

УДК 541.12.011+537.226+53.082.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, А. А. КОРНЫШЕВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПО ДАННЫМ РАССЕЯНИЯ ПОЗИТРОНИЯ В ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 5 VII 1971)

Экспериментальное исследование комплексной диэлектрической проницаемости конденсированных полярных сред в настоящее время проводится методом диэлектрической релаксации ⁽¹⁾, что позволяет определить ее частотную зависимость в длинноволновом пределе $\lim_{k \rightarrow 0} \varepsilon(k, \omega)$. Ниже

будет показано, что пространственно-временную дисперсию $\varepsilon_{\alpha\beta}(k, \omega)$ можно определить по данным рассеяния позитрония в полярной среде. Для этого рассмотрим задачу о рассеянии нерелятивистского позитрония в однородной изотропной немагнитной среде. Предполагая, что длина волны позитрония значительно больше среднего расстояния между частицами среды d , для описания последней используем континуальную модель.

Дифференциальное сечение рассеяния позитрония, рассчитанное на единицу объема среды, в борновском приближении запишем в виде:

$$d\Sigma_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{i'i} = \frac{2m}{p} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu\nu'} \exp\left\{\frac{1}{T}(F - \mathcal{E}_\nu)\right\} \left| V_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{\nu'\nu} \right|^2 \delta(\hbar\omega + \hbar\omega_{i'i} + \mathcal{E}_{\nu'} - \mathcal{E}_\nu) \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (1)$$

где $\mathcal{E}_\nu$ и $\mathcal{E}_{\nu'}$ — начальное и конечное значения энергии среды; F — свободная энергия среды; m — масса электрона; $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ — импульсы центра инерции позитрония до и после рассеяния; $\hbar\omega_{i'i} = \varepsilon_{i'} - \varepsilon_i$ — изменение энергии внутреннего состояния, $\hbar\omega = \frac{1}{4m}(p'^2 - p^2)$ — изменение кинетиче-

ской энергии позитрония; $V_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{\nu'\nu}$ — матричный элемент от оператора взаимодействия позитрония со средой. Воспользовавшись интегральным представлением δ -функции, формулу (1) можно преобразовать к виду:

$$\frac{d^2\Sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{4m^2}{\hbar(2\pi\hbar)^3} \frac{p'}{p} K_{i'i}^p(\mathbf{q}, \omega + \omega_{i'i}). \quad (2)$$

Здесь Ω — телесный угол для направления $\mathbf{p}'$, а величина

$$K_{i'i}^p(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \text{Sp} \left\{ \exp\left\{-\frac{1}{T}(F - \hat{\mathcal{H}}_m)\right\} [\hat{V}_{\mathbf{p}}^+(\mathbf{q}, 0)]_{ii'} [\hat{V}_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}, \tau)]_{i'i} \right\}, \quad (3)$$

где шпур берется по индексу ν ; $\hat{\mathcal{H}}_m$ — гамильтониан среды; $\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}$;

$$\hat{V}_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{1}{V_v} \int d\mathbf{r} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\hat{\mathcal{H}}_m\tau - \mathbf{p}'\mathbf{r})\right\} V(\mathbf{r}) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(\hat{\mathcal{H}}_m\tau - \mathbf{p}\mathbf{r})\right\} \quad (4)$$

($\mathbf{r}$ — координата центра инерции позитрония).

Для определения вида оператора взаимодействия позитрония со средой воспользуемся выражением для гамильтониана свободного электрона во внешнем электромагнитном поле ⁽²⁾. В рассматриваемом нами нереляти-

виптском приближении с точностью до членов $\sim 1/c^2$ гамильтониан имеет вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \left(1 - \frac{\hat{p}^2}{4m^2c^2} \right) + e\hat{\Phi} + \frac{e}{2mc} (\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{p}}) - \hat{\boldsymbol{\mu}}\hat{\mathbf{H}} - \frac{1}{2mc} \hat{\boldsymbol{\mu}} [\hat{\mathbf{E}}_{\parallel}, \hat{\mathbf{p}}] - \frac{\mu_0\hbar}{4mc} \operatorname{div} \hat{\mathbf{E}}, \quad (5)$$

