

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

535.56

НОВЫЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКОСТИ

Н. В. Баранова, Ю. В. Богданов, Б. Я. Зельдович

Разложение тензора диэлектрической проницаемости. Оценки констант новых эффектов. Оценка констант известных оптических эффектов.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы чувствительность различных оптических схем, измеряющих те или иные параметры светового пучка (фазу, поляризацию и т. п.), резко повысилась. Это было достигнуто благодаря применению совершенных электронных схем выделения сигнала на фоне шумов, с одной стороны, и благодаря использованию источников света с чрезвычайно высокой яркостью — лазеров, с другой стороны. В этой связи в настоящей работе мы обсуждаем некоторые тонкие эффекты, состоящие в изменении оптических свойств прозрачных изотропных жидкостей под действием внешних статических (или квазистатических) электрических и магнитных полей. Поясним эти эффекты на следующем примере.

Хорошо известный оптический эффект Фарадея состоит во вращении плоскости поляризации света при распространении в среде, причем скорость этого вращения пропорциональна амплитуде приложенного извне магнитного поля H . Мы хотим дать ответ на вопрос, почему такой же эффект обычно запрещен в случае приложенного извне электрического поля E и как можно снять соответствующие правила запрета.

Во-первых, магнитное поле H — аксиальный вектор (псевдовектор), т. е. его компоненты не меняют знак при пространственной инверсии. Иными словами, для определения H нужно использовать определенную (например, правую) систему координат. То же относится и к условной «угловой скорости» поворота плоскости поляризации ϕ . Поэтому линейная связь между ними, $\phi = aH$, не нарушает симметрии между правым и левым; соответствующая константа a есть скаляр; она, вообще говоря, отлична от нуля для произвольной жидкости или твердого тела. Электрическое поле E — полярный (истинный) вектор, его компоненты определяются безотносительно к правой или левой руке. Поэтому любая линейная связь типа $\phi = bE$, которую мы хотим получить, нарушает симметрию между правым и левым; такой псевдоскаляр b должен быть равен нулю в большинстве изотропных жидкостей. Если, однако, жидкость содержит стереоизомерные молекулы в неравных концентрациях (например, раствор «правого» сахара), то это правило запрета «не работает», поскольку сама жидкость не инвариантна относительно пространственной инверсии.

Во-вторых, как магнитное поле \mathbf{H} , так и «угловая скорость» ϕ , оба меняют знак при обращении времени $t \rightarrow -t$. Поэтому линейная связь между ними $\phi = a\mathbf{H}$ не противоречит симметрии процессов относительно обращения времени. Электрическое же поле \mathbf{E} не меняет знак при обращении времени, и соотношение $\phi = b\mathbf{E}$ нарушало бы симметрию процессов относительно $t \rightarrow -t$. На другом языке это же утверждение можно сформулировать так. Как будет видно ниже из феноменологической записи тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{ik} , электрический аналог эффекта Фарадея противоречит хорошо известному принципу симметрии кинетических коэффициентов¹ (см. также²).

Однако при наложении электрического поля на жидкость в ней могут возникать необратимые процессы (например, протекание электрического тока проводимости); этим можно снять запрет по $t \rightarrow -t$. Иначе говоря, при протекании тока по жидкости ее состояние, хотя бы и стационарное, является явно несимметричным относительно обращения времени, а для таких состояний термодинамической системы принцип симметрии кинетических коэффициентов не может быть доказан и, вообще говоря, не имеет места.

Таким образом, электрический аналог эффекта Фарадея в жидкости возможен, лишь если жидкость право-лево-несимметрична и электропроводна. Ниже будет рассмотрен еще ряд электрооптических и магнитооптических эффектов в жидкости, представляющих нам новыми. В гл. 2 дана классификация возможных эффектов на основе разложения тензора диэлектрической проницаемости. В гл. 3 мы обсуждаем механизмы новых эффектов и приводим оценки соответствующих констант. Мы обсуждаем также возможности экспериментальной регистрации новых эффектов.

Для полноты изложения в Приложении приведены сведения о механизмах известных оптических эффектов.

РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕНЗОРА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Последовательное феноменологическое описание эффектов пространственной дисперсии, магнито- и электрооптических и тому подобных эффектов содержится в книгах^{3, 4}. Эти эффекты рассматриваются на основе разложения тензора диэлектрической проницаемости среды $\epsilon_{ik}(\omega)$ по степеням векторов и тензоров, характеризующих как саму световую волну (волновой вектор \mathbf{k} в пространственно-временной зависимости $\exp(-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r})$), так и результаты внешних воздействий на среду (электрическое и магнитное поле \mathbf{E} и \mathbf{H} , градиенты скоростей $\partial v_i / \partial x_k$ и т. п.). Существенно, что в изотропной жидкости тензор $\epsilon_{ik}(\omega)$ может выражаться через другие тензоры и векторы с использованием лишь инвариантных тензоров: кронекеровского единичного тензора δ_{ik} и единичного антисимметричного псевдотензора ϵ_{ikl} .

Предположим, что на рассматриваемой частоте световой волны ω среда является прозрачной и остается таковой при включении внешних полей. Тогда тензор $\epsilon_{ik}(\omega)$ должен быть эрмитовым, $\epsilon_{ik}(\omega) = \epsilon_{ki}^*(\omega)$.

В таблице приведено разложение эрмитова тензора ϵ_{ik} по степеням трех векторов \mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{k} вплоть до квадратичных слагаемых включительно. Все константы ϵ_0 , $a_1 \div a_{18}$ вещественны (для статических внешних полей \mathbf{E} и \mathbf{H}). Некоторые слагаемые $\sim \mathbf{k}$ не дают наблюдаемых эффектов для поперечных электромагнитных волн (в первом порядке по соответствующей константе). Это связано с тем, что длина волнового вектора $|\mathbf{k}|$ для поперечной световой волны является не свободно изменяемым параметром, а практически постоянной величиной: $|\mathbf{k}| = (\omega/c) \sqrt{\epsilon_0}$. По этой

причине для поперечных волн показатель преломления определяется суммой $\epsilon_0 + a_8 k^2$. Кроме того, константы a_9 , a_{14} , a_{15} , a_{17} и a_{18} в принципе не наблюдаются в поперечных волнах.

