1974 г. Август

Том 113, вып. 4

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.36

ТЕОРИЯ ДЕПОЛЯРИЗОВАННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В. С. Вихренко

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	627
2 .	Феноменологические теории	629
3.	Статистические теории	639
	а) Механизмы рассеяния света и его деполяризации (639). б) Выделение	
	«оптически активных» параметров (642). в) Методы получения релаксацион-	
	ных уравнений (645). г) Один«оптически активный» параметр (647). д) Два	
	релаксирующих параметра (653).	
4.	Заключение	657
Цı	итированная литература	658

1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени выхода книги Фабелинского¹, в которой обстоятельно изложены вопросы молекулярного рассеяния света, прошло менее десяти лет. Но благодаря широкому использованию прецизионной лазерной техники именно эти годы принесли ряд крупных достижений в экспериментальном исследовании рассеянного света.

Фабелинским, Старуновым и Тигановым была обнаружена², а затем в работах ^{3-10, 147} исследована тонкая структура крыла линии Рэлея (деполяризованной составляющей рассеянного света), имеющая в маловязких жидкостях вид дублета. Как хорошо известно (см. ¹), тонкая структура поляризованной составляющей света, рассеянного в изотропной среде (дублет Мандельштама — Бриллюэна), тесно связана с характеристиками распространения продольного гиперзвука (частоты ~10¹⁰ ги). Так, смещение компонент дублета от частоты возбуждающего света определяет (в соответствии с условием Брэгга) скорость гиперзвука, а их полупирина — коэффициент поглощения. М. А. Леонтович показал, что деполяризация рассеянного света в жидкости может быть связана со сдвиговыми деформациями, возникающими в пей в результате тепловых флуктуаций. Теория¹¹, основанцая на предположении о возможности описания и сдвиговой вязкости, и анизотронии, ответственной за рассеяние, единственным временем релаксации, приводила к существованию топкой структуры и в деполяризованном спектре. Однако детальные экспериментальные исследования тонкой структуры крыла в маловязких жилкостях показали ³⁻⁹, что последняя обусловлена более сложным механизмом, чем рассмотренный в работе 11, и ее объяснение возможно с привлечением по меньшей мере двух времен релаксации ⁵, ⁶, ²³, ³¹, ³².

В последние же годы проводилось интенсивное исследование деполяризованного рассеяния света системами сферически-симметричных частиц, начало которому было положено работами Тибо, Оксенгорна и Водара¹²

© «Успехи физических наук», 1974.

и Мак-Тага и Бирнбаума¹³, посвященными рассеянию в аргоне и криптоне. Деполяризация света, рассеянного такими системами, наблюдалась давно¹⁴, однако до появления лазеров вследствие малой величины эффекта не только не представлялось возможным количественное его исследование, но и отсутствовала уверенность в действительном наблюдении самого явления деполяризации. Положение усугублялось и тем, что деполяризацию нельзя было отнести за счет оптической анизотропии рассеивающих частиц (ввиду отсутствия последней) и для ее объяснения в теоретических работах ¹⁵⁻¹⁸ рассматривалось трудно поддающееся вычислениям взаимодействие дипольных моментов, индуцированных волной падающего света в различных частицах.

Успехи эксперимента стимулировали интерес к дальнейшему развитию теории молекулярного рассеяния света. Прежде всего следует отметить работы ^{23, 31, 32}, в которых была критически пересмотрена и обобщена в соответствии с достигнутыми экспериментальными результатами известная феноменологическая теория ^{11,30}. В других работах ^{36, 53, 58, 59, 62, 96-99, ^{121-128, 141, 142} основное внимание было уделено дальнейшему развитию молекулярно-статистических представлений о рассеянии света.}

Вместе с тем в настоящее время не известны работы, в которых были бы обобщены упомянутые выше исследования и сопоставлены достижения феноменологической и статистической теорий. Более того, результаты некоторых работ, выполненных с привлечением методов неравновесной статистической механики, иногда противопоставляются без достаточных на то оснований следствиям феноменологической теории. Сказанное поясняет, почему в настоящее время представляется целесообразным дать обзор повых работ по молекулярному рассеянию света, который был бы полезен широкому кругу физиков, занимающихся молекулярной оптикой, молекулярной акустикой и статистической физикой.

В данном обзоре не ставится цель охватить весь круг вопросов молекулярного рассеяния света. Основное внимание будет уделено деполяризованному рассеянию; поляризованная же составляющая будет рассматриваться лишь постольку, поскольку она необходима для определения коэффициента деполяризации. Тонкая структура этой составляющей и форма контуров линий Мандельштама — Бриллюэна обсуждаться не будет, тем более, что эти вопросы достаточно подробно изложены Маунтином и другими авторами (см. ¹⁹⁻²¹ и приведенную там литературу). Мы не сочли возможным останавливаться и на таких важных вопросах, как влияние на рассеяние света критических явлений и флуктуаций концентрации или рассеяние света кристаллами, жидкими кристаллами и макромолекулами. Кроме того, в обзор включены только эффекты, линейные относительно первичного поля, и, следовательно, не рассматриваются явления умножения частоты падающего света при рассеянии и т. и. (см. например, ²²).