где $\hat{\Phi}$ и $\hat{\mathbf{A}}$ — скалярный и векторный потенциалы флуктуационного электромагнитного поля $\hat{\mathbf{E}}$ и $\hat{\mathbf{H}}$ среды (индексами $\parallel$ и $\perp$ ниже будут обозначаться продольные и поперечные компоненты векторов); μ_0 — магнетон Бора, $\boldsymbol{\mu} = \mu_0\boldsymbol{\sigma}$. (В (5) мы учли, что в немагнитной среде $H \sim A \sim \sim (1/c)E$). Вводя координату и импульс относительно движения $\mathbf{R}$ и $\mathbf{P}$ и учитывая, что в связанном состоянии для электрона и позитрона $\boldsymbol{\mu}_{\pm} = \mu_0(\boldsymbol{\sigma}_{\pm} + \mathbf{I})$, для оператора взаимодействия позитрония со средой получим

$$V(\mathbf{r}) = |e| \left\{ \hat{\Phi} \left(\mathbf{r} + \frac{1}{2} \mathbf{R} \right) - \hat{\Phi} \left(\mathbf{r} - \frac{1}{2} \mathbf{R} \right) \right\} - \frac{|e|}{2mc} \left\{ (\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{P}}) \hat{\mathbf{A}} \left(\mathbf{r} + \frac{1}{2} \mathbf{R} \right) - (\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{P}}) \hat{\mathbf{A}} \left(\mathbf{r} - \frac{1}{2} \mathbf{R} \right) + \hat{\mathbf{A}} \left(\mathbf{r} + \frac{1}{2} \mathbf{R} \right) (\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{P}}) - \hat{\mathbf{A}} \left(\mathbf{r} - \frac{1}{2} \mathbf{R} \right) (\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{P}}) \right\} - \frac{|\mu_0| \hbar}{4mc} \{ \operatorname{div} \hat{\mathbf{E}}|_{\mathbf{r}+\frac{1}{2}\mathbf{R}} - \operatorname{div} \hat{\mathbf{E}}|_{\mathbf{r}-\frac{1}{2}\mathbf{R}} \} + \frac{|\mu_0|}{2mc} \{ (\hat{\boldsymbol{\sigma}}_+ + \mathbf{I}) [\hat{\mathbf{E}}_{\parallel} \left(\mathbf{r} + \frac{1}{2} \mathbf{R} \right), \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{P}}] - (\hat{\boldsymbol{\sigma}}_- + \mathbf{I}) [\hat{\mathbf{E}}_{\parallel} \left(\mathbf{r} - \frac{1}{2} \mathbf{R} \right), \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{P}}] \} + |\mu_0| \{ (\hat{\boldsymbol{\sigma}}_+ + \mathbf{I}) \hat{\mathbf{H}} \left(\mathbf{r} + \frac{1}{2} \mathbf{R} \right) - (\hat{\boldsymbol{\sigma}}_- + \mathbf{I}) \hat{\mathbf{H}} \left(\mathbf{r} - \frac{1}{2} \mathbf{R} \right) \}. \quad (6)$$

Опуская громоздкие выкладки, приведем выражения для отличных от нуля матричных элементов рассеяния с изменением спинного состояния позитрония при $n = n' = 1$:

$$[\hat{V}_p(\mathbf{q}, \tau)]_{\substack{n'=n=1 \\ s'=1, s=0 \\ s_z=s_z=0}}^{\substack{n'=n=1 \\ s'=0, s=1 \\ s_z=s_z=0}} = [V_p(\mathbf{q}, \tau)]_{\substack{n'=n=1 \\ s'=0, s=1 \\ s_z=s_z=0}}^{\substack{n'=n=1 \\ s'=1, s=0 \\ s_z=s_z=0}} = -2\mu_0 \left\{ (\hat{\boldsymbol{\xi}}\hat{\mathbf{e}}_q) \hat{H}(\mathbf{q}, \tau) + (\hat{\boldsymbol{\xi}}\mathbf{v}) \frac{p'p \sin \theta}{2\hbar mcq} \hat{E}_{\parallel}(\mathbf{q}, \tau) \right\}, \quad (7)$$