В отношении инверсии системы координат тензор ϵ_{ik} является истинным тензором, векторы \mathbf{k} и \mathbf{E} — истинными (полярными) векторами, вектор \mathbf{H} — псевдовектором (аксиальный вектором). По этому признаку

$\epsilon_{ik} (\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{k})$	P	T	Название эффекта	Порядок величины a_i , CGSE	Ожидаемая разность фаз, рад (условия см. в тексте)
$\epsilon_0 \delta_{ik}$	+	+	Преломление	2	
$ia_1 \epsilon_{ikl} E_l$	-	-	Новый	$4 \cdot 10^{-14}$	
$ia_2 \epsilon_{ikl} H_l$	+	+	Фарадея	10^{-10}	10^{-7}
$ia_3 \epsilon_{ikl} k_l$	-	+	Естественная оптическая активность	$3 \cdot 10^{-10}$	
$a_4 \delta_{ik} \mathbf{E}^2$	+	+	Электроэстрикция	$1,3 \cdot 10^{-11}$	
$a_5 \left(E_i E_k - \frac{1}{3} E^2 \delta_{ik} \right)$	+	+	Керра	$2 \cdot 10^{-9}$	
$a_6 \delta_{ik} \mathbf{H}^2$	+	+	Магнитострикция	10^{-18}	
$a_7 \left(H_i H_k - \frac{1}{3} \mathbf{H}^2 \delta_{ik} \right)$	+	+	Коттона — Мутона	10^{-16}	
$a_8 \delta_{ik} \mathbf{k}^2$	+	+	} Наблюдаема лиль сумма $\epsilon_0 + a_8 k^2$	10^{-15}	
$a_9 k_i k_k$	+	+			
$a_{10} \delta_{ik} (\mathbf{EH})$	-	-	Новый	$4 \cdot 10^{-22}$	10^{-12}
$a_{11} \left(E_i H_k + H_i E_k - \frac{2}{3} \delta_{ik} (\mathbf{EH}) \right)$	-	-	Новый	$4 \cdot 10^{-20}$	10^{-10}
$ia_{12} (E_i H_k - H_i E_k)$	-	+	Новый	10^{-14}	10^{-3}
$a_{13} \delta_{ik} (\mathbf{kE})$	+	-	Новый	10^{-17}	$5 \cdot 10^{-6}$
$a_{14} (E_i k_k + k_i E_k)$	+	-	Ненаблюдаем	—	
$ia_{15} (E_i k_k - k_i E_k)$	+	+	»	—	
$a_{16} \delta_{ik} (\mathbf{kH})$	-	+	Новый	10^{-18}	10^{-2}
$a_{17} (H_i k_k + k_i H_k)$	-	+	Ненаблюдаем	—	
$ia_{18} (H_i k_k - k_i H_k)$	-	-	»	0	

всем слагаемым $\epsilon_0 \div a_{18}$ из таблицы мы условно приписываем знак величины $P = \pm 1$. Символ $P = +1$ означает, что рассматриваемый эффект может быть отличен от нуля в произвольных жидкостях, и в том числе в жидкостях, допускающих пространственную инверсию (т. е., тем самым, преобразование правого в левое). Если же жидкость неинвариантна относительно инверсии, т. е. состоит преимущественно из, например, «правых» молекул, то эффект с $P = +1$ будет иметь в точности те же величину и знак для такой же среды из «левых» молекул. Напротив, эффект с $P = -1$ может быть отличен от нуля лишь для жидкостей, не допускающих инверсию. Константа эффекта с $P = -1$ просто меняет знак при переходе от «правой» среды к такой же «левой» среде.

Наличие несохраниющих четность (т. е. право-лево-несимметричных) слагаемых в гамильтониане слабого взаимодействия элементарных частиц должно в принципе приводить к такого же типа эффектам, как и право-левая несимметрия строения молекул, например, к оптической активности в газе или жидкости из изотропных атомов, см.⁵. В настоящее время поиски оптической активности, связанной с нейтральными токами в слабом взаимодействии элементарных частиц, интенсивно ведутся; см.⁶, обзоры⁷⁻⁹ и первые экспериментальные сообщения^{10, 11}. Однако ввиду чрезвычайно малой величины константы слабого взаимодействия уже сама оптическая активность такой природы (эффект $\sim a_3$ из приведенной таблицы) находится на грани возможности экспериментального обнаружения. По этой причине какие-либо более сложные (электро- и магнито-оптические) эффекты, связанные с нарушением четности в слабом взаимодействии, мы не рассматриваем.

Специально следует обсудить поведение рассматриваемых векторов и тензоров при обращении времени. В области прозрачности (по световому полю) операция $t \rightarrow -t$ соответствует, в силу зависимости $e^{-i\omega t}$, замене $\epsilon_{ik} \rightarrow \epsilon_{ik}^*$. Кроме того, $H \rightarrow -H$, $E \rightarrow E$ и $k \rightarrow -k$ при обращении времени. По этому признаку всем слагаемым из таблицы мы приписываем еще условный знак величины $T = \pm 1$. Именно, знак $T = +1$ мы приписываем эффектам, для которых соответствующие слагаемые при указанных выше заменах переходят сами в себя со знаком (+), а знак $T = -1$ — слагаемым, меняющим знак при таких заменах.

В силу условия эрмитовости тензора $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki}^*$ по индексам, относящимся к световому полю (отсутствие поглощения на световой частоте), операция комплексного сопряжения тензора ϵ_{ik} эквивалентна перестановке его индексов. Поэтому, как нетрудно убедиться, слагаемые с $T = +1$ из таблицы удовлетворяют принципу симметрии кинетических коэффициентов, а слагаемые с $T = -1$ — противоречат ему. Символ $T = +1$ означает, что эффект может протекать в условиях термодинамически обратимых процессов. Так, например, при наложении на жидкость электрического поля происходит затрата энергии на ориентацию молекул (слагаемое $\sim a_5$, эффект Керра, $P = T = +1$), но при снятии поля затраченная энергия отдается обратно в источник поля.

