

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СВЕТА В СРЕДЕ

В. Л. Кузьмин

Проведена строгая статистико-механическая процедура усреднения электромагнитного поля в среде, заполненной дипольными молекулами. На основе полученного уравнения исследовано распространение света в среде с учетом молекулярных корреляций: получены корреляционные поправки к формуле Лоренц—Лорентца и формулам Френеля.

Существует хорошо разработанная молекулярная теория распространения света [1-4]. Основными ее результатами являются вывод формул Френеля, формулы Лоренц—Лорентца, а также теорема погашения. Во всех указанных работах, однако, пренебрегается влиянием молекулярных корреляций: распределение частиц считается полностью хаотическим. Это предположение является крупным недостатком теории, особенно для конденсированных систем. Кроме того, как ниже будет показано, не учитывались ранее также и флуктуации, присущие даже идеальной системе.

Метод статистико-механического усреднения, полностью учитывающий взаимодействие частиц, примененный в данном сообщении, заимствован из работы Кирквуда [5], который впервые учел корреляции в задаче о распространении света в выводе формулы Клаузиуса—Мосотти. Этот же метод применялся позднее [6] к выводу уточненной формулы Лоренц—Лорентца вблизи критической точки.

Учет корреляций отражается не только на формуле Лоренц—Лорентца, но из-за наличия переходного слоя на границе двух сред — приводит также к поправкам к формулам Френеля. Отметим, что рассмотрение поверхностного слоя в рамках макроскопической электродинамики введением пространственно-неоднородной диэлектрической постоянной (как это делается в теории тонких пленок) не является законным, так как толщина поверхностного слоя сравнима со средним межмолекулярным расстоянием (по крайней мере вдали от критической точки).

Пусть из вакуума на среду падает плоская электромагнитная волна

$$E_0(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r} - i\omega t), \quad k_0 = 2\pi\lambda^{-1} = c^{-1}\omega. \quad (1)$$

Колебание наведенных дипольных моментов молекул приводит к появлению вторичной волны, так что эффективное поле, действующее на молекулу в точке \mathbf{r}_i в момент времени t , определяется уравнением [7]

$$E(\mathbf{r}_i, t) = E_0(\mathbf{r}_i, t) + \nabla \times \nabla \times \sum_{k \neq i} r_{ik}^{-1} \mathbf{p}(\mathbf{r}_k, t - c^{-1}r_{ik}), \quad (2)$$

где $r_{ik} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|$, $\mathbf{p}(\mathbf{r}_k, t)$ — наведенный дипольный момент молекулы в точке \mathbf{r}_k , знак \times означает векторное произведение. Будем считать, что

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \alpha E(\mathbf{r}, t), \quad (3)$$

где α — поляризуемость молекулы.

Уравнение (2) удобно записать в матричном виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \alpha \mathbf{A} \mathbf{E}, \quad (4)$$

где \mathbf{E} и \mathbf{E}_0 — векторы-столбцы с составляющими $\mathbf{E}(1), \dots, \mathbf{E}(N)$ и $\mathbf{E}_0(1), \dots, \mathbf{E}_0(N)$ соответственно (цифровые аргументы обозначают пространственные координаты: $i \sim \mathbf{r}_i$), \mathbf{A} — матрица с элементами A_{ik}

$$A_{ik} = \nabla \times \nabla \times r_{ik}^{-1} \exp(ik_0 r_{ik}), \quad A_{ii} = 0. \quad (5)$$

Из уравнений (2), (4) видно, что $\mathbf{E}(i)$ зависит от координат всех молекул $1, \dots, N$, и поэтому, если непосредственно усреднить (4), мы не получим замкнутого выражения для $\overline{\mathbf{E}(i)}$.

