 - e_2)/(e_1 - e_3)$,

$$\xi = \int_0^{\left(\frac{e_1 - \cos\theta}{e_1 - e_3}\right)^{1/2}} [(1 - x^2)(m - x^2)]^{-1/2} dx, \quad (20)$$

e_1, e_2, e_3 ($e_1 > e_2 > e_3$) — корни кубического уравнения

$$r(x) = (h + Dx)(1 - x^2) - l^2 = 0.$$

При расчетах удобно использовать их известное представление в тригонометрической форме:

$$e_1 = 2p \cos(\alpha/3) - h/3D,$$

$$e_2 = -2p \cos([\alpha + \pi]/3) - h/3D,$$

$$e_3 = -2p \cos([\alpha - \pi]/3) - h/3D,$$

где

$$p = \left(\frac{h}{3D} + \frac{1}{3} \right)^{1/2}, \quad \alpha = \arccos \left\{ \left[\frac{h}{3D} - \left(\frac{h}{3D} \right)^3 - \frac{l^2}{2D} \right] / p^3 \right\}.$$

При получении закона движения $\tilde{u}_{\perp}(t')$ для случая $E \perp E_0$ (без ограничения общности положим $\tilde{u}_{\perp}(t') = \tilde{u}_x(t') = \sin \bar{\theta}(t') \cos \bar{\varphi}(t')$) будем исходить из уравнения (16), которое с учетом найденного решения $\tilde{u}_{\parallel}(t')$ (19) сводится к уравнению Ламе [12]:

$$\frac{d^2 \tilde{u}_{\perp}}{ds^2} + [A - n(n+1)m \text{sn}^2(s|m)] \tilde{u}_{\perp} = 0,$$

где $n=2$, $A = (4h + 6De_1)/D(e_1 - e_3)$. Решение этого уравнения можно найти методом Эрмита, изложенным в [12]. С учетом начальных условий (17) имеем

$$\tilde{u}_{\perp}(t') = \frac{(1 - e_1)^{1/2} \theta(0)^2}{2\theta(ia) \theta(ib)} \left[\frac{\theta(s+ia) \theta(s+ib)}{\theta(s)^2} \sqrt{\frac{\theta(\xi - ia) \theta(\xi - ib)}{\theta(\xi + ia) \theta(\xi + ib)}} \right] \times$$

$$\times e^{i\lambda(t'-t)+i\varphi} + \frac{\theta(s-ia)\theta(s-ib)}{\theta(s)^2} \sqrt{\frac{\theta(\xi+ia)\theta(\xi+ib)}{\theta(\xi-ia)\theta(\xi-ib)}} e^{-i\lambda(t'-t)-i\varphi} \Big],$$

где

$$\lambda = i\sqrt{D(e_1 - e_3)} [H'(ia)/H(ia) + H'(ib)/H(ib)]/2\eta,$$

$$a = F\left(\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{e_1 - e_3}{1 - e_1}} \middle| m\right), \quad b = -iK(m) - F\left(\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{-1 - e_3}{1 + e_2}} \middle| m\right),$$

$\theta(u)$ и $H(u)$ — тэта-функции Якоби [11], $F(\alpha|m)$ и $K(m)$ — соответственно эллиптический и полный эллиптический интегралы первого рода [11].

Сделаем замену переменных $\{\theta, \varphi, \omega_\theta, \omega_\varphi\}$ на $\{\xi, \varphi, h, l\}$ (якобиан преобразования

$$J = \frac{\partial \cos \theta \partial \varphi \partial \omega_\theta \partial \omega_\varphi}{\partial \xi \partial \varphi \partial h \partial l} = \frac{D}{4\pi^2 \eta^2 \operatorname{sh} D \sqrt{D(e_1 - e_3)}}$$

и воспользуемся разложениями в ряды Фурье* функций $\operatorname{sn}^2(u|m)$ [12] и

$$\begin{aligned} & \theta(u+a)\theta(u+b)/\theta(u)^2 = \\ & = \frac{\pi H(a)H(b)}{2K(m)H'(0)^2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\pi n u/K(m)} [H'(a)/H(a) + H'(b)/H(b) - i\pi n/K(m)]}{\sin(\pi/2K(m)) [a+b+2inK(1-m)]}. \end{aligned}$$