Напротив, символ $T = -1$ означает, что диссипативные, т. е. термодинамически необратимые, процессы принципиально необходимы для возникновения соответствующего эффекта. Эти необратимые процессы могут происходить в среде под действием приложенного электрического поля: например, токи проводимости соответствуют необратимому переходу электрической энергии в тепло. Отметим, кстати, что наличие в среде статического магнитного поля H и (или) световых фотонов в области прозрачности (вектор k) не может вызвать необратимых процессов. Отсюда, в частности, следует равенство нулю константы a_{18} (которую, впрочем, все равно нельзя было бы наблюдать с помощью поперечных волн).

Для того чтобы снять возможные вопросы и недоумения, связанные со сравнительно необычной ситуацией — нарушением принципа симметрии кинетических коэффициентов *), поясним все это следующими рассуждениями на примере электрического аналога эффекта Фарадея. Обозначим напряженность светового поля через $E(\omega_1)$, а напряженность квазистатического поля через $E(\omega_2)$. Здесь мы явно ввели некоторую

) Мы не встречали в литературе прямого обсуждения физических систем, для которых принцип симметрии кинетических коэффициентов, записанный в виде $\epsilon_{ik}(\omega, k, E, H) = \epsilon_{ki}(\omega^, -k, E, -H)$ (см. ³⁴), нарушался бы. Мы признательны В. М. Аграпоновичу, В. Л. Гинзбургу и Л. П. Питаевскому, чьи замечания помогли нам лучше осознать нетривиальность этого момента.

(малую) частоту ω_2 квазистатического поля, тем более, что это поле действительно приходится периодически изменять в модуляционной схеме наблюдения эффекта. Тогда эффект ωa_1 может быть записан как добавка к вектору индукции D ($\omega = \omega_1 + \omega_2$) вида

$$D_j(\omega = \omega_1 + \omega_2) = \chi_{jkl} E_k(\omega_1) E_l(\omega_2), \quad \chi_{jkl} = i a_1 e_{jkl}.$$

Таким образом, речь идет об эффекте, *нелинейном* по напряженностям полей. В самом общем случае тензор нелинейной поляризуемости при заданных частотах ω_1 и ω_2 соотношениям симметрии по индексам j, k не удовлетворяет (см., например, ^{12, 13}). Лишь в частном случае, когда отсутствует поглощение на всех трех частотах $\omega_1, \omega_2, \omega_1 + \omega_2$ и когда, к тому же, можно пренебречь зависимостью χ от ω_2 ; лишь в этом случае можно доказать симметрию χ_{jkl} по индексам jk (так называемое правило Клейнмана в нелинейной оптике). Однако именно для электропроводной жидкости не выполняется предположение об отсутствии поглощения на частоте ω_2 , хотя при этом жидкость может оставаться прозрачной на световых частотах ω_1 и $\omega_1 + \omega_2$.

Нарушение принципа симметрии кинетических коэффициентов по индексам, относящимся к световому полю, в эффектах, линейных по световому полю, связано здесь со следующим обстоятельством. При протекании несимметричных во времени процессов в среде ее состояние (матрица плотности) уже теряет симметрию относительно операции комплексного сопряжения; в квантовой механике эта операция описывает инверсию по времени. В нашем случае электропроводной жидкости токовое состояние соответствует несимметричному (относительно $t \rightarrow -t$) распределению заряженных частиц в импульсном пространстве; при этом протекание тока сопровождается термодинамически необратимыми процессами роста энтропии *).

Чтобы еще раз пояснить изложенные выше рассуждения, мы можем выразить квазистатическое поле $E(\omega_2)$ в жидкости через плотность тока j и квазистатическую проводимость σ , т. е. записать $E(\omega_2) = j/\sigma$. При этом электрический аналог эффекта Фарадея может быть записан в виде

$$\delta e_{ik} = i \frac{a_1}{\sigma} e_{ikl} j_l.$$

Поскольку ток j меняет знак при обращении времени, то записанное в таком виде выражение для δe_{ik} можно рассматривать как не противоречащее принципу симметрии кинетических коэффициентов. Мы, однако, предпочитаем не прибегать к таким искусственным переобозначениям, а вместо этого указывать явно на нарушение симметрии.

В заключение нашего обсуждения симметрии $T = +1$ упомянем, что сверхслабые взаимодействия элементарных частиц, проявляющиеся в распадах K -мезонов, являются, как известно, нечетными относительно обращения времени (T -нечетными). Одновременное нарушение T - и P -четности должно, в принципе, приводить к появлению у электрона электрического дипольного момента d , направленного по спину. Электрический аналог зеемановского расщепления термов со спином по и против статического электрического поля должен приводить к электрическому аналогу эффекта Фарадея в соответствии с тем, как обычное (магнитное) зеемановское расщепление приводит к обычному эффекту Фарадея. При этом процессы диссипации уже не требуются для появления $a_1 \neq 0$.

*). Заметим, что наличие в системе «сверхтекучих» или «сверхпроводящих» токов также делает состояние несимметричным относительно замены $t \rightarrow -t$, хотя здесь и не происходят термодинамически необратимые процессы.

Существующая в настоящее время верхняя граница на d^{14} соответствует значению $d < 10^{-13} \mu_B$, где μ_B — магнетон Бора. К тому же в оценку константы a_1 , обусловленной сверхслабым P - и T -нечетным взаимодействием, войдет дополнительный фактор, характеризующий слабость спин-орбитального взаимодействия в атоме. В итоге получается оценка $a_1 < 10^{-14} a_2$, что на 11 порядков меньше предсказываемого нами значения a_1 по молекулярному токовому механизму (см. ниже).