Идейной основой обзора является представление сечения рассеяния как в феноменологической, так и в статистической теориях через пространственно-временные корреляционные функции, анализ которых в свою очередь базируется на флуктуационно-диссипативной теореме. Это позволяет последовательно устанавливать связь между различными подходами в изучении рассеяния света и оценивать конечные результаты с единых позиций, широко привлекая при этом соображения симметрии.

Первая часть обзора посвящена феноменологическим теориям, в основном — релаксационной теории Леонтовича¹¹ и теории Рытова²³, которая при учете всего двух релаксационных процессов позволяет правильно описать экспериментальные данные. Здесь же рассмотрено обобщение теории на тот случай, когда в гидродинамике среды учитываются внутренние вращательные степени свободы. Это дает возможность, оставаясь в рамках феноменологической теории, исследовать влияние на рассеяние света возможной несимметричности тензора флуктуаций диэлектрической проницаемости.

Во второй части приведен обзор статистических теорий, рассматривающих рассеивающую среду как систему многих частиц и позволяющих установить связь сечений рассеяния с характеристиками отдельных частиц и их групп. Рассмотрено, как при помощи методов современной неравновесной статистической механики может быть установлен вид релаксационных уравнений для параметров, входящих в сечение рассеяния. Обсуждается связь указанных статистических методов и релаксационных феноменологических теорий М. А. Леонтовича и С. М. Рытова.

2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

Возросший в 30-х годах интерес к поглощению звука в жидкостях был связан, в частности, с возможностью сопоставления результатов акустических измерений с тонкой структурой линии рэлеевского рассеяпия света. Мандельштам и Леонтович развили релаксационную теорию поглощения звука^{24, 25}, основанную на введении внутрепних параметров, характеризующих отклонение состояния вещества от равновесного. Естественным ее продолжением явилась построенная Леонтовичем теория рэлеевского рассеяния света¹¹, использующая в своей основе идею о тепловых флуктуациях как причине рассеяния и впервые позволившая с единых позиций описать спектр как поляризованной, так и деполяризованпых составляющих рассеянного света при учете одного релаксирующего внутреннего параметра и в предположении изотермичности флуктуаций.

Начало 50-х годов ознаменовалось появлением общих и чрезвычайно сильных методов расчета тепловых флуктуаций, приведших Каллена и Велтона к доказательству флуктуационно-диссипативной теоремы (ФДТ)²⁶, которая является одной из важнейших теорем неравновесной статистической термодинамики (см. ²⁷). Распространение ФДТ, первоначально доказанной для систем с конечным числом степеней свободы, на сплошную среду^{28, 29} позволило сформулировать уравнения флуктуационной гидродинамики. На этой основе Рытов ³⁰ обобщил теорию рассеяния Леонтовича, распространив ее на случай не только жидкой, но и твердой изотропной среды с учетом флуктуаций температуры и при наличии произвольного числа релаксирующих параметров.

В указанной первоначальной теории Рытова предполагалось, что частотная дисперсия, обусловленная кинетикой внутренных параметров, может быть учтена формально — просто предположением о паличии частотной зависимости у тепловых и упругих модулей среды, без явного введения уравнений для релаксирующих параметров и без явной зависимости от них тензора флуктуаций диэлектрической проницаемости. В таком виде теория была отражена и в книге Фабелинского 1. Однако позднее Романовым, Соловьевым и Филатовой ³¹ было указано на то, что для теории рассеяния света необходимо так называемое полное описание тепловых флуктуаций в рассеивающей среде, т. е. необходим учет в явном виде всех внутренних параметров, от которых, по предположению, зависят флуктуации диэлектрической проницаемости. Влияние этих параметров на рассеяние света только через дисперсию гидродинамических и механооптических коэффициентов не исчерпывает их роли. Первые детальные экспериментальные исследования 3, 5-7 указали на трудности интерпретации зависимости характеристик тонкой структуры крыла линии Рэлея от температуры, и вскоре были предприняты попытки их устранения ^{5,6,32}. Затем Рытовым ²³ и — в несколько менее общей форме — Романовым и Соловьевым ³³ была построена общая релаксационная теория молекулярного рассеяния света, удовлетворяющая требованию полного описания флуктуаций.