Для проведения усреднения проитерируем усреднение (4) и после этого усредним

$$\overline{\mathbf{E}} = (\mathbf{I} + \alpha \overline{\mathbf{A}} + \alpha^2 \overline{\mathbf{A}^2} + \dots) \mathbf{E}_0. \quad (6)$$

Здесь \mathbf{I} — единичная матрица, черта обозначает усреднение по условному распределению Гиббса в поле фиксированной частицы.

Для улучшения сходимости применим к ряду (6) обратную итерационную процедуру [5], а именно разрешим его методом последовательных приближений относительно \mathbf{E}_0 . Получим

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \{ \alpha \overline{\mathbf{A}} + \alpha^2 (\overline{\mathbf{A}^2} - \overline{\mathbf{A}}^2) + \alpha^3 (\overline{\mathbf{A}^3} + \overline{\mathbf{A}^3} - \overline{\mathbf{A}} \overline{\mathbf{A}^2} - \overline{\mathbf{A}^2} \overline{\mathbf{A}}) + \dots \} \mathbf{E}. \quad (7)$$

Запишем ряд (7) в явном виде

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{E}(1)} = & \mathbf{E}_0(1) + \alpha \sum_k A_{1k} \overline{\mathbf{E}(k)} + \alpha^2 \left(\sum_{k \neq j} A_{1k} A_{k1} \overline{\delta_{kj}}^1 + \right. \\ & \left. + \sum A_{1k} A_{kj} - \sum A_{1k} \sum A_{kj} \right) \overline{\mathbf{E}(j)} + \dots, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{E}(1)} = & \mathbf{E}_0(1) + \alpha \int d^2\rho (2|1) A_{12} \overline{\mathbf{E}(2)} + \alpha^2 \int d^2\rho (2|1) A_{12} A_{21} \overline{\mathbf{E}(1)}^1 + \\ & + \alpha^2 \int d^2d^3 \rho (2, 3|1) - \rho (2|1) \rho (3|2) A_{12} A_{23} \overline{\mathbf{E}(3)} + \dots, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\rho(1, \dots, n|n+1)$ — условная n -частичная функция распределения в поле молекулы в точке \mathbf{r}_{n+1}

$$\rho(1, \dots, n|n+1) = \rho^{-1}(n+1) \rho(1, \dots, n), \quad (10)$$

$\rho(1, \dots, n)$ — обычная функция распределения.

В дальнейшем будут использоваться двух- и трехчастичные коррелятивные функции $g(1, 2)$ и $g(1, 2, 3)$, определяемые формулами

$$\rho(1, 2) = g(1, 2) + \rho(1) \rho(2), \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \rho(1, 2, 3) = & g(1, 2, 3) + \rho(1) g(2, 3) + \rho(2) g(1, 3) + \\ & + \rho(3) g(1, 2) + \rho(1) \rho(2) \rho(3). \end{aligned} \quad (12)$$

В упомянутых выше работах рассмотрение фактически эквивалентно пренебрежению всеми членами, кроме $\alpha \mathbf{A}$, в фигурных скобках ряда (7) и замене функции $\rho(2|1)$ на ρ (ρ — плотность однородной системы); для учета же сильного отталкивания частиц на малых расстояниях ($\rho(1, 2) = 0$ при $r_{12} = 0$) в рассмотрение искусственно вводилась сфера малого радиуса, интеграл по которой вычитается из правой части (9).

Видно, что упомянутая процедура обрывания ряда (7) была бы справедливой при $\overline{\mathbf{A}^n} = \overline{\mathbf{A}}^n$, однако это не так даже для идеальной системы,

¹ Если точка 1 находится вне среды, данный член отсутствует.

когда все коррелятивные функции исчезают (так, остается член в первой строке формулы (9)).

Займемся исследованием уравнения (9). Направим ось z перпендикулярно плоской поверхности раздела в среду. Для простоты рассмотрим случай нормального падения: $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(ik_0 z)$. В соответствии с этим поле $\overline{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$ будем искать в виде

$$\overline{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(z) \exp[ik(z)z]. \quad (13)$$

В однородной области ($z \rightarrow \infty$) имеем

$$\overline{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E} \exp(ikz), \quad (14)$$

где $k = nk_0$, n — показатель преломления по определению.