Принтегрируем по переменным $(t' - t)$, ξ и φ в (14). В результате получим

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{zz}(\omega) \\ L_{\left(\begin{smallmatrix} xx \\ yy \end{smallmatrix}\right)}(\omega) \end{array} \right\} = G \lim_{\Delta \rightarrow 0} \int_{-D}^{\infty} dh \int_0^{l_m} dl e^{-h} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left(\frac{\eta(\omega+i\Delta)}{\sqrt{D(e_1 - e_3)}} \middle| m \right) \\ \sum_{n=-\infty}^{\infty} S_n \left(\frac{\eta(\omega+i\Delta)}{\sqrt{D(e_1 - e_3)}} \middle| m \right) \end{array} \right\}. \quad (22)$$

Здесь

$$C_n(u|m) = \left(\frac{\pi \sqrt{e_1 - e_3}}{2K(m)} \right)^3 \frac{n^4}{\operatorname{sh}^2(\pi n K(1-m)/K(m)) [n^2 - (2uK(m)/\pi)^2]},$$

$$S_n(u|m) = \left(\frac{\pi \sqrt{e_1 - e_3}}{4K(m)} \right)^3 \times$$

$$\times \frac{2B_n^4}{\operatorname{sh}^2(\pi [a+b+2nK(1-m)]/2K(m)) [B_n^2 - (2uK(m)/\pi)^2]},$$

$$B_n = n + i \frac{K(m)}{\pi} \left[\frac{H'(ia)}{H(ia)} + \frac{H'(ib)}{H(ib)} \right], \quad G = \frac{8\mu^2 N_0 D^{1/2}}{k_B T \operatorname{sh} D},$$

$$l_m = \{8h + 2[h^2 + 3D^2]/[h + (h^2 + 3D^2)^{1/2}]\}^{1/2}/3.$$

* Коэффициенты разложения в ряд Фурье периодической (с периодом $2K(m)$) функции $y(x) = \theta(x+a)\theta(x+b)/\theta(x)^2$ находятся путем вычисления контурного интеграла в комплексной плоскости по прямоугольному четырехугольнику $\{K(m), K(m) + 2iK(1-m), -K(m) + 2iK(1-m), -K(m)\}$. Внутри этого контура у мероморфной функции $y(x)$ находится одна особая точка — двойной полюс $(0, iK(1-m))$.

Вычисление компонент проницаемости $\epsilon_{jj}^*(\omega)$ для произвольных значений ω требует привлечения ЭВМ (см. п. 4). Однако в пределе высоких частот ($\omega^2\eta^2 \gg 1$) можно получить из (11) простые выражения:

$$\epsilon_{zz}^*(\omega) = 1 - \frac{3}{D} \left(\text{cth } D - \frac{1}{D} \right) \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + 0(\omega^{-4}); \quad (23)$$

$$\epsilon_{(xy)}^*(\omega) = 1 - \frac{3}{2} \left[1 - \frac{1}{D} \left(\text{cth } D - \frac{1}{D} \right) \right] \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + 0(\omega^{-4}). \quad (24)$$

В пределе $D \rightarrow 0$ из (11) и (22) следует известный результат [1]:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{xx}^* - 1}{4\pi R_{xx}^*} &= \frac{\epsilon_{yy}^* - 1}{4\pi R_{yy}^*} = \frac{\epsilon_{zz}^* - 1}{4\pi R_{zz}^*} = \\ &= (\mu^2 N_0 / 3k_B T) [1 + \omega^2 \eta^2 \exp(-\eta^2 \omega^2) E_1(-\omega^2 \eta^2)], \end{aligned}$$

где $E_1(z)$ — интегральная показательная функция [11].