Рассмотрим основные представления и упрощения, позволяющие получить общее выражение для сечения рассеяния света. При описании рассеянного света обычно ограничиваются динольным приближением. В этом случае решение уравнений Максвелла для фраунгоферовой зоны, т. е. для расстояний $R \gg l^2/\lambda$, где l — размеры рассеивающего объема, а λ — длина волны света, а также при условии, что $l \gg \lambda$, дает для напряженности поля рассеянной волны $E(\mathbf{R}, \Omega)$ выражение

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}, \ \Omega) = \frac{\Omega^2}{2\pi R \epsilon^2} \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right) \cdot \int_{V} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathbf{p}(\mathbf{q}, t) \exp \left[i\Omega \left(t + \frac{R}{c} - \frac{\mathbf{q}\mathbf{R}}{R^2} \right) \right];$$
(1)

здесь q — радиус-вектор точки внутри рассеивающего объема V, R — радиус-вектор точки, в которой наблюдается поле рассеянной волны (начало системы координат обычно помещается внутри рассеивающего объема), Ω и с — соответственно частота рассеянной волны и скорость распространения света, I — единичный тензор. Скалярное произведение обозначается точкой.

Выражение (1) представляет собой приближенное решение чисто электродинамической задачи и, разумеется, может быть использовано как при статистическом, так и при феноменологическом рассмотрении рассеяния света. Различие между этими подходами заключается прежде всего в методах нахождения объемной плотности динольного момента **р**(**q**, *t*).

Основная идея феноменологической теории, использованная еще в работах Смолуховского и Эйпштейна³⁴, а затем и в работах Леонтовича¹¹ и Рытова^{23, 30}, заключается в представлении интересующей нас флуктуационной части плотности дипольного момента через тензор флуктуаций диэлектрической проницаемости (как хорошо известно, именно эта часть дипольного момента определяет рассеяние света¹), который в свою очередь определяется флуктуациями параметров, описывающих термодинамическое состояние среды (см. (10)). Эта идея оказалась плодотворной именно потому, что сложная задача определения флуктуаций диэлектрической проницаемости сводилась к намного более простой задаче вычисления флуктуаций термодинамических параметров. В соответствии с этим₁ для плотности индуцируемого дипольного момента запишем

$$p_{\alpha} (\mathbf{q}, t) = p_{0\alpha} (\mathbf{q}, t) + \Delta p_{\alpha} (\mathbf{q}, t),$$

$$p_{0\alpha} = (\varepsilon - 1) E_{0\alpha} (\mathbf{q}, t), \quad \Delta p_{\alpha} = \Delta \varepsilon_{\alpha\beta} E_{0\beta} (\mathbf{q}, t),$$
(2)

где є — равновесная диэлектрическая проницаемость, $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$ — тензор флуктуаций диэлектрической проницаемости и \mathbf{E}_0 (q, t) — напряженность поля падающей световой волны:

$$\mathbf{E}_{0}\left(\mathbf{q}, t\right) = E_{0} \exp \left[i \left(\mathbf{k}_{i} \mathbf{q} - \Omega_{0} t\right)\right]\mathbf{i}; \tag{3}$$

i, k_i и Ω₀ — соответственно орт поляризации, волновой вектор и частота падающей волны.

В результате спектральная интенсивность рассеянного света поляризации s может быть определена через пространственно-временную корреляционную функцию флуктуаций диэлектрической проницаемости: $I_{is}(\mathbf{R}, \Omega) = \langle | \mathbf{E}(\mathbf{R}, \Omega) \cdot \mathbf{s} |^2 \rangle =$ $= Cs_{\alpha} s_{\gamma}^* i_{\beta} i_{\delta}^* \int_{V} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left(\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}(0, 0) \Delta \varepsilon_{\gamma\sigma}^*(\mathbf{q}, t) \right) \exp \left[i \left(\mathbf{k} \mathbf{q} - \omega t \right) \right], \quad (4)$

причем

$$\mathbf{k} = \frac{\Omega}{c} \frac{\mathbf{R}}{R} - \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i, \quad \omega = \Omega - \Omega_0, \quad C = \frac{\Omega^4 I_0 V}{4\pi^2 c^4 R^2} \mathbf{s}$$

где \mathbf{k}_s — волновой вектор рассеянного света, а угловые скобки означают усреднение по ансамблю. Дифференциальное (по частоте) сечение *) рассеяния определяется соотношением I_{is} (R, Ω)/ I_0 .

При получении (4) предположена статистическая однородность среды и стационарность флуктуаций во времени, так что корреляционная функция флуктуаций диэлектрической проницаемости зависит только от расстояния между точками $\mathbf{q} = \mathbf{q}'' - \mathbf{q}'$, в которых определяются тензоры $\Delta \varepsilon_{\gamma\delta}^*$ и $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$, и только от разности моментов времени t = t'' - t'. Использована также поперечность рассеянной волиы, $\mathbf{sR} = 0$. Таким образом, интенсивность рассеянного света в феноменологической теории полностью определяется тензором рассеяния

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega, \mathbf{k}) = C \int_{V} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \langle \Delta \varepsilon_{\alpha\beta}(0, 0) \, \Delta \varepsilon_{\gamma\delta}^{*}(\mathbf{q}, t) \rangle \exp\left[i(\mathbf{k}\mathbf{q} - \omega t)\right]. \tag{5}$$