Найдем отраженную волну, т. е. решение уравнения (9) при $z_1 \rightarrow -\infty$. Нетрудно видеть, что при этом все члены порядка α^2 и выше исчезают (так, $\rho(2, 3|1) - \rho(2|1)\rho(3|2) = \rho(2, 3) - \rho(2)\rho(3|2) = 0$, так как частица 1 удалена от частиц 2, 3). Выполняя интегрирование по x_2, y_2 , получим

$$\begin{aligned} \alpha \int d^2\rho(2|1) A_{12} \overline{\mathbf{E}}(2) &= 2\pi i \alpha k_0^{-1} \nabla_1 \times \nabla_1 \times \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \rho(z_2) \overline{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_2) \exp(ik_0|z_1 - z_2|) + \\ &+ \alpha \int d^2\rho^{-1}(1) g(1, 2) A_{12} \overline{\mathbf{E}}(2). \end{aligned} \quad (15)$$

Последний член при $z_1 \rightarrow -\infty$ также исчезает. Представим подинтегральную величину в виде

$$\rho(z_2) \overline{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_2) = \Theta(z_2) \rho \mathbf{E} \exp(ikz_2) + \Delta[\rho(z_2) \overline{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_2)], \quad (16)$$

где $\Theta(z)$ — функция включения, а значок Δ в применении в какой-либо функции $f(z)$ обозначает

$$\Delta f(z) = f(z) - \Theta(z) \lim_{z \rightarrow \infty} f(z). \quad (17)$$

Выполняя теперь интегрирование по z_2 в формуле (15), получим [8]

$$\mathbf{E}'(1) = -2\pi\rho \left\{ \frac{\mathbf{E}}{n+1} - ik_0 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 e^{ik_0 z_2} \Delta \left[\frac{\rho(z_2)}{\rho} \overline{\mathbf{E}}(\mathbf{r}_2) \right] \right\} e^{-ik_0 z_1}, \quad (18)$$

где $\mathbf{E}'(1)$ — отраженная волна. Выражение под знаком Δ отлично от нуля в области порядка L , где L — характеристическая толщина переходного слоя, так что второй член формулы (18) имеет порядок $(k_0 L) \mathbf{E}$; для области видимого света параметр $k_0 L$ мал. Первый же член дает френелевскую отраженную волну (см. формулу (33)).

Исследуем далее уравнение (9) при $z_1 > 0$ (в среде). Рассмотрим интеграл с $g(1, 2)$

$$\begin{aligned} \alpha \int d^2\rho^{-1}(1) g(1, 2) A_{12} \overline{\mathbf{E}}(2) &= \alpha \rho^{-1} e^{ikz_1} \int d\mathbf{r}_2 g_0(r_{21}) e^{ik(z_2 - z_1)} \nabla_1 \times \nabla_1 \times [r_{21}^{-1} e^{ik_0 r_{21}} \mathbf{E}] + \\ &+ \alpha \int d^2\Delta[\rho^{-1}(1) g(2, 1) A_{12} \overline{\mathbf{E}}(2)], \end{aligned} \quad (19)$$

где $g_0(r_{21}) = g(1, 2)$ в однородной области. Функция $g_0(r)$ быстро убывает с ростом r (радиус корреляции тоже порядка L); поэтому $\exp(ikz_{21})$ и $\exp(ik_0 z_{21})$ можно разложить в ряд. С точностью до $(k_0 L)^2$ получим