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ $\epsilon_{jk}^*(\omega)$ С УЧЕТОМ СТОЛКНОВЕНИЙ

В этом случае необходимо знание детальной структуры интеграла столкновений $\text{St}(f)$. Поскольку в настоящее время нет полной ясности относительно динамики столкновений многоатомных молекул и имеется очень мало сведений об эффективном сечении этих столкновений [7, 18], то при вычислении $\epsilon_{jk}^*(\omega)$ мы, как обычно, возьмем модельное выражение для $\text{St}(f)$ [13]:

$$\text{St}(f) = -\nu(f - f_S), \quad (25)$$

где функция распределения

$$f_S = f_0 \exp(\mu \cdot E_S / k_B T) / \langle \exp(\mu \cdot E_S / k_B T) \rangle_0$$

$\langle (\cdot) \rangle_0 = \int f_0(\cdot) dp_i d\Omega_i$ и входящее в нее поле $E_S(t) = (\hat{\chi})^{-1} P(t)$ ($\hat{\chi}_0$ — тензор статической диэлектрической восприимчивости) определяются таким образом, чтобы получалось правильное выражение для поляризации:

$$P(t) = \int \mu_i f dp_i d\Omega_i = \int \mu_i f_S dp_i d\Omega_i.$$

Величина в (25) имеет смысл средней частоты столкновений диполей, причем длительность столкновений δt предполагается много меньшей периода поля $2\pi/\omega$ и времени ν^{-1} . Далее, предполагается, что ν не зависит от переменных q_i и p_i и от напряженности поля E_0 .

Физический смысл используемого приближения (25) заключается в том, что в результате мгновенных столкновений функция распределения f стремится к f_S с характерным временем релаксации $\tau = \nu^{-1}$, причем столкновения приводят только к изменению угловой скорости диполя, оставляя неизменной его ориентацию.

Приближение (25) может рассматриваться как обобщение известных кинетических моделей сильных столкновений Лоренца (τ -приближения) [14]

$$\text{St}(f) = -\nu(f - f_0)$$

и Ван-Флека—Вайскопфа—Фрелиха [14]

$$\text{St}(f) = -\nu(f - f_0 \exp(\mu \cdot E / k_B T) / \langle \exp(\mu \cdot E / k_B T) \rangle).$$

В приближении (25) используются достоинства и устранены недостатки, присущие этим двум моделям [13].

Решая кинетическое уравнение (2) с $St(f)$ в виде (25) таким же путем, как и в п. 2, находим

$$\frac{\epsilon_{jj}^*(\omega) - 1}{4\pi R_{jj}^*(\omega)} = G_{jj} + i\omega\Phi_{jj}(z) \left[1 - \frac{\nu\Phi_{jj}(z)}{G_{jj}} \right]^{-1}, \quad (26)$$

где $z = \omega + iv$, G_{jj} и $\Phi_{jj}(z)$ определяются формулами (12)–(14).

4. ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–4 показаны частотные зависимости действительной и мнимой частей нормированной поляризуемости:

$$\alpha_{\gamma}^*(\omega) = \alpha'_{\gamma}(\omega) + i\alpha''_{\gamma}(\omega) = \frac{3k_B T [\epsilon_{\gamma}^*(\omega) - 1]}{4\pi\mu^2 N_0 R_{\gamma}^*(\omega)}, \quad \gamma = \parallel, \perp.$$

В сильном поле E_0 ($D \gg 1$) при редких столкновениях ($\nu\eta \leq 0,1$) в спектре мнимой части $\alpha''_{\parallel}(\omega)$, определяющей диэлектрические потери в среде, выделяются две полосы поглощения. Первая (высокочастотная) полоса имеет максимум вблизи частоты $\omega_{\parallel} \sim 2\omega_E$, где $\omega_E = (\mu E_0 / I)^{1/2}$ — частота либраций молекул в поле E_0 . Ширина этой полосы поглощения пропорциональна частоте столкновений. Вторая полоса лежит в низкочастотном диапазоне и достигает максимума на частоте $\omega_{\parallel}^{\#} = (\tau_{\parallel}^{\#})^{-1}$, где

$$\tau_{\parallel}^{\#} = \{ [G_{zz} / \text{Re}[L_{zz}(0)]] - 1 \} / \nu, \quad (27)$$