В графе «название» в таблице мы приводим установленное наименование или краткую характеристику механизма эффекта. В отношении эффектов $\sim a_1, a_{10}, a_{11}, a_{12}, a_{13}$ и a_{16} мы позволили себе употребить определение «новый», поскольку не встречали нигде в литературе их описания или обсуждения. Эффект $\sim a_{13}$ аналогичен явлению «увлечения» света движущейся жидкостью (опыт Физо, см., например,¹⁵⁾). Разница здесь лишь в том, что в нашем случае это движение относится лишь к определенной компоненте жидкости (к ионам определенного знака в растворе), и скорость этого движения в пропорциональна приложеному полю E .

В отношении макроскопических проявлений слагаемые $\sim a_1, a_2, a_3, a_{12}$ соответствуют вращению плоскости поляризации света, причем при двух проходах луча (в прямом и обратном направлении) этот поворот для эффектов $\sim a_1, a_2$ и a_{12} удваивается, а для естественной оптической активности ($\sim a_3$) поворот компенсируется до нуля. Слагаемые $\sim a_5, a_7, a_{11}$ приводят к наведенному двулучепреломлению, а также и к изменению среднего по двум поляризациям показателя преломления. Все три эффекта при этом не зависят от направления k и поэтому накапливаются при проходах туда-обратно. Слагаемые $\sim a_4, a_6, a_{10}, a_{13}, a_{16}$ описывают просто изменение показателя преломления, причем эффекты $\sim a_4, a_6, a_{10}$ при двойном проходе (туда и обратно) удваиваются, а эффекты $\sim a_{13}$ и a_{16} компенсируются при этом до нуля.

Изложенные выше соображения по поводу свойств P , T и макроскопических проявлений позволяют аналогичным образом обсуждать свойства и механизмы явлений, соответствующих членам более высоких порядков по E , H , k . Это относится так же и к другим полям и их градиентам в жидкости (полям концентраций, температуры, скорости и т. п.). К сожалению, однако, быстрая модуляция таких полей извне почти недостижима, что резко ограничивает возможности экспериментального наблюдения.

В настоящей работе слагаемые более высоких (чем вторая) степеней по E , H , k не рассматриваются, хотя, по-видимому, и среди них есть достаточно интересные.

ОЦЕНКИ КОНСТАНТ НОВЫХ ЭФФЕКТОВ

1: Эффект $\sim a_1$ по своим макроскопическим проявлениям есть точный аналог эффекта Фарадея, с заменой в последнем эффекте вектора магнитного поля H на вектор электрического поля E . Для существования такого эффекта необходимо, чтобы жидкость была неинвариантной относительно преобразования правого в левое. На первый взгляд, дополнительное вращение плоскости поляризации, пропорционально $a_1 E$, почти не различимо на фоне флюктуаций большого вращения $\sim a_3 k$, обусловленного естественной оптической активностью; последняя, вообще говоря, всегда присутствует в таких средах. Здесь, однако, в пользу нового эффекта работают следующие обстоятельства. Во-первых, «сахарное» вращение данной среды при фиксированной длине волны света можно обратить в нуль добавлением в жидкость (в раствор) молекул другого химического соединения с противоположным знаком естественного вращения. При этом среда как целое по-прежнему останется несимметричной относительно

инверсии, несмотря на равенство $a_3 = 0$. Во-вторых, вращение за счет нового эффекта удваивается при проходе туда-обратно (как и фараадеевское), а «сахарное» вращение компенсируется, даже если мы не станем обращать в нуль саму константу a_3 . В-третьих, знак константы a_1 должен меняться при замене всех «правых» компонент жидкости на «левые» и наоборот. Это обстоятельство поможет выделить интересующий нас эффект даже в том случае, если при наложении электрического поля на среду возникают синхронные с \mathbf{E} компоненты магнитного поля \mathbf{H} вдоль луча (такие компоненты \mathbf{H} имитируют наш эффект). Наконец, новый эффект линеен по \mathbf{E} , и поэтому какие-либо тепловые воздействия протекающего по среде тока (см. ниже), пропорциональные \mathbf{E}^2 , не могут замаскировать новый эффект.

Новому эффекту $\sim a_1$ приписан знак $T = -1$, и это значит, что он принципиально связан с возникновением в жидкости термодинамически необратимых процессов диссипации энергии внешнего электрического поля \mathbf{E} .

Ниже рассмотрены два возможных механизма возникновения эффекта $\sim a_1$. Оба эти механизма основаны на том, что под влиянием внешнего поля \mathbf{E} право-лево-несимметричные молекулы начинают вращаться с некоторой угловой скоростью Ω , причем имеется отличное от нуля значение $\langle \Omega \rangle = \xi \mathbf{E}$, усредненное по начальным ориентациям молекул. Вращение молекул приводит к появлению (в системе координат, связанной с ядрами) сил Кориолиса. Действие этих сил на движение электронов в известной мере аналогично действию силы Лоренца за счет некоторого эффективного магнитного поля. Порядок величины этого эффективного магнитного поля можно оценить с помощью теоремы Лармора, $H_{\text{эфф}} \sim \sim (2mc/e) \langle \Omega \rangle$. Более аккуратное рассмотрение вопроса подтверждает эту оценку. Таким образом, можно сказать, что молекулы данной право-лево-несимметричной компоненты жидкости оказываются помещенными в эффективное магнитное поле

$$H_{\text{эфф}} \sim \frac{2\xi mc}{e} \mathbf{E}, \quad (1)$$

где ξ — константа пропорциональности между $\langle \Omega \rangle$ и \mathbf{E} , т. е. $\langle \Omega \rangle = \xi \mathbf{E}$.

Заметим, что магнитное поле, непосредственно создаваемое зарядом e , вращающимся с угловой скоростью Ω на радиусе $r \sim a$, составляет величину порядка $H_1 \sim M/a^3 = \Omega e/ac$, где $M = ea^2\Omega/c$ — магнитный момент, обусловленный вращением заряда, $a \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см — порядок величины размера молекулы. Отношение $H_1/H_{\text{эфф}}$ составляет

$$\frac{H_1}{H_{\text{эфф}}} = \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{a} = \frac{r_{\text{кл}}}{a} \sim 10^{-5}, \quad (2)$$

где $r_{\text{кл}} = 2,8 \cdot 10^{-13}$ см — классический радиус электрона. Таким образом, вклад «кориолисова» поля является определяющим.