где $\hat{\boldsymbol{\xi}}$ — вектор поляризации магнитного момента позитрония, $\mathbf{v} = \frac{[\mathbf{p}', \mathbf{p}]}{p'p} \frac{1}{\sin \theta}$, θ — угол рассеяния, $\mathbf{e}_q \perp \mathbf{q}$, $|\mathbf{e}|_q^2 = 1$. (При вычислении отличных от нуля матричных элементов было использовано условие $qr_B < < qd \ll 1$, где r_B — боровский радиус.) Тогда для рассматриваемого нами канала рассеяния неполяризованного пучка двойные дифференциальные сечения имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Sigma_{n'=n=1}^{s \rightarrow l}}{d\omega d\Omega} &\equiv \frac{d^2 \Sigma}{d\omega d\Omega} \bigg|_{\substack{n'=n=1 \\ s'=1, s=0 \\ s_z=s_z=0}} = \\ &= \frac{8}{3} \frac{\alpha}{\pi^2} \frac{1}{c} \frac{p'}{p} \frac{(\omega + \Delta\omega)^2}{q^2 c^2} \left[\exp \left\{ \frac{\hbar}{T} (\omega + \Delta\omega) \right\} - 1 \right]^{-1} \times \\ &\times \left\{ \frac{\operatorname{Im} \varepsilon^{\perp}(\mathbf{q}, \omega + \Delta\omega)}{|\varepsilon^{\perp}(\mathbf{q}, \omega + \Delta\omega)|^2} + \frac{p'^2 p \sin^2 \theta}{4\hbar^2 m^2 (\omega + \Delta\omega)^2} \frac{\operatorname{Im} \varepsilon^{\parallel}(\mathbf{q}, \omega + \Delta\omega)}{|\varepsilon^{\parallel}(\mathbf{q}, \omega + \Delta\omega)|^2} \right\}, \quad (8) \\ \frac{d^2 \Sigma_{n'=n=1}^{t \rightarrow s}}{d\omega d\Omega} &\equiv \frac{d^2 \Sigma}{d\omega d\Omega} \bigg|_{\substack{n'=n=1 \\ s'=0, s=1 \\ s_z=s_z=0}} = \\ &= \frac{8}{3} \frac{\alpha}{\pi^2} \frac{1}{c} \frac{p'}{p} \frac{(\omega - \Delta\omega)^2}{q^2 c^2} \left[\exp \left\{ \frac{\hbar}{T} (\omega - \Delta\omega) \right\} - 1 \right]^{-1} \times \\ &\times \left\{ \frac{\operatorname{Im} \varepsilon^{\perp}(\mathbf{q}, \omega - \Delta\omega)}{|\varepsilon^{\perp}(\mathbf{q}, \omega - \Delta\omega)|^2} + \frac{p'^2 p^2 \sin^2 \theta}{4\hbar^2 m^2 (\omega - \Delta\omega)^2} \frac{\operatorname{Im} \varepsilon^{\parallel}(\mathbf{q}, \omega - \Delta\omega)}{|\varepsilon^{\parallel}(\mathbf{q}, \omega - \Delta\omega)|^2} \right\}, \end{aligned}$$

где $\Delta\omega = \omega(n' = 1, s' = 1, s_z' = 0; n = 1, s = 0, s_z = 0) = \frac{7}{12} \alpha^2 m \frac{c^4}{\hbar} = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$. При выводе этих соотношений мы учли, что в рамках линейной теории в однородной изотропной среде продольные и поперечные компоненты поля не коррелируют между собой; произвели усреднение по направлениям векторов

$$\hat{e}_q \left(\overline{e_q^\alpha e_q^\beta} = \frac{1}{2} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \right) \right) \text{ и } \hat{\xi} \left(\xi_\alpha \xi_\beta = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right);$$

в согласии с флуктуационно-диссипационной теоремой ⁽³⁾, выразили корреляторы поля через диэлектрическую проницаемость с учетом $\omega \leq \leq pq/m \leq cq$.