G_{zz} и $L_{zz}(0)$ определяются формулами (13) и (22) соответственно. Эта полоса имеет релаксационную природу. Она обусловлена тем, что для случая $E \parallel E_0$ при вращении молекулы средняя по времени проекция дипольного момента на направление поля E_0 не равна нулю вследствие ориентирующего влияния поля E_0 . С хорошей точностью релаксационная полоса описывается формулой дебаевского типа:

$$\frac{[\epsilon_{\parallel}^*(\omega) - 1][2\epsilon_{\parallel}^*(\omega) + 1]}{3\epsilon_{\parallel}^*(\omega)} = \frac{4\pi G_{zz}}{1 - i\omega\tau_{\parallel}^{\#}}. \quad (28)$$

Для случая $E \perp E_0$ при $\nu\eta \ll 1$ релаксационная полоса отсутствует; имеется только высокочастотная резонансная полоса с максимумом вблизи частоты либраций $\omega_{\perp} \sim \omega_E$ и шириной, пропорциональной частоте столкновений ν^* . Действительные части $\alpha'_{\parallel}(\omega)$ и $\alpha'_{\perp}(\omega)$ вблизи частот ω_{\parallel} и ω_{\perp} соответственно достигают минимума, что свидетельствует о резонансном характере поглощения. Физическая природа этого поглощения такая же, как и при $E_0 = 0$, и обусловлена фазовой группировкой диполей в поле излучения, что является аналогом затухания Ландау в плазме [15]. В пределе частых столкновений ($\nu\eta \gg 1$) характер дисперсии как $\alpha_{\parallel}^*(\omega)$, так и $\alpha_{\perp}^*(\omega)$ становится чисто релаксационным. С ростом $\nu\eta$ полоса диэлектрических потерь смещается в область низких частот, причем максимум $\alpha''_{\gamma}(\omega)$ ($\gamma = \parallel, \perp$) достигается на частоте $\omega_{\gamma}^{\#} = (\tau_{\gamma}^{\#})^{-1}$, где

$$\tau_{\parallel}^{\#} = \nu\eta^2 (1 + D^2 - D^2 \text{cth}^2 D) / (D \text{cth} D - 1); \quad (29a)$$

$$\tau_{\perp}^{\#} = 2\nu\eta^2 (D \text{cth} D - 1) / (1 + D^2 - D \text{cth} D) \quad (29b)$$

(ввиду того, что по своему смыслу $\tau_{\gamma}^{\#}$ — времена ориентационной ре-

* Такой характер дисперсии естествен, так как линейная молекула с постоянным дипольным моментом в сильном электростатическом поле ведет себя, как классический осциллятор [14].