Первый из двух механизмов возникновения $a_1 \neq 0$ может реализоваться в чисто статическом электрическом поле при протекании по жидкости постоянного тока. Пусть в жидкости имеются заряженные право-лево-несимметричные ионы плотностью N_i (см^{-3}). Под действием поля \mathbf{E} эти ионы движутся со средней поступательной скоростью $\langle \mathbf{v} \rangle = \mu \mathbf{E}$, где μ — подвижность иона. В силу эффекта «пропеллера» эти ионы будут также вращаться с некоторой угловой скоростью $\langle \Omega \rangle = b \langle \mathbf{v} \rangle$. Коэффициент b размерности см^{-1} может быть по порядку величины оценен как $b \sim \psi a^{-1}$, $\psi \sim 0,1-1$ — безразмерный коэффициент, зависящий от гидродинамической формы молекулы (см., например,¹⁶).

Таким образом, $\langle \Omega \rangle = \phi a^{-1} \mu E$. Для оценок подвижность μ удобно выразить через коэффициент диффузии D ($\text{см}^2/\text{сек}$) с помощью соотношения Эйнштейна: $\mu = eD/kT$. При этом

$$H_{\text{эфф}} = \gamma E, \quad \gamma = 2 \frac{mc^2}{kT} \frac{D\phi}{ac}. \quad (3)$$

Если считать, что постоянная Верде в пересчете на один ион мало отличается от такой же величины для исходной молекулы, то

$$a_1 = \frac{N_i}{N_0} a_2 \cdot 2 \frac{mc^2}{kT} \frac{D\phi}{ac}, \quad (4)$$

где a_2 — макроскопическая константа для эффекта Фарадея в веществе из рассматриваемых несимметричных молекул с плотностью N_0 .

Другой механизм возникновения $a_1 \neq 0$ может реализоваться в процессе установления ориентации право-лево-несимметричных молекул, обладающих статическим дипольным моментом d_1 , во внешнем переменном электрическом поле. Запишем простейшее релаксационное уравнение для «угла» ориентации молекулы

$$\dot{\langle \phi \rangle} + \Gamma \langle \phi \rangle = \Gamma \frac{d_1}{kT} E e^{-i\omega_2 t}, \quad (5)$$

где Γ^{-1} (сек) — время релаксации ориентации, ω_2 — частота внешнего электрического поля E (ω_2 лежит в радиодиапазоне). Рассмотрение вопросов релаксации ориентации в связи с задачами молекулярного рассеяния см. в ¹⁷. Решение для $\langle \phi \rangle$ имеет вид

$$\langle \phi \rangle = \frac{-i\omega_2}{1 - (i\omega_2/\Gamma)} \frac{d_1}{kT} E e^{-i\omega_2 t}. \quad (6)$$

Опять-таки из-за эффекта «пропеллера» можно считать, что

$$\langle \Omega \rangle = \psi' \langle \phi \rangle \frac{E}{k} = \psi' \frac{-i\omega_2}{1 - (i\omega_2/\Gamma)} \frac{d_1}{kT} E e^{-i\omega_2 t}; \quad (7)$$

здесь ψ' — безразмерный коэффициент $\sim 0,1-1$, характеризующий право-левую асимметрию вращательной релаксации молекулы (ср. с ¹⁶). Существенно, что соответствующие молекулы не обязаны быть диссоциированными на ионы. Обозначая их плотность через N_m , получим

$$a_1 = a_2 \frac{N_m}{N_0} \psi' \frac{-i\omega_2}{1 - (i\omega_2/\Gamma)} \frac{2d_1 mc}{kTe}. \quad (8)$$

При малых частотах $\omega_2 \ll \Gamma$ можно записать $\delta e_{ik} = ie_{ik} \text{const} \cdot dE_i/dt$, где вещественная const не зависит от частоты ω_2 радиочастотного поля и не содержит константы релаксации Γ . Такому эффекту можно приписать $T = +1$. При больших частотах $\omega \gg \Gamma$ можно записать $\delta e_{ik} = ie_{ik} \text{const}' \Gamma E_i$, где вещественная const' снова не зависит от Γ и ω_2 . Наличие множителя Γ лишний раз указывает на $T = -1$, т. е. на роль необратимых процессов.

Оценим численные значения. Принимая $a_2 \sim 10^{-10}$ CGSE, $N \sim \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $N_i/N_0 \sim 10^{-2}$, $\psi \sim 0,1$, $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{К}$, получим $a_1 \sim 4 \cdot 10^{-14}$ CGSE по первому механизму. При напряженности поля $E \sim 300 \text{ в/см}$, $\lambda_{\text{свет}} = 0,63 \text{ мкм}$ угол вращения плоскости поляризации на длине $L = 100 \text{ см}$ составляет $\sim 10^{-7} \text{ рад}$. При мощности светового пучка $\sim 1 \text{ вт}$ ($5 \cdot 10^{18} \text{ квантов/сек}$) и квантовой эффективности фотоприемника $\sim 0,1$ время, требуемое для регистрации такого сигнала на фоне дробовых шумов, составляет $\sim 10^{-4} \text{ сек}$. Очень существенно, что периодическая модуляция внешнего электрического поля позволяет надеяться на исклю-

чение медленных нестабильностей при измерении угла. Действительно, в недавней работе¹⁸ сообщается об установке, позволяющей измерять амплитуду модуляции угла поворота $\sim 10^{-8}$ rad.

По второму механизму при $\psi' \sim 10^{-1}$, $N_m/N_0 \sim 10^{-1}$, $\omega_2/2\pi \geq \Gamma/2\pi \geq 10^8$ гц, $d_1/e \sim 10^{-8}$ см величина a_1 оказывается порядка $a_1 \sim 10^{-13}$ CGSE. Вопрос о возможности наблюдения этого эффекта при $\omega_2/2\pi \sim 10^8$ гц достаточно сложен, так как трудно избавиться от сопутствующих магнитных полей. Отметим также, что сильный рост константы эффекта Фарадея ($\sim (\omega - \omega_0)^2$) при приближении к резонансу $\omega \rightarrow \omega_0$ работает в пользу нашего нового эффекта при любом из механизмов.