Перейдем к обсуждению возможности использования формул (8) для определения комплексной диэлектрической проницаемости из данных по рассеянию позитрония в полярной среде. Поскольку на опыте практически трудно различать рассеянные атомы с $n' = 1$ и $n' > 1$, следует проанализировать вклад переходов $n = 1, n' > 1$ в сечение рассеяния. Нетрудно убедиться непосредственным расчетом, что сечение рассеяния с изменением главного квантового числа n будет пропорционально $\text{Im} \epsilon(q, \omega \pm \Delta\omega + \omega_{n'n})$, где $\hbar\omega_{n'n} = \epsilon_{n'} - \epsilon_n$. В частности, для $n = 1$ и $n' = 2$, $\omega_{21} = 3,3 \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$. В то же время интересующий нас интервал частот ограничен сверху соотношением $\omega \leq pq/m \sim \hbar^2 q/m \leq 10^{15} \text{ сек}^{-1}$, т. е. $\omega \leq \omega_{21}$. Поскольку поглощение в области низких частот в большинстве полярных сред значительно больше, чем в области высоких частот, т. е. $\text{Im} \epsilon(\omega) \gg \text{Im} \epsilon(\omega_{21})$, ясно, что вклад в сечение рассеяния от переходов на возбужденные уровни $n' > 1$ будет весьма мал. Кроме того, следует учесть, что величина $\text{Im} \epsilon(\omega_{21})$ практически может быть отлична от нуля лишь в том случае, если существует случайный резонанс между частотами перехода ω_{21} в атоме позитрония и какими-либо уровнями электронов в молекулах среды. Указанные выше соображения, естественно, относятся как к случаю рассеяния с изменением спинового состояния, так и к случаю рассеяния без изменения спинового состояния. Однако в последнем случае уменьшение множителя $\text{Im} \epsilon$ при переходе к уровням с $n' > 1$ может быть скомпенсировано тем, что матричные элементы от первого члена в (6), тождественно равные нулю для переходов с изменением спинового состояния, будут давать большой отличный от нуля вклад в сечение (физически они соответствуют взаимодействию дипольного момента позитрония при $n' > 1$ с полярной средой). По этой причине, учитывая, что

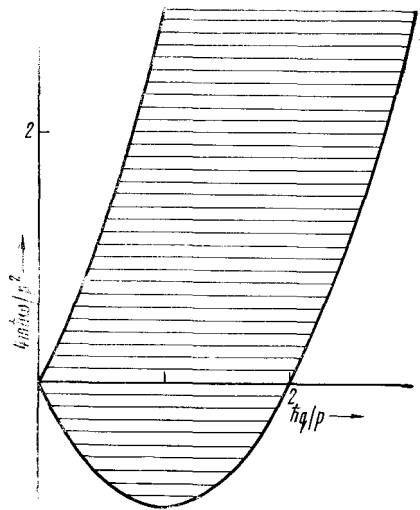


Рис. 1. Заштрихованная площадь — область возможных значений ω и q (в безразмерных координатах) в опытах по рассеянию частицы с массой $2m$

ниже мы приведем выражения для диэлектрической проницаемости через сечения рассеяния с изменением спинового состояния. Решая систему урав-

$$\frac{d^2 \Sigma^{s \rightarrow t}}{d\omega d\Omega} \simeq \frac{d^2 \Sigma_{n'=n=1}^{s \rightarrow t}}{d\omega d\Omega}, \quad \frac{d^2 \Sigma^{t \rightarrow s}}{d\omega d\Omega} \simeq \frac{d^2 \Sigma_{n'=n=1}^{t \rightarrow s}}{d\omega d\Omega},$$

ниже мы приведем выражения для диэлектрической проницаемости через сечения рассеяния с изменением спинового состояния. Решая систему урав-