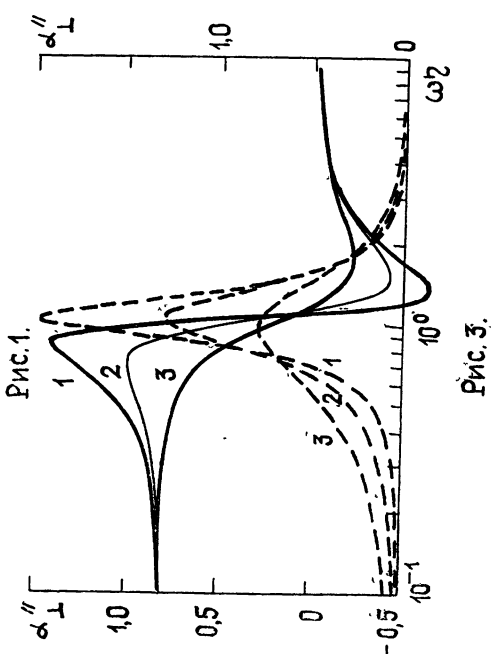
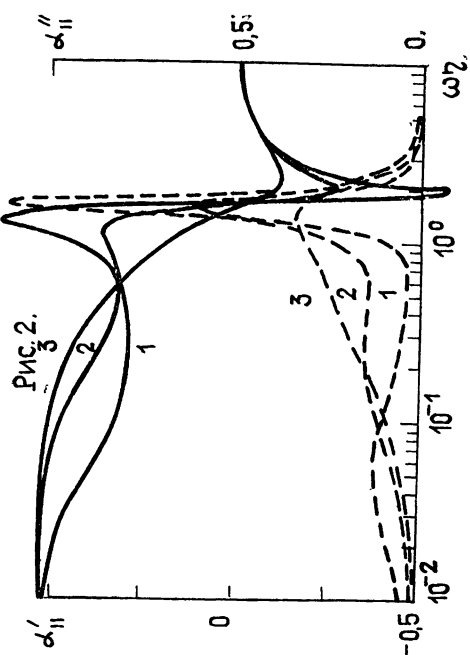
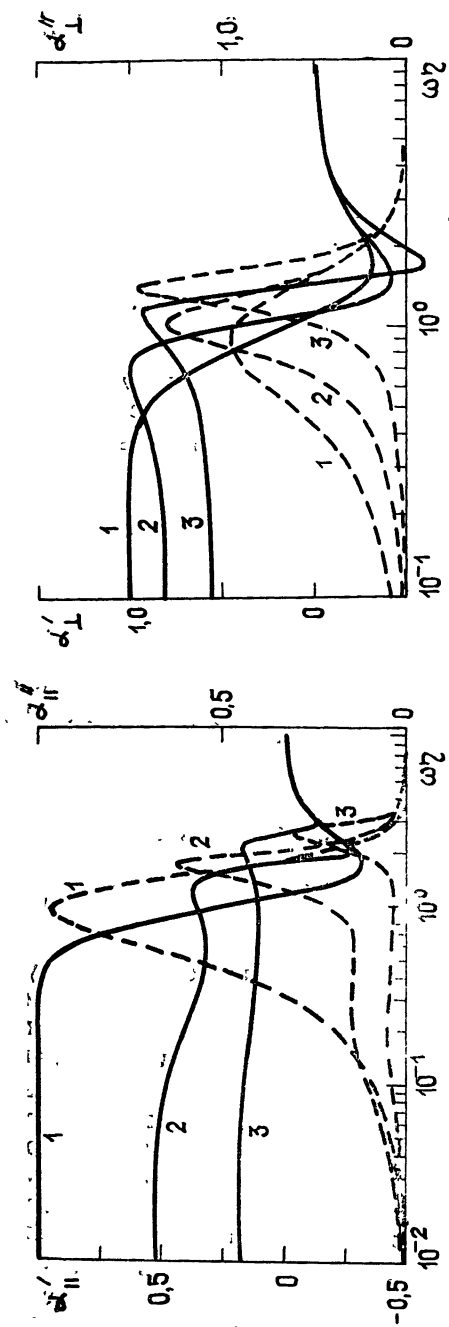


Рис. 1. Частотные зависимости $\alpha_{||}'(\omega)$ (сплошные линии) и $\alpha_{||}''(\omega)$ (штриховые линии). Кривые 1, 2 и 3 построены при $D = 0,2$ и 4 соответственно и $\eta/\tau = 0,4$.
 Рис. 2. То же, что на рис. 1 для случая $E \perp E_0$.
 Рис. 3. Частотные зависимости $\alpha_{||}'(\omega)$ (сплошные линии) и $\alpha_{||}''(\omega)$ (штриховые линии). Кривые 1, 2 и 3 построены при $\eta/\tau = 0,1; 0,4$ и 1 соответственно и $D = 2$.
 Рис. 4. То же, что на рис. 3 для случая $E \perp E_0$.

лаксации молекул, выражения (28) и (29) могут рассматриваться как обобщения соотношения Хаббарда [16] на случай $E_0 \neq 0$). В случае $E \parallel E_0$ абсолютная величина диэлектрических потерь меньше, чем при $E \perp E_0$. Это объясняется тем, что при $E \parallel E_0$ заряды диполя, колеблющегося около поля E_0 , двигаются в основном перпендикулярно силовым линиям поля $E(t)$ и поэтому слабо поглощают энергию электромагнитной волны.

Перейдем теперь к анализу возможных ветвей продольных и поперечных поляризационных колебаний. Рассмотрим вначале два предельных случая высоких ($\omega^2 \gg \max(\eta^{-2}, \omega_E^2)$) и низких ($\omega\tau_0^{\parallel} \ll 1$) частот.