10, 11: Эффекты $\sim a_{10}$, a_{11} имеют $P = T = -1$. Рассматривая механизм вращения молекул при движении со скоростью $\langle v \rangle = \mu E$ (см. выше), можно считать, что $H_{\text{эфф}} = \gamma E$, и выразить константы смешанных магнитоэлектрических эффектов $\sim a_{10}$, a_{11} через константы чисто магнитных эффектов $\sim a_6$, a_7 (магнитострикционного и Коттона — Мутона):

$$a_{10} \sim a_6 \cdot 2\gamma \frac{N_i}{N_0}, \quad a_{11} \sim 2\gamma a_7 \frac{N_i}{N_0}, \quad (9)$$

где γ определено в (1), константы a_6 , a_7 относятся к веществу с плотностью N_0 . Обнаружить эти эффекты, по-видимому, достаточно трудно. Так, для приведенных в таблице значений a_{10} и a_{11} при длине волны света $\lambda \sim 0,6$ мкм и той же плотность, что и в оценке эффекта a_1 , при значениях $H \sim 10^3$ гс, $E \sim 300$ в/см, $L \sim 10^2$ см дополнительный набег фазы составляет $\Delta\phi_{10} \sim 10^{-12}$ rad, $\Delta\phi_{11} \sim 10^{-10}$ rad.

12: Эффект $\sim a_{12}$ по макроскопическим проявлениям аналогичен эффекту Фарадея, с заменой

$$H_{\text{эфф}} \sim [EH]. \quad (10)$$

Поскольку $T = +1$, $P = -1$, то можно ожидать, что есть чисто электронный механизм возникновения такого эффекта. Порядок величины соответствующей константы может быть оценен следующим образом. Добавка к поляризуемости α (см³) молекулы в первом порядке по гамильтонианам $-dE$ и $-\mu H$ дипольного взаимодействия электронов с внешними электрическими и магнитными полями составляет

$$\delta\alpha \sim \alpha \frac{d_0 E}{\hbar\omega_{\text{ат}}} \frac{\mu_B H}{\hbar\omega_{\text{ат}}}, \quad (11)$$

где $d_0 \sim ea$ — порядок величины матричного элемента дипольного момента для переходов в молекуле, μ_B — магнетон Бора, $\hbar\omega_{\text{ат}}$ — характерная «атомная» энергия связи. В оценку константы a_2 для эффекта Фарадея входит тот же параметр $\mu_B H / \hbar\omega_{\text{ат}}$ (см. Приложение). Кроме того, $d_0 / \hbar\omega_{\text{ат}} \sim E_{\text{ат}}^{-1} \sim (10^7 \text{ CGSE})^{-1}$, где $E_{\text{ат}}$ — характерная напряженность электрического поля в молекуле. Поэтому из (11) можно получить следующую оценку на константу a_{12} :

$$a_{12}^{\text{электр}} \sim a_2 \frac{1}{E_{\text{ат}}} \sim 10^{-17} \text{ CGSE}. \quad (12)$$

Кроме того, имеется еще и ориентационный механизм возникновения $a_{12} \neq 0$. В присутствии магнитного поля H тензор поляризуемости отдельной молекулы на световой частоте приобретает добавку

$$\delta\alpha_{ik} = ie_{ikl}\rho_{ml}H_l, \quad (13)$$

где тензор ρ_{ml} зависит от ориентации молекулы. Усреднение по полностью хаотическим ориентациям молекул дает $\delta\epsilon_{ik} = ie_{ikl}H_l a_2$, т. е. эффект Фарадея. Если же молекула не обладает право-левой симметрией и имеет статический дипольный момент d_1 , то усреднение по углам в присутствии

электрического поля E дает дополнительное слагаемое

$$\delta\epsilon_{ik} \sim a_2 i (H_i E_k - E_i H_k) \frac{d_1}{kT}; \quad (14)$$

здесь безразмерный параметр $d_1 E/kT$ характеризует изменение Больцмановского распределения молекул по ориентациям в первом порядке по электрическому полю E . При этом $a_{12} \sim a_2 d_1/kT$. В буквенном виде

$$a_{12}^{\text{электр}} : a_{12}^{\text{ориент}} \sim kT : \hbar\omega_{\text{ат}}. \quad (15)$$

Численные оценки дают для ориентационного механизма:

$$a_{12}^{\text{ориент}} \sim 10^{-14} \text{ CGSE}.$$

Для наблюдения эффекта необходимы электрическое и магнитное поля, имеющие поперечные по отношению к лучу компоненты. Принимая $H \sim 10^3 \text{ гс}$, $E \sim 3000 \text{ в/см}$, получим при $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ на длине кюветы $l = 100 \text{ см}$ угол поворота плоскости поляризации $\phi \sim 10^{-3} \text{ рад}$ для ориентационного механизма. Наблюдение такого угла модуляции плоскости поляризации достаточно несложно (см. выше), и поэтому можно надеяться, что этот эффект скоро будет обнаружен. К тому же есть основание ожидать, что в изотропной фазе вещества, близкого к переходу в жидкокристаллическое состояние, константа a_{12} будет существенно выше за счет более легкой ориентации молекул.

13: Эффект $\sim a_{13}$ имеет $P = +1$, $T = -1$, и аналогичен явлению «увлечения света движущейся жидкостью», см., например,¹⁵. Нам здесь важно движение определенной ионной компоненты в электролите, возникающее под действием внешнего квазистатического электрического поля. При этом $\delta\epsilon \sim (N_i/N_0) (\partial\epsilon/\partial\omega) \mathbf{k} \langle \mathbf{v} \rangle$ и для $\langle \mathbf{v} \rangle$ имеем прежнее выражение $\langle \mathbf{v} \rangle = eDE/kT$. Подставляя $(\partial\epsilon/\partial\omega) \sim \epsilon/\omega$, $N_i/N_0 \sim 10^{-1}$, получим $a_{13} \sim \sim 10^{-17} \text{ CGSE}$. Для длины $l = 10^2 \text{ см}$, $E = 300 \text{ в/см}$ и $\lambda = 0,6 \text{ мкм}$ получим набег фазы $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ рад}$. Эффект должен резко возрастать по сравнению с приведенной оценкой при приближении частоты света к частоте резонансного перехода в ионе.