Ряд полезных результатов может быть получен из анализа свойств симметрии сечения рассеяния. Свойства симметрии интегрального сечения рассеяния при произвольном виде тензора $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$, но без учета пространственной дисперсии среды, были рассмотрены Плачеком ³⁵. Бен-Ройвен и Гершон ³⁶ исследовали свойства симметрии дифференциального сечения рассеяния, воспользовавшись его выражением через симметричные тензоры поляризуемости частиц среды (см. (58)). В дальнейшем были псследованы свойства симметрии магнитного дипольного ³⁷, ³⁸ и электрического квадрупольного ³⁹ рассеяния, а также рассеяния мультиполями произвольного порядка ⁴⁰. В работе ⁴¹ рассмотрены свойства симметрии сечения рассеяния (4) на основе разложения симметричного тензора $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$ по неприводимым представлениям группы вращений. Здесь для краткости изложения мы воспользуемся известными представлениями тензоров (до четвертого ранга включительно) через инварианты соответствующей группы симметрии ⁴².

Если ограничиться рассмотрением симметричного тензора $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$, то тензор четвертого ранга $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(s)}(\omega, \mathbf{k})$ должен быть симметричен относительно перестановки индексов внутри пар $\alpha\beta$ и $\gamma\delta$, а также по перестановке пар индексов $\alpha\beta$ и $\gamma\delta$ — в силу принципа симметрии Онзагера. В случае изотропной среды с центром симметрии тензор $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(s)}(\omega, \mathbf{k})$ удовлетворяет еще и свойствам симметрии группы $\infty \cdot m$ (по Шубникову ⁴³; имеется выделенное направление, определяемое вектором \mathbf{k}) и поэтому может быть представлен линейной комбинацией с пятью независимыми коэффициентами. Удобно выбрать это представление в виде

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(s)}\left(\omega,\mathbf{k}\right) = \sigma_{1}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \sigma_{2}\mu_{\alpha\beta\gamma\delta} + \sigma_{3}\left(\delta_{\alpha\beta}\pi_{\gamma\delta} + \delta_{\gamma\delta}\pi_{\alpha\beta}\right) + \sigma_{4}\pi_{\alpha\beta}\pi_{\gamma\delta} + \sigma_{5}\nu_{\alpha\beta\gamma\delta}, (6)$$

^{*)} В данном обзоре везде используется дифференциальное по углам сечение рассеяния, что нигде це оговаривается особо.

$$\sigma_{j} = \sigma_{j}(\omega, k^{2}) \quad (j = 1, 2, ..., 5), \quad \pi_{\alpha\beta} = k_{\alpha}k_{\beta} - \frac{1}{3}k^{2}\delta_{\alpha\beta},$$

$$\mu_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{2}(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta},$$

$$\nu_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{4}(\delta_{\alpha\gamma}k_{\beta}k_{\delta} + \delta_{\alpha\delta}k_{\beta}k_{\gamma} + \delta_{\beta\gamma}k_{\alpha}k_{\delta} + \delta_{\beta\delta}k_{\alpha}k_{\gamma}) - \frac{k_{\alpha}k_{\beta}k_{\gamma}k_{\delta}}{k^{2}}.$$
(7)

Количество независимых коэффициентов здесь, естественно, такое же, как и в работе ⁴¹, хотя само представление тензора $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(s)}$ иное. Условия поперечности падающей и рассеянной волн могут привести к уменьшению числа независимых коэффициентов в выражении (4) по сравнению с представлением (6), однако подстановка $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ и (6) в формулу (4) и использование условий $\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{s} = 0$, и $\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{i} = 0$ показывают, что все пять независимых коэффициентов сохраняются. Рассеяние света в изотроцной среде без центра симметрии (что соответствует группе симметрии ∞) при симметричном тензоре $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$ характеризуется шестью независимыми коэффициентами ⁴¹.

Симметричный тепзор флуктуаций диэлектрической проницаемости можно представить суммой сферически-симметричной и бесшпуровой частей:

$$\Delta \varepsilon_{\alpha\beta} = \Delta \varepsilon \delta_{\alpha\beta} + \overline{\Delta} \varepsilon_{\alpha\beta}. \tag{8}$$

В выражении (6) коэффициент σ_1 появляется в результате флуктуаций скалярной части (8) и описывает чисто поляризованное рассеяние; σ_3 описывает корреляционную связь между скалярной и тензорной составляющими, а остальные коэффициенты обусловлены только тензорной составляющей. Результаты непосредственного вычисления $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(3)}$ в ²³ представлены именно в форме (6), что позволило найти важную связь между независимыми коэффициентами σ_j , описывающими рассеяние света, и гидродинамическими характеристиками среды.