Низкие частоты. Из (4) и (26) можно получить следующее выражение:

$$\epsilon_{\gamma}^*(\omega) = \epsilon_{\gamma}^S (1 + i\omega\tau_0^{\parallel} A_{\gamma}), \quad (30)$$

где $A_{\gamma} = 4\pi G_{\gamma} / [(1 + 4\pi G_{\gamma})^2 + 8]^{1/2}$, статическая проницаемость —

$$\epsilon_{\gamma}^S = [1 + 4\pi G_{\gamma} + [(1 + 4\pi G_{\gamma})^2 + 8]^{1/2}] / 4,$$

время ориентационной релаксации молекул —

$$\tau_0^{\parallel} = [G_{\gamma} / L_{\gamma}(i\nu) - 1] / \nu \quad (31)$$

(в пределах $\nu\eta \rightarrow 0$ и $\nu\eta \rightarrow \infty$ формула (31) сводится к (27) и (28), (29) соответственно). Ввиду того, что $\epsilon_{\gamma}^*(\omega)$ из (30) не обращается в нуль ни при каких ω , собственные продольные колебания среды в таком диапазоне частот отсутствуют для обоих случаев $k \parallel E_0$ и $k \perp E_0$. Для поперечных колебаний показатель преломления среды n_{γ} имеет мнимую часть, что приводит к поглощению волн (коэффициент поглощения этих волн составляет примерно $\omega^2 \tau_0^{\parallel} A_{\gamma} \sqrt{\epsilon_{\gamma}^S} / c$).

Высокие частоты. Для описания $\epsilon_{\gamma}^*(\omega)$ будем использовать выражения (23) и (24). Рассмотрим сначала случай $k \parallel E_0$. В этом случае имеются две моды поперечных колебаний, которые удовлетворяют дисперсионному уравнению

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{xx}^* = \frac{\omega^2}{c^2} \left\{ 1 - \frac{3}{2} \left[1 - \frac{1}{D} \left(\text{cth } D - \frac{1}{D} \right) \right] \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right\}. \quad (32)$$

Третья, продольная мода определяется из уравнения $\epsilon_{zz}^*(\omega) = 0$, решение которого

$$\omega = \omega_p \left[\frac{3}{D} \left(\text{cth } D - \frac{1}{D} \right) \right]^{1/2}. \quad (33)$$

Как и в случае $E_0 = 0$, эта мода представляет собой диполярон. Такие колебания могут реализоваться при условии $\epsilon_{\gamma}^S - 1 \gg 1$, которое сужает область существования поляризационных колебаний среды [6].

Аналогично рассматривается случай $k \perp E_0$. Здесь дисперсионное уравнение для поперечных колебаний среды записывается в виде

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{zz}^*(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \left[1 - \frac{3}{D} \left(\text{cth } D - \frac{1}{D} \right) \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right]. \quad (34)$$

Продольная мода (диполярон) с законом дисперсии

$$\omega = \omega_p \left\{ \frac{3}{2} \left[1 - \frac{1}{D} \left(\text{cth } D - \frac{1}{D} \right) \right] \right\}^{1/2} \quad (35)$$

находится из уравнения $\epsilon_{xx}^*(\omega) = 0$. При выводе (32)–(35) полностью пренебрегалось диссипативными процессами и бесстолкновительным поглощением. Согласно (11), (22) и (26) при их учете появляются

положительные мнимые добавки в правых частях уравнений (23) и (24). Это приведет к тому, что все моды будут затухающими; необходимым условием слабого затухания рассмотренных колебаний будет $\omega \gg \nu$.

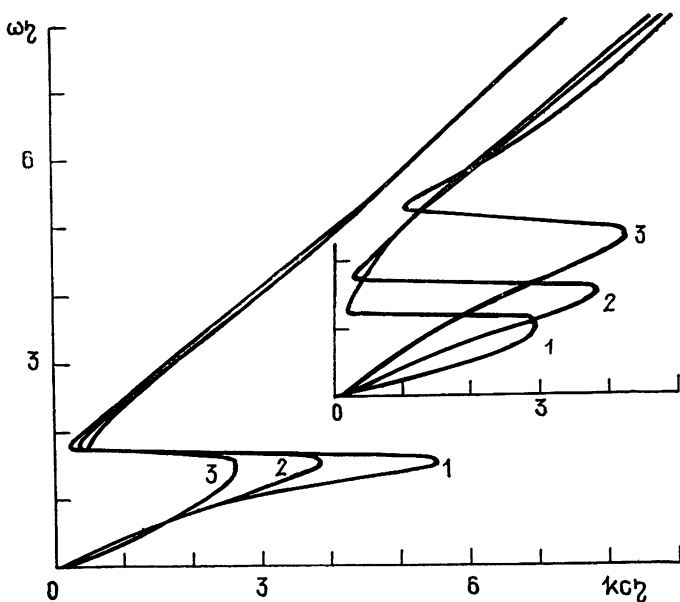


Рис. 5.