16: Эффект $\sim a_1$ может присутствовать в P -нечетной среде при обратимости процессов. Чисто электронный механизм позволяет дать простую оценку

$$a_{16} \sim a_3 \frac{\mu_B}{\hbar\omega_{\text{ат}}} \sim a_2 a \sim 10^{-18} \text{ CGSE}. \quad (16)$$

Эффект, по-видимому, доступен обнаружению в рефрактометре специального (например, типа интерферометра Рэлея). Так, при амплитуде продольного магнитного поля $H \sim 10^3 \text{ гс}$ и длине кюветы $l \sim 1 \text{ м}$ дополнительный набег фазы, пропорциональный H , составляет 10^{-2} рад . Наблюдение такой амплитуды модуляции разности фаз двух интерферирующих пучков вполне доступно современной технике.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОЦЕНКИ КОНСТАНТ ИЗВЕСТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

Для полноты изложения здесь мы приводим сведения об основных механизмах известных электрооптических, магнитооптических и т. п. эффектов и величинах соответствующих констант. Все значения констант мы приводим в единицах CGSE.

0: Диэлектрическая проницаемость жидкостей в оптическом диапазоне определяется деформацией электронных оболочек молекул под действием светового поля. Считая, что частота светового поля ω отстроена от частоты основных электронных переходов ω_0 на величину $\Delta\omega = \omega_0 - \omega \sim \omega_0$, получим оценку для поляризуемости молекулы α (см. *) в виде $\langle d \rangle = \alpha E \sim d_0 (d_0 E / \hbar\omega_0)$, где E — напряженность светового поля, $d_0 = ea_B$ — характерная величина атомно-молекулярных матричных эле-

ментов дипольного момента, a_B — боровский радиус. Безразмерный параметр $(d_0 E / \hbar \omega_0)$ есть отношение гамильтониана дипольного взаимодействия dE к характерным молекулярным разностям энергий $\hbar \omega_0$. В итоге поляризуемость $\alpha \sim a_B^3 \approx 10^{-24} \text{ см}^3$, и $\varepsilon = 1 + 4 \pi N \alpha \approx 2$ при $N \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$.

2: Эффект Фарадея соответствует модификации поляризуемости в первом порядке по магнитному полю H . Принимая дипольный гамильтониан $\sim \mu_B H$, где μ_B — магнетон Бора, можно оценить $\delta\alpha \sim a_0 (\mu_B H / \hbar \omega_0)$. Более аккуратное рассмотрение показывает, что при $\omega \ll \omega_0$ появляется дополнительный фактор *) малости $2\omega / (\omega_0 - \omega)$; впрочем, этот фактор в типичных условиях составляет $\sim 1/3 \div 1/5$ и мало существен для численных оценок. Угол вращения плоскости поляризации на длине L равен $\Phi = (2 \sqrt{\varepsilon_0})^{-1} L \omega H a_2 \cos \theta / c = V H l \cos \theta$, где $\sqrt{\varepsilon_0}$ — показатель преломления, θ — угол между H и k , V — постоянная Верде. Типичные значения для неферромагнитных сред: $V \approx 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ рад/см}^2 \text{ см}$, $a_2 \approx 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$ при плотности $N \approx 3,34 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (экспериментальные цифры приведены для H_2O , длина волны света $\lambda = 0,546 \text{ мкм}$).

3: Естественная оптическая активность, описываемая слагаемым $\sim a_3$, реализуется лишь для молекул, несимметричных относительно перехода от правой системы координат к левой. Угол поворота плоскости поляризации $\varphi = 0,5 l a_3 (\omega / c)^2$. Оценка добавки к поляризуемости отдельной молекулы с учетом 1-го члена разложения по степеням a/λ (где a — размер молекулы) дает $\delta\alpha \sim a_0 k a$. Значение a_3 пропорционально плотности N (см^{-3}) оптически-активных молекул в среде. Для раствора сахараозы в воде при $\lambda = 0,589 \text{ мкм}$ имеем $a_3 / N \approx 1,16 \cdot 10^{-32} \text{ см}^4 \cdot \text{рад}$; $\varphi / N l \approx 3,76 \cdot 10^{-21} \text{ рад} \cdot \text{см}^2 = 6,58 \cdot 10^{-23} \text{ рад} \cdot \text{см}^2$.

4: Изменение показателя преломления, пропорциональное квадрату напряженности статического электрического поля E^2 , может быть обусловлено двумя механизмами. Это, во-первых, чисто электронный механизм модификации электронных оболочек во втором порядке по E , при этом $\delta\alpha \sim a_0 (d_0 E / \hbar \omega_0)^2 \sim a_0 E^2 / E_{\text{ат}}^2$, где $E_{\text{ат}}$ — значения напряженности внутриатомного (или внутримолекулярного) поля, $E_{\text{ат}} \sim 10^7 \text{ CGSE}$. Соответствующее значение $a_4 \approx (\varepsilon_0 - 1) / E_{\text{ат}}^2 \sim 10^{-13} \div 10^{-14} \text{ CGSE}$ (сравни с самофокусировочной константой $\varepsilon_2 = 10^{-13} \text{ CGSE}$ для стекла из работы ²⁰; в пренебрежении зависимостью $a_4(\omega)$ от частоты ω должно быть $\varepsilon_2 = a_4$). Во-вторых, имеется механизм электрострикции — втягивания поляризующихся молекул в область с большим статическим полем. При этом

$$\delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial p} \delta p = \frac{\partial\varepsilon(\omega)}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\rho}{8\pi} \left(\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial p} \right) E^2,$$

где $\partial p / \partial \rho$ — квадрат скорости звука, ρ — плотность, p — давление. Значение a_4 для сероуглерода составляет $\sim 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ CGSE}$ по этому механизму. Отметим, что отношение a_4 (стрикц.): a_4 (электронн.) $\approx (\varepsilon_0 - 1) E_{\text{ат}}^2 / 8\pi r_{\text{эл}}^2$, что для разреженных газов составляет величину $\sim \hbar \omega_0 / kT$, а для конденсированных сред приближается к единице.