В основе феноменологического вычисления 11,23 тепзора рассеяния σ^(s) лежит допущение полноты термодинамического описания состояния среды ^{25, 44}. В соответствии с этим допущением любое состояние среды, отличное от первоначального равновесного, определяемого плотностью ра и температурой Т_о, может быть при квазистатических процессах полностью описано тензором деформаций иав, отсчитываемых от равновесных значений, изменением температуры $T_1 = (T - T_0)/T_0$ и некоторым набором внутренних параметров, которые могут обладать различной тензорной размерностью. Другими словами, все термодинамические функции полностью определяются заданием uas, T₁ и указанного набора внутренних цараметров. Предполагается, что диэлектрическая проницаемость также определяется термодинамическим состоянием среды и, следовательно, ее изменение при малых отклонениях от равновесия выражается линейной комбинацией всех указанных параметров. Ясно, что для описания деполяризованного рассеяния необходимо включить в рассмотрение по меньшей мере один тензорный цараметр. Именно такая задача и была впервые решена Леонтовичем¹¹.

Из теории Леонтовича следует, что частотный интервал между смещенными компонентами триплета (низкотемпературная ветвь тонкой структуры крыла линии Рэлея), равный

$$2\Delta\omega_m \approx 2\sqrt{\mu_{\infty}/\rho_0 k},\tag{9}$$

должен убывать с ростом температуры, так как из теоретических представлений и непосредственных статистических оценок ⁴⁵ следует, что

где

632

высокочастотный модуль сдвига μ_{∞} медленно уменьшается с увеличением температуры. Наблюдение тонкой структуры крыла в сильновязких жидкостях (~10—10⁹ пуаз) обнаруживает именно такую зависимость ^{5, 9}. Но при малых вязкостях (~10⁻²—10⁻³ пуаз), вопреки предсказанию теории, $\Delta \omega_m$ слабо возрастает с температурой. В работе ⁵ было указано на то, что особенности поведения $\Delta \omega_m$ при любых вязкостях можно объяснить введением двух времен релаксации (максвелловского и анизотронии); теории ^{6, 32}, учитывающие (хотя и пе в самой общей форме) два релаксационных процесса, подтвердили такую возможность.

В работе Рытова ²³ введен набор произвольного числа релаксирующих скалярных ($\xi^{(i)}$) и лишенных следа симметричных тензорных ($\tilde{\zeta}^{(j)}_{\alpha\beta}$) параметров, определяющих состояние среды. Для флуктуаций диэлектрической проницаемости (без учета пространственной дисперсии) берется при этом выражение

$$\Delta \varepsilon = yu + zT_1 + \sum_{\mathbf{i}} m_i \xi^{(i)},$$

$$\Delta \widetilde{\varepsilon}_{\alpha\beta} = x \widetilde{u}_{\alpha\beta} + \sum_{\mathbf{j}} n_j \widetilde{\zeta}^{(j)}_{\alpha\beta},$$
(10)

где x, y, z, m_i и n_j — вещественные постоянные, а тензор $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(s)}$ выражается суперпозицией корреляционных функций флуктуаций параметров $u, u_{\alpha\beta}, T_1, \xi^{(i)}$ и $\tilde{\zeta}_{\alpha\beta}^{(i)}$. Для вычисления последних полагается, в соответствии с гипотезой Онзагера, что эволюция флуктуаций в среде подчиняется макроскопическим уравнениям движения — уравнениям гидродинамики (баланса массы, импульса и энергии или энтропии) и дополнительным уравнениям релаксационного типа (см. (12)), которые, по предположению, описывают изменение внутренних параметров $\xi^{(i)}$ и $\tilde{\zeta}_{\alpha\beta}^{(j)}$. Конечно, уравнения для дополнительных параметров не обязательно должны быть релаксационными *), и, в конечном счете, их вид определяется постановкой задачи. Так, при изучении рассеяния света растворами макромолекул, жидкими кристаллами или флуктуациями концентраций используются уравнения диффузионного типа. В свою очередь релаксационные уравнения могут иметь более сложную структуру, чем используемая ниже, например, при учете инерционных эффектов (см. ⁹⁰).

Существенно подчеркнуть то важное обстоятельство, что уравнения движения не являются однородными^{23, 30}. Это — уравнения флуктуационной гидродинамики, содержащие в правых частях флуктуационные (ланжевеновские) силы, так что получаемый спектр флуктуаций параметров соответствует вынужденному движению среды под воздействием такого рода сил. Это обстоятельство, хотя в известной мере и очевидное, было подробно рассмотрено в недавней методической заметке ⁴⁶.

Вычисление тензора рассеяния $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(s)}(\omega, \mathbf{k})$ не требует введения какойлибо специальной системы координат (см. ^{23,30}), по для описания спектра рассеянного света, соответствующего определенным экспериментальным условиям, удобно использовать систему координат, указанную на рис. 1. Ось *x* направлена вдоль вектора рассеяния $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$, а плоскость *x*, *y* совнадает с плоскостью рассеяния, определяемой векторами $\mathbf{k}_i \mathbf{u} \mathbf{k}_s$.