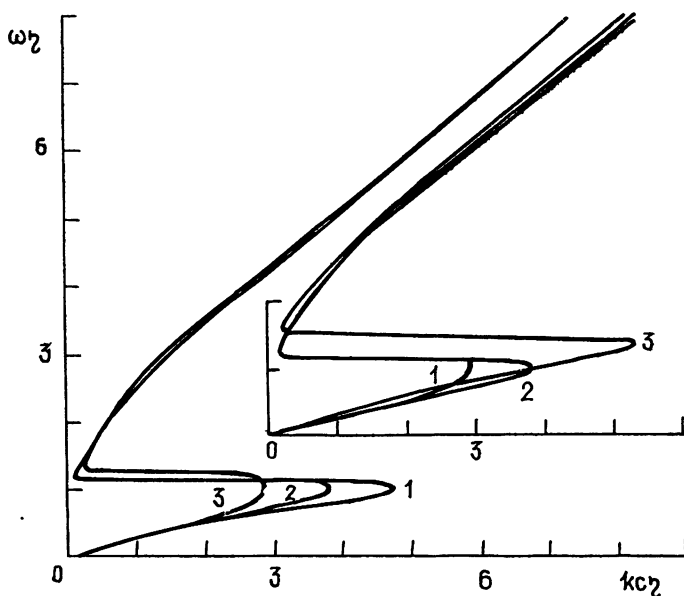


Рис. 6.

Рис. 5. Дисперсионные зависимости $k = \omega \operatorname{Re} \{ \epsilon_{\parallel}^* (\omega)^{1/2} \} / c$ для поперечных колебаний. Кривые 1, 2 и 3 построены при $4\pi\mu^2 N_0 / (3k_B T) = 10$, $D=2$ и $\eta/\tau = 0,1; 0,4$ и 1 соответственно. На врезке приведены те же зависимости при $\eta/\tau = 0,4$ и $D=0,2$ и 4 (кривые 1, 2 и 3).

Рис. 6. То же, что на рис. 5 для случая $E \perp E_0$.

На рис. 5 и 6 для поперечных электромагнитных волн приведены зависимости $\omega_{\nu} = \omega(k_{\nu})$ (здесь $k_{\nu} = \omega \operatorname{Re} \{ \epsilon_{\nu}^* (\omega)^{1/2} \} / c$), показывающие переход от низкочастотного ($k_{\nu} \approx \omega \sqrt{\epsilon_{\nu}^*} / c$) к высокочастотному ($k_{\nu} \approx \omega/c$) режиму колебаний. Как и при $E_0 = 0$ [5], дипольяроны могут быть идентифицированы на этих зависимостях как резкие изломы

на кривых, где $\varepsilon'_T \sim 0$. Конечность волнового числа указывает здесь на величину затухания диполярона.

Анализ дисперсионных свойств дипольной среды в присутствии постоянного поля E_0 проводился на основе кинетического уравнения (2). Возможность такого анализа связана с пренебрежением (i) квантовыми эффектами и (ii) корреляциями между диполями.

Условие (i) означает, что результаты расчетов в случае слабого постоянного поля применимы при условии $\hbar/I \ll \eta^{-1}$, ν (\hbar — постоянная Планка); в сильном постоянном поле, $\omega_E \eta \gg 1$, характерной частотой системы является ω_E и условие квазиклассичности можно записать в виде $\hbar/I \ll \omega_E, \nu$ [14]. За исключением случая молекул с малым моментом инерции (типа HF) эти неравенства всегда выполняются в жидкостях и обычно справедливы в газах при давлениях в несколько атмосфер.