5: Двулучепреломление, пропорциональное E^2 , есть явление Керра. Помимо чисто электронного механизма (для которого $a_5 \sim a_4$), имеется механизм изменения ориентации анизотропно-поляризующихся молекул. Если молекула (например, нитробензол) обладает статическим диполем d_1 , то $\delta\alpha \sim (d_1 E / kT)^2 \alpha_{\text{ан}}(\omega)$, где $\alpha_{\text{ан}}(\omega)$ — анизотропная часть оптической поляризуемости, и безразмерный параметр $(d_1 E / kT)^2$ соответствует возмущению больцмановского распределения молекул по углам во втором порядке по гамильтониану $-d_1 E$. Для бездипольных молекул (например, для CS_2) $\delta\alpha \sim (\alpha_{\text{ан}}(0) E^2 / kT) \alpha_{\text{ан}}(\omega)$, где $\alpha_{\text{ан}}(0)$ есть анизотропная часть статической поляризуемости, а параметр $(\alpha_{\text{ан}}(0) E^2 / kT)$ отвечает возмущению первого порядка за счет гамильтониана $-1/2 \alpha_{\text{ан}} E^2$. Значения a_5 равны при $T \sim 300 \text{ K}$: для нитробензола $a_5 \approx 6,7 \cdot 10^{-9} \text{ CGSE}$, для CS_2 $a_5 \approx 6,5 \cdot 10^{-11} \text{ CGSE}$; эти значения примерно в 10—100 раз выше, чем для большинства жидкостей (у нитробензола и, особенно, у CS_2 , $\alpha_{\text{ан}} / \alpha_0 \sim 1$, и к тому же нитробензол — дипольная молекула). Разность фаз для двух ортогональных поляризаций Φ в поперечном электрическом поле равна

$$\Phi = \frac{1}{2 \sqrt{\varepsilon_0}} \frac{\omega}{c} l E^2 a_5 = \frac{Q}{\lambda} E^2 l,$$

где λ — длина волны света в вакууме. В смешанных единицах $[Q] = \text{см}^2 / \text{с}^2$, $Q(\text{CS}_2) \approx 1,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 / \text{с}^2$, $Q(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) \approx 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 / \text{с}^2$.

*) Наличие нечетной степени частоты светового поля ω очевидно из наличия чисто мнимой единицы перед i . Кроме того, здесь мы обсуждаем так называемую «диамагнитную» часть эффекта Фарадея, пренебрегая «парамагнитной» частью (см. ¹⁹).

При $\omega \ll \omega_0$ константа Q должна довольно слабо зависеть от длины волны. Заметим, кстати, что при $\alpha_{\text{ан}} \sim \alpha_0$ в буквенном виде

$$a_5 \text{ (электр.)} : a_5 \text{ (бездип.)} : a_5 \text{ (дип.)} \sim \left(\frac{d_0}{d_1} \right)^2 \left(\frac{kT}{\hbar\omega_0} \right)^2 : \left(\frac{d_0}{d_1} \right) \left(\frac{kT}{\hbar\omega_0} \right) : 1.$$

6: Изменение показателя преломления $\sim H^2$ может быть обусловлено электронным механизмом и магнитострикцией. В этом смысле константа a_6 аналогична константе a_4 с умножением на фактор $(\mu_B/d_0)^2 \sim (e^2/\hbar c)^2 \sim 10^{-5}$; этот же фактор дает отношение диамагнитной поляризуемости к диэлектрической. Таким образом, $a_6 \sim a_4 (e^2/\hbar c)^2$. В таблице приведено значение $a_6 \approx 2 \cdot 10^{-17}$ для сероуглерода CS_2 .

7: Аналогичным образом, для двулучепреломления $\sim H^2$ (явление Коттона — Мутона) $a_7 \sim a_5 (e^2/\hbar c)^2$. Численное значение: если разность хода $\varphi = Q' \lambda H^2 / \lambda$, то для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ $Q' \approx 9,2 \cdot 10^{-16} \text{ гс}^{-2}$; величина Q' не должна очень сильно зависеть от длины волны.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Onsager, Phys. Rev. 37, 405; 38, 2265 (1931).
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ч. 1, М., «Наука», 1976.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Физматгиз, 1959.
4. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., «Наука», 1965.
5. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ 36, 964 (1959).
6. M. A. Boucchia, C. C. Boucchia, Phys. Lett. B48, 111 (1974).
7. В. А. Алексеев, Б. Я. Зельдович, И. И. Собельман, УФН 118, 385 (1976).
8. А. Н. Москалев, Р. М. Рындин, И. Б. Хрипкович, ibid., с. 409.
9. F. E. Close, Nature 264, 505 (Dec. 9, 1976).
10. D. C. Soreide et al., Phys. Rev. Lett. 36, 352 (1976).
11. P. E. G. Baird et al., Nature 264, 528 (Dec. 9, 1976).
12. Н. Бломберг и др., Нелинейная оптика, М., «Мир», 1966.
13. С. А. Ахманов, Р. В. Холов, Проблемы нелинейной оптики, М., ВИНИТИ, 1964.
14. P. G. H. Sandars, in: Atomic Physics, Ed. G. zu Pulitz, E. W. Weber and A. Winnacker, v. 4, N. Y., Plenum Press, 1975, p. 71.
15. А. Зоммерфельд, Оптика, М., ИЛ, 1953.
16. Д. Хаппель, Г. Брениер, Гидродинамика при малых числах Рейнольдса, «Мир», М., 1976.
17. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, М., «Наука», 1965.
18. Е. Б. Александров, В. С. Запасский, Опт. и спектр. 41, 855 (1976).
19. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, М., Гостехиздат, 1954.
20. M. A. Dugua, I. W. Hansen, S. E. Shapiro, IEEE J. Quantum Electron. QE-6, 725 (1970).