Для пллюстрации применения ФДТ в теории Рытова и сравпения ее с появившимися в последующем статистическими теориями достаточно

^{*)} Релаксационными уравнениями или уравнениями релаксационного типа мы будем называть уравнения, содержащие лишь временные производные от внутренних параметров и в основном линейные уравнения вида (12). Будут употребляться и такие выражения, как механизм релаксации, процесс релаксации, уравнение релаксации, если речь будет идти о произвольном процессе установления равновесия.

рассмотреть описание деполяризованной составляющей I_{VH} (первый индекс указывает поляризацию (вертикальную) падающего света, а второй — поляризацию (горизонтальную) рассеянного света). Учитывая, что $\mathbf{k} = \{k, 0, 0\}, \mathbf{i} = \{0, 0, 1\}$ и $\mathbf{s} = \{-\cos \theta/2, \sin \theta/2, 0\}$, находим в соответствии с (4)

$$\begin{split} I_{VH}\left(\omega\right) \sim \left\langle \Delta\varepsilon_{xz}\Delta\varepsilon_{xz}^{*}\left(\omega\right)\right\rangle \cos^{2}\frac{\theta}{2} + \left\langle \Delta\varepsilon_{yz}\Delta\varepsilon_{yz}^{*}\left(\omega\right)\right\rangle \sin^{2}\frac{\theta}{2} + \\ + \left(\left\langle \Delta\varepsilon_{xz}\Delta\varepsilon_{yz}^{*}\left(\omega\right)\right\rangle - \left\langle \Delta\varepsilon_{yz}\Delta\varepsilon_{xz}^{*}\left(\omega\right)\right\rangle\right) \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2} \end{split}$$

В силу (6) выражение в круглых скобках равно нулю. Поэтому

$$I_{VH}(\omega) \sim \left\langle \Delta \varepsilon_{xz} \Delta \varepsilon_{xz}^*(\omega) \right\rangle \cos^2 \frac{\theta}{2} + \left\langle \Delta \varepsilon_{yz} \Delta \varepsilon_{yz}^*(\omega) \right\rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} . \tag{11}$$

Затем следует учесть, что $\widetilde{u}_{yz}=0$ и для нахождения второго слагаемого



Рпс. 1. Система координат, используемая для вычисления спектра рассеянного света.

в (11) достаточно записать уравнения лишь для внутренних параметров, которые согласно²³ принимают в дапном случае вид

$$\tau_{j} \widetilde{\zeta}_{yz}^{(j)} = -\widetilde{\zeta}_{yz}^{(j)} + \widetilde{Z}_{yz}^{(j)}, \qquad (12)$$

где $\widetilde{Z}_{yz}^{(j)}$ — флуктуационная сила, энергетически сопряженная с $\widetilde{\zeta}_{yz}^{(j)}$.

Ограничимся далее рассмотрением случая двух тензорных внутренних параметров (j = 1, 2), когда спектр флуктуаций $\tilde{\zeta}_{yz}^{(1)}$ и $\tilde{\zeta}_{yz}^{(2)}$, в соответствии с (12), представляет собой сумму двух несмещенных лоренцианов с полуширинами τ_1^{-1} и τ_2^{-1} .

Для вычисления первого слагаемого в (11) необходимо, кроме уравнений релаксационного типа для внутренних параметров, записать также уравнение переноса импульса:

$$\dot{\rho}_{0} \overset{\cdot \cdot}{\delta_{z}} = \frac{\partial}{\partial x} \left(2\mu_{\infty} \widetilde{u}_{zx} + 2\eta \overset{\cdot \cdot}{u}_{zx} + N_{1} \widetilde{\zeta}_{zx}^{(1)} + N_{2} \widetilde{\zeta}_{zx}^{(2)} \right) + F_{z},$$

$$\tau_{1} \overset{\cdot \cdot}{\zeta}_{zx}^{(1)} = -\widetilde{\zeta}_{zx}^{(1)} - N_{1} \widetilde{u}_{zx} + \widetilde{Z}_{zx}^{(1)}, \quad \tau_{2} \overset{\cdot \cdot}{\zeta}_{zx}^{(2)} = -\widetilde{\zeta}_{zx}^{(2)} - N_{2} \widetilde{u}_{zx} + \widetilde{Z}_{zx}^{(2)};$$
(13)

здесь, таким образом, мы получаем систему трех уравнений, и для определения спектра флуктуаций необходимо, в соответствии с ФДТ⁴⁷, перейти в (13) к (ω , **k**)-представлению ($\partial/\partial \mathbf{q} \rightarrow i\mathbf{k}$, $\partial/\partial t \rightarrow i\omega$) и разрешить полученные при этом уравнения относительно обобщенных координат. Компоненты матрицы, выражающей обобщенные координаты через флуктуационные силы (так называемой матрицы обобщенной восприимчивости) определяют спектральные плотности соответствующих обобщенных координат.