$$\begin{aligned} \alpha \rho^{-1} \exp(ikz_1) \int d\mathbf{r}_2 g_0(r_{21}) \exp(ikz_{21}) \nabla \times \nabla \times [r_{21}^{-1} \exp(ik_0 r_{21})] \mathbf{E} &= \\ = \alpha \rho \mathbf{E} \exp(ikz_1) \left[-\frac{8\pi}{3} + k_0^2 \int dr r^{-1} \rho^{-2} g(r) \left(\frac{2}{3} + \frac{n^2}{15} \right) \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Интегральный член имеет порядок $(k_0 L)^2$ и мал по сравнению с первым. В критической точке порядок повышается до $k_0 \rho^{-1/3}$ [6],² но все еще мал. При вычислении (20) использовались тождества

$$A \times B \times C = B(A, C) - (A, B)C, \quad (21)$$

$$\nabla^2 r^{-1} = -4\pi\delta(r), \quad (22)$$

свойство $g_0(0) = -\rho^2$, а также изотропность функции $g_0(r)$, в силу чего имеет место, например, такое соотношение

$$\int dr g_0(r) \nabla(\nabla r^{-1}, E) = 3^{-1} E \int dr g_0(r) \nabla^2 r^{-1}. \quad (23)$$

Выполняя интегрирование по z_2 в формуле (15) при $z_1 > 0$, получим, с учетом формул (16), (17), (19), (20),

$$\begin{aligned} E(z_1) \exp[ik(z_2)z_1] &= E_0 \exp(ik_0 z_1) - 2\pi\alpha\rho \exp(ik_0 z_1) \times \\ &\times \left\{ (n-1)^{-1} E - ik_0 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \Delta \left[\frac{\rho(z_2)}{\rho} \overline{E(r_2)} \right] e^{ik_0 |z_1 - z_2| - ik_0 z_1} \right\} + \frac{4\pi\alpha\rho}{n^2 - 1} E e^{ikz_1} + \\ &+ 4\pi\alpha\rho(z_1) E(z_1) e^{ik(z_1)z_1} + \alpha\rho E e^{ikz_1} \left[-\frac{8\pi}{3} + k_0^2 \int dr r^{-1} \rho^{-2} g(r) \left(\frac{2}{3} + \frac{n^2}{15} \right) \right] + \\ &+ a \int d2\Delta[\rho^{-1}(1)g(1,2)A_{12}E(2)] + \dots \end{aligned} \quad (24)$$

Исследуем уравнение (24) в области очень больших z_1 , где все величины можно заменить их значениями для однородной области (в частности, исчезает последний выписанный член формулы (24)). В уравнении (24) при $z_1 \rightarrow \infty$ остается пространственная зависимость либо вида $\exp(ik_0 z_1)$, либо $\exp(ikz_1)$. Приравнявая члены при $\exp(ik_0 z_1)$, получим обобщение теоремы погашения [1-4]

$$E_0 - 2\pi\alpha\rho \left\{ (n-1)^{-1} E - ik_0 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 \Delta[\rho^{-1}\rho(z_2)\overline{E(r_2)}] \exp(ik_0 |z_2 - z_1| - ik_0 z_1) \right\} = 0, \quad (25)$$

а члены при $\exp(ikz_1)$ дают формулу Лоренц—Лорентца с учетом корреляций

$$1 = \frac{4\pi\alpha\rho}{3} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} + \frac{4\pi\alpha\rho}{3} \left(2 + \frac{n^2}{5} \right) k_0^2 \int_0^{\infty} r dr \rho^{-2} g_0(r) + \dots \quad (26)$$

Поправка к теореме погашения, которая затем войдет в формулу Френеля (33), имеет порядок $ik_0 L$; поправка к формуле Лоренц—Лорентца — $(k_0 L)^2 \alpha\rho$. Можно убедиться, что все невыписанные члены (порядка α^2 и выше в формуле (9)) имеют в однородной области зависимость $\exp(ikz)$ и дают, следовательно, вклад в формулу (26). Так,

$$\begin{aligned} a^2 \int d2\rho(2|1)A_{12}A_{21}E(1) &= a^2 \exp(ikz_1) \int d2\rho^{-1}\rho(1,2)A_{12}A_{21}E = \\ &= a^2 E \exp(ikz_1) \text{const.} \end{aligned} \quad (27)$$