Условие (ii) выполняется при комнатных температурах для дипольных моментов $\mu \sim 10^{-18}$ ед. CGSE до концентрации диполей $N_0 \sim 10^{21}$ см $^{-3}$ [6]. Это условие выполняется в газах и разбавленных растворах полярных жидкостей в неполярных растворителях. Однако при рассмотрении высокочастотных поляризационных колебаний ($(\omega\eta)^2 \gg \gg 1$), когда можно пренебречь корреляциями диполей, полученные результаты будут применимы и при большей концентрации, например в чистых полярных жидкостях.

В заключение отметим, что развитая теория может быть полезна при интерпретации экспериментов по диэлектрическому резонансу [14], названному так по аналогии с парамагнитным резонансом. Другая возможная область применимости теории относится к изучению межмолекулярных взаимодействий, гидратации и вращательной релаксации полярных молекул и полярных групп в клеточных мембранах на основе метода диэлектрической спектроскопии. Как известно, между двумя сторонами мембраны существует электростатическое поле очень высокой напряженности $10^6 - 10^7$ В/м [17], которое обуславливает существенное изменение характера диэлектрического отклика молекул в мембране.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Уравнения движения

В постоянном поле E_0 уравнения вращательного движения жесткого диполя-ротатора имеют вид

$$\frac{d}{dt} \mu = [\Omega \times \mu]; \quad (\text{П.1})$$

$$I \frac{d}{dt} \Omega = [\mu \times E_0], \quad (\text{П.2})$$

где μ и Ω — векторы дипольного момента и угловой скорости.

Дифференцируя (П.1) по времени, получим с учетом (П.1) и (П.2)

$$\frac{d^2}{dt^2} \mu = -\frac{1}{I} [\mu \times [\mu \times E_0]] + [\Omega \times [\Omega \times \mu]]. \quad (\text{П.3})$$

Раскрывая в (П.3) векторные произведения и учитывая, что векторы μ и Ω ортогональны, находим

$$\frac{d^2}{dt^2} \mu + \Omega^2 \mu = \frac{\mu^2 E_0}{I} - \frac{\mu(\mu \cdot E_0)}{I}. \quad (\text{П.4})$$

Из (П.4) следуют уравнения движения (15) и (16).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lobo R., Rodriguez S., Robinson J. E. // Phys. Rev. 1967. V. 161. № 2. P. 513.
2. Ахнєзері А. И. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 1. С. 372.
3. Lobo R., Robinson J. E., Rodriguez S. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 11. P. 5992.
4. Ascarelli G. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39. № 1. P. 23.
5. Pollock F. L., Alder B. J. // Phys. Rev. Lett. 1981 V. 16. № 14. P. 950
6. Коган Е. Я., Мальнев В. Н. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 1. С. 219.
7. Михайлова Ю. В., Максимов Л. А. // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. № 6. С. 1880.
8. Luckhurst G. R., Zannoni C // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1975. V. 343 № 1634. P. 389.
9. Titulaer V. M., Deutch J. M. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4 P. 1502
10. Парс А. Аналитическая динамика. — М.: Наука. 1971. С. 71.
11. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И Стиган.— М.: Наука, 1979. С. 56, 385, 390
12. Уиттекер Э. Т., Ватсон Дж. Н. Курс современного анализа. — М.: Физматгиз. 1963. Т. 2. С. 415, 487.
13. Калмыков Ю. П. // Химическая физика. 1987 Т. 6. № 6. С. 745.
14. Санников Д. Г. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 10. С. 2854.
15. Gross E. P. // J. Chem. Phys 1955 V. 23. № 7. P. 1415
16. Бурштейн А. И., Темкин С. И. Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях — Новосибирск: Наука, 1982.
17. Давид Р. Введение в биофизику. — М.: Мир 1982. С. 200.
18. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. — М.: Мир. 1976 С. 298.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР

Поступила в редакцию
15 декабря 1987 г.

ON THE COLLECTIVE EXCITATIONS OF DIPOLAR SYSTEMS IN A CONSTANT EXTERNAL ELECTRIC FIELD

Yu. P. Kalmykov

Dispersion properties of a system of neutral molecules having permanent electric dipole moment in the presence of a constant external electric field are studied. The dielectric permittivity tensor of the system is calculated by means of solving a kinetic equation with a self-consistent field. The proper longitudinal and transverse polarization waves are investigated.