Следует отметить, что введение в уравнения релаксационной гидродинамики частотно-независимой вязкости означает нарушение соотношений Крамерса — Кронига ²³. При наличии такой вязкости интегральные интенсивности расходятся. Поэтому ее присутствие может иметь лишь тот смысл, что в действительности она обусловлена одним или несколькими релаксирующими параметрами, у которых, однако, времена релаксации настолько малы, что в интересующей нас области частот дисперсия еще не проявляется (от « 1). Другими словами, в теории, не ограничивающей числа релаксирующих внутренних параметров, введение частотно-независимых вязкостей (как сдвиговой, так и объемной) не является необходимым, и поэтому в (13) можно положить $\eta = 0$.

Переход к неполному описанию, т. с. исключение из системы уравнений типа (13) всех или части внутренних параметров, приводит к частотнозависимым коэффициентам в оставшихся уравнениях (после перехода к (w, k)-представлению). Полученная новая система уравнений может быть применена к исследованию рассеяния света, если предварительно, с помощью уравнений движения для исключаемых параметров, провести их исключение и из выражений (10). Тогда тензор Δε_{αβ} будет определяться не только флуктуациями оставшихся параметров, но и флуктуационными силами, сопряженными исключаемым параметром. Корреляционные функции флуктуаций оставшихся параметров не зависят от того, используется ли полное или неполное описание ²³, но ограничиться в тензоре рассеяния только ими нельзя именно потому, что в выражение для $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$ входят теперь флуктуационные силы. Следует, однако, подчеркнуть, что введение в теорию рассеяния света частотно-зависимых характеристик среды без явного привлечения тех внутренних параметров, которые обусловливают эту дисперсию, вообще говоря, возможно. Такое неполное описание тепловых флуктуаций в среде допустимо тогда, когда среди набора внутренних нараметров, определяющих отклонение среды от равновесного состояния, имеются такие, которые не входят в тензор флуктуаций диэлектрической проницаемости. Эти параметры *) могут быть исключены из полной системы уравнений релаксационной гидродинамики. Влияние на рассеяние таких «оптически бездеятельных» параметров исчерпывается обусловленной ими дисперсией гидродинамических и мехапооптических характеристик среды.

Как показано в работе ²³, для жидкости из равенства нулю низкочастотного предела модуля сдвига следует условие

$$2\mu_{\infty} = N_1^2 + N_2^2. \tag{14}$$

Кроме того, требование конечности интегральной интенсивности рассеянного света приводит в этом случае к следующему соотношению между механооптическими (x, n;) и гидродинамическими (N_i) коэффициентами:

$$x = n_1 N_1 + n_2 N_2. (15)$$

При учете двух релаксирующих параметров, в соответствии с (11) — (13), для спектральной интенсивности I_{VH} рассеянного света получается выражение 48 $IVH(\omega, \mathbf{k}) \sim$

$$\sim -\frac{k_B T}{2\pi i \omega} \left[\frac{X^2}{4 (\mu k^2 - \rho_0 \omega^2)} k^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{n_1^2}{1 + i\omega \tau_1} + \frac{n_2^2}{1 + i\omega \tau_2} \right) - \kappa. c. \right], (16)$$

$$\mu = \frac{i\omega}{2} \left(\frac{N_1^2 \tau_1}{1 + i\omega \tau_2} + \frac{N_2^2 \tau_2}{1 + i\omega \tau_2} \right), \quad X = i\omega \left(\frac{n_1 N_1 \tau_1}{1 + i\omega \tau_2} + \frac{n_2 N_2 \tau_2}{1 + i\omega \tau_2} \right)$$

$$\mu = \frac{i\omega}{2} \left(\frac{N_1^2 \tau_1}{1 + i\omega \tau_1} + \frac{N_2^2 \tau_2}{1 + i\omega t_2} \right), \quad X = i\omega \left(\frac{n_1 N_1 \tau_1}{1 + i\omega \tau_1} + \frac{n_2 N_2 \tau_2}{1 + i\omega \tau_2} \right)$$

Строение спектра (16) в общем случае при различных соотношениях между параметрами явно не просматривается. Пример результатов, полученных при помощи ЭВМ, приведен в работе ³³ в виде графиков, на которых показано изменение характера спектра $I_{VH}(\omega)$ при угле рассеяния $\theta = \pi/2$ в зависимости от низкочастотной визкости $\eta_0 = 1/2 (N_1^2 \tau_1 + N_2^2 \tau_2)$. Эти результаты показывают, что теория объясняет появление дублета при малых и триплета при больших вязкостях. Вместе с тем следует отметить, что зависимость от вязкости по расстояния 2 Доm между максимумами тонкой структуры в области дублета не соответствует экспериментально наблюдаемой. Этот недостаток может быть устранен более удачным подбором параметров (см. 147).

^{*)} С. М. Рытов предложил назвать их «оптически бездеятельными» нараметрами. с тем чтобы не пользоваться термином «оптически пеактивные», обычно используемым в совсем другом смысле.