Интеграл (27) не исчезает и в случае, когда корреляций нет и $\rho(1,2) = \rho^2$; при этом необходимо введение в рассмотрение сферы около r_1 , иначе интеграл расходится (в действительности его сходимости обеспечена условием $\rho(1,2) = 0$ при $r_{12} = 0$). Интеграл имеет размерность $\rho \tilde{L}^{-3}$, где \tilde{L} определяется величинами либо k_0^{-1} , либо L , либо другим параметром длины

² Рассмотрение в рамках теории подбоя [9] дает $(k_0 \rho^{-1/3})^{1+\gamma}$.

типа радиуса отталкивательного ядра. В последнем случае величина поправки от интеграла может быть не малой, но для его вычисления необходимо знание $\rho(1, 2)$.

Рассмотрим также

$$\alpha^2 \int d^2d^3 [\rho(2, 3|1) - \rho(2|1)\rho(3|2)] A_{12} A_{23} E(3). \quad (28)$$

В однородной области $\rho(2, 3|1) - \rho(2|1)\rho(3|2) = \rho^{-2}[\rho g(1, 2, 3) + \rho^2 g(1, 3) - g(1, 2)g(2, 3)]$, поэтому r_3 близко к r_1 ; с точностью до членов $(k_0 L)^2$ под интегралом можно написать

$$E(3) = E \exp(ikr_3) \approx E \exp(ikr_1) [1 + ikr_{31} - 2^{-1}(kr_{31})^2]. \quad (29)$$

Отбрасывая члены порядка $k_0 L$ (и выше), выражение (28) можно привести к виду

$$\alpha^2 \rho^{-2} E \exp(ikr_1) \int d^2d^3 [\rho g(1, 2, 3) + \rho^2 g(1, 3) - g(1, 2)g(2, 3)] \times \\ \times [-r_{12}^{-3} r_{23}^{-3} + 3(r_{12} r_{23})^2 r_{12}^{-5} r_{23}^{-5}]. \quad (30)$$

Формулы (27) и (30) дают поправки порядка $\alpha^2 \rho \tilde{L}^{-3}$, $\alpha^2 \rho^2$ соответственно к формуле Лоренц—Лорентца.

Для нахождения амплитуды E по формуле (25) и, следовательно, преломленной волны $E'' = 4\pi(n^2 - 1)^{-1} \alpha \rho E$ и E' — отраженной (формула (18)) необходимо решить уравнение (24) при конечных z_1 (в переходном слое). В общем случае это не удается сделать; для решения необходимо по крайней мере конкретный вид функций распределения. В случае приближения самосогласованного поля

$$\rho(1, \dots, n) = \rho(z_1) \dots \rho(z_n) \quad (31)$$

уравнение (24) упрощается. Прodelывая необходимые выкладки, можно получить [8]

$$E(z) \exp[ik(z)z] = [1 - 4\pi\alpha\rho(z)]^{-1} (1 - 4\pi\alpha\rho) E \exp(ikz) + O(k_0^2 z^2). \quad (32)$$

С учетом формул (32), (25), (18) можно выразить E и E' через E_0 и, таким образом, найти коэффициенты преломления и отражения. Так, нетрудно получить с точностью до членов порядка $(k_0 L)^2$ коэффициент отражения R

$$R \equiv |E'/E_0|^2 = R_F [1 + 4nk_0^2(2f_1 + f_0^2)], \quad (33)$$

где $R_F = (n-1)^2(n+1)^{-2}$ — коэффициент отражения Френеля,

$$f_n = \int_{-\infty}^{\infty} dz z^n [\rho(z) \rho^{-1} (1 - 4\pi\alpha\rho(z))^{-1} (1 - 4\pi\alpha\rho) - \theta(z)], \quad n=0, 1. \quad (34)$$

Таким образом, учет корреляций приводит к поправкам (26), (30) порядка $\alpha\rho(k_0 L)^2$, $\alpha^2 \rho^2$ (и выше) к формуле Лоренц—Лорентца; учет неоднородности переходного слоя — к поправкам порядка $(k_0 L)^2$ к формулам Френеля (18), (25), (33).