нений (8) и вводя обозначения

$$F^{\parallel}(q, \omega) \equiv \frac{c}{\sin^2 \theta} \frac{m^2 (\hbar \omega)^2}{p_-'^2 p_-^2 - p_+'^2 p_+^2} \left\{ \frac{p_-'}{p_-} \frac{d^2 \Sigma^{s \rightarrow t}}{d\omega d\Omega}(q, \theta, \omega - \Delta\omega) - \right. \\ \left. - \frac{p_+}{p_+'} \frac{d^2 \Sigma^{t \rightarrow s}}{d\omega d\Omega}(q, \theta, \omega + \Delta\omega) \right\}; \\ F^{\perp}(q, \omega) \equiv \frac{c}{4} \frac{1}{p_-'^2 p_-^2 - p_+'^2 p_+^2} \left\{ \frac{p_+'^2 p_+^2 p_-}{p_-'} \frac{d^2 \Sigma^{s \rightarrow t}}{d\omega d\Omega}(q, \theta, \omega - \Delta\omega) - \right. \\ \left. - \frac{p_-'^2 p_-^2 p_+}{p_+'} \frac{d^2 \Sigma^{t \rightarrow s}}{d\omega d\Omega}(q, \theta, \omega + \Delta\omega) \right\}, \quad (9)$$

где величины p_+ , p_+' и p_- , p_-' определяются из уравнений

$$(p_{\pm}')^2 - (p_{\pm})^2 = 4m(\omega \pm \Delta\omega), \quad (p_{\pm}')^2 - (p_{\pm})^2 - 2p_{\pm}' p_{\pm} \cos \theta = \hbar^2 q^2, \quad (10)$$

в результате получим

$$\frac{\text{Im } \varepsilon^{\parallel, \perp}(q, \omega)}{|\varepsilon^{\parallel, \perp}(q, \omega)|^2} = \frac{3}{2} \frac{\pi^2}{\alpha} (e^{\hbar\omega/T} - 1) \frac{q^2 c^2}{\omega^2} F^{\parallel, \perp}(q, \omega). \quad (11)$$

Варьируя на опыте p и θ , формулы (11) и (9) позволяют измерить $\frac{\text{Im } \varepsilon^{\parallel}(q, \omega)}{|\varepsilon^{\parallel}(q, \omega)|^2}$ и $\frac{\text{Im } \varepsilon^{\perp}(q, \omega)}{|\varepsilon^{\perp}(q, \omega)|^2}$ в широком интервале значений ω и q . Из определений ω и q следуют неравенства

$$\frac{\hbar(q - v/\hbar)^2}{4m} - \frac{p^2}{4m\hbar} \leq \omega \leq \frac{\hbar(q + p/\hbar)^2}{4m} - \frac{p^2}{4m\hbar},$$

ограничивающие интервал возможных значений ω для рассеяния с изменением импульса $\hbar q$ при заданном p . Кроме того, критерий допустимости континуального приближения требует, чтобы: $q \ll 1/d$. Таким образом, $\text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(q, \omega)$ на частотах $\omega \sim 10^{14}$ сек $^{-1}$ можно изучать для $q \sim p/\hbar \sim \sim 10^7$ см $^{-1}$. По этой причине восстановить $\varepsilon_{\alpha\beta}(q, \omega)$ (в той же области частот) по данным $\text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(q, \omega)$ с помощью соотношений Крамерса — Кронига удается, если частоты $\omega > 10^{14}$ сек $^{-1}$ соответствуют зоне прозрачности, для $q \gtrsim 10^7$ см $^{-1}$. Очевидно, что такие результаты и представляют наибольший интерес, так как при $q \leq 10^6$ см $^{-1}$ функция $\varepsilon(q, \omega)$ выходит на длинноволновый предел.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Фрелих, Теория диэлектриков, ИЛ, 1960. ² В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, Релятивистская квантовая теория, ч. 1, «Наука», 1968. ³ Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, «Наука», 1971.