В критической точке L (радиус корреляции) неограниченно возрастает, но, как можно показать [6], поправки к формуле Лоренц—Лорентца остаются малыми.

Кроме того, имеются флуктуационные поправки, порядок которых установить труднее (формула (27) дает $\alpha^2 \rho \tilde{L}^{-3}$).

В заключение оценим порядок поправок к формулам Френеля при приближении к критической точке. Согласно теории подобия, можно написать

$$\Delta[\rho(z)\rho^{-1}] = \varepsilon^\beta \varphi(\xi z), \quad (35)$$

где $\varepsilon = |T - T_c|/T_c$, ξ — обратный радиус корреляции $\xi \approx \rho^{1/\varepsilon} \varepsilon^{(3+1)/3} \approx \rho^{1/\varepsilon} \varepsilon^{2/3}$, $\beta \approx 1/3$ и $\delta \approx 5$ — критические индексы. Очевидно, что интеграл формулы (18) имеет, с учетом (35), вид

$$ik_0 E \int dz_2 \varepsilon^{\beta \bar{\varphi}}(\xi z) \exp [iz(k_0 + k)] \quad (36)$$

(так же и в формуле (25)). Из соображений размерности

$$\int dz_2 \bar{\varphi}(\xi z) e^{izk_0(n+1)} \sim \begin{cases} \xi^{-1} \approx \rho^{-1/3} \varepsilon^{-2/3}, & k_0 \ll \xi, \\ ik_0(n+1), & k_0 \gg \xi. \end{cases} \quad (37)$$

Следовательно, поправка к френелевской амплитуде отраженной волны при $k_0 \ll \xi$ ($k_0 \rho^{-1/3} \ll \varepsilon^{2/3}$) имеет порядок $ik_0 \varepsilon^{\beta} \xi^{-1} \sim ik_0 \rho^{-1/3} \varepsilon^{-1/3}$, и к коэффициенту отражения $(k_0 \rho^{-1/3})^2 \varepsilon^{-2/3}$. При $k_0 \approx 10^5$ см⁻¹, $\rho^{-1/3} \approx 10^{-8}$ см $k_0 \rho^{-1/3} \approx 10^{-3}$, так что $k_0 \ll \xi$ равносильно $\varepsilon \gg 10^{-9/2}$, или $|T - T_0| \gg 10^{-2}$. В случае же $k_0 \gg \xi$ поправка становится порядка ε^{β} , но по приведенным выше оценкам область $k_0 \gg \xi$ вряд ли экспериментально достижима в опытах по отражению.

Автор благодарит А. И. Русанова за внимание к работе. Автор также признателен Ф. М. Күни, сделавшему ряд ценных замечаний.

Литература

- [1] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. Изд. «Наука», М., 1970.
- [2] P. Ewald. Ann. Phys., 49, 117, 1916.
- [3] C. W. Oseen. Phys. Zeit., 16, 404, 1915.
- [4] R. Lundblad. Univ. Arsskiift, Uppsala, 1920.
- [5] J. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 4, 592, 1936.
- [6] S. Larsen, R. Mountain, R. Zwanzig. J. Chem. Phys., 42, 2187, 1965.
- [7] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Физматгиз, М., 1959.
- [8] В. Л. Кузьмин, В. И. Пшеницын, А. И. Русанов. Сб. «Физика жидкого состояния», вып. 1. Изд. «Наукова думка», Киев, 1973.
- [9] L. P. Kadanoff et al. Rev. Mod. Phys., 39, 395, 1967.

Поступило в Редакцию 8 октября 1973 г.