В. С. ВИХРЕНКО

Остановимся теперь на общих соотношениях, касающихся коэффициентов деноляризации и отношений интегральных интенсивностей различных составляющих рассеянного света. Положив $\theta = \pi/2$ и используя указанную на рис. 1 систему координат, после свертки общего выражения (6) с ортами падающей и рассеянной волн согласно (4) находим соответствующие составляющие рассеянного света:

$$I_{VV}(\omega, k^{2}) = \sigma_{1} + \frac{2}{3} \sigma_{2} - \frac{2}{3} k^{2} \sigma_{3} + \frac{1}{9} k^{4} \sigma_{4},$$

$$I_{VH}(\omega, k^{2}) = I_{HV}(\omega, k^{2}) = \frac{1}{2} \sigma_{2} + \frac{1}{8} k^{2} \sigma_{5},$$

$$I_{HH}(\omega, k^{2}) = \frac{1}{2} \sigma_{2} + \frac{1}{12} k^{4} \sigma_{4}.$$
(17)

При рассеянии назад ($\theta = \pi$) находим

$$I_{VV}(\omega, k^2) = I_{HH}(\omega, k^2) = \sigma_1 + \frac{2}{3} \sigma_2 - \frac{2}{3} k^2 \sigma_3 + \frac{1}{9} k^4 \sigma_4,$$

$$I_{VH}(\omega, k^2) = I_{HV}(\omega, k^2) = \frac{1}{2} \sigma_2.$$
(18)

В изотропной жидкости с пренебрежимо малым радиусом а пространственной дисперсии (по сравнению с нараметром $\hat{\lambda} = k^{-1}$; этому условию удовлетворяет большинство исследуемых объектов, по крайней мере при малых вязкостях и при не слишком малых углах рассеяния) интегральное сечение рассеяния не должно зависеть от вектора рассеяния k (см., например, ⁴¹). Действительно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(s)}(\omega, \mathbf{k}) \, d\omega = C \int_{V} \langle \Delta \varepsilon_{\alpha\beta}(0, 0) \, \Delta \varepsilon_{\gamma\delta}^{*}(0, \mathbf{q}) \rangle \, e^{-i\mathbf{k}\mathbf{q}} \, d\mathbf{q} = \sigma_{10}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \sigma_{20}\mu_{\alpha\beta\gamma\delta}.$$
(19)

Выражение справедливо с точностью до членов порядка a/\hbar . Величины σ_{10} и σ_{20} представляют собой интегралы по частоте от $\sigma_1(\omega, k^2)$ и $\sigma_2(\omega, k^2)$ и уже не зависят от k^2 . Кроме того, $\sigma_{30} = \sigma_{40} = \sigma_{.0} = 0$, так что для интегральных интенсивностей имеем

$$I_{VV} = \sigma_{10} + \frac{2}{3} \sigma_{20}, \quad I_{HH} = I_{VH} = I_{HV} = \frac{1}{2} \sigma_{20} \left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) , \quad (20)$$

$$I_{VV} = I_{HH} = \sigma_{10} + \frac{2}{3} \sigma_{20}, \quad I_{VH} = I_{HV} = \frac{1}{2} \sigma_{20} (\theta = \pi).$$
(21)

Отсюда следует, что в случае симметричного тензора флуктуаций диэлектрической проницаемости и в пренебрежении пространственной дисперсией в выражениях (10) коэффициент деполяризации, рассчитанный по интегральным интенсивностям, есть

$$\Delta_{u} = \frac{I_{VH}}{I_{VV}} = \frac{I_{HH}}{I_{VV}} = \frac{3\sigma_{20}}{6\sigma_{40} + 4\sigma_{20}} , \qquad (22)$$

а составляющая рассеянного света I_{VV} может быть выражена через коэффициент о₁₀, описывающий чисто поляризованное рассеяние, с учетом поправки Кабанна

$$I_{VV} = \sigma_{10} \left(1 - \frac{4}{3} \Delta_u \right)^{-1}.$$
 (23)

К соотношениям (22), (23) должна приводить любая теория, включающая оба указанных допущения.

Как следует из (19), интегральные интенсивности света, рассеянного на сферической и на лишенной следа частях тензора $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$, можно рассматривать независимо друг от друга, а коэффициент деполяризации асимметричного рассеяния оказывается равным $\widetilde{\Delta}_u = 3/4$.

Вместе с тем, из (17) следует, что коэффициент деполяризации на тех участках спектра, строение которых существенно зависит от k, отличается от (22) и в общем случае выделить $\tilde{\Delta}_u$ уже невозможно. Зависимость от вектора рассеяния k, очевидно, проявляется при $\omega \sim \omega^* = kc$ (c — характерная скорость распространения механических возмущений в среде). Поэтому в спектральной области $\omega \gg \omega^*$ формулы (17) и (18) должны приобретать вид (20) и (21) (σ_1 и σ_2 будут функциями ω , но не k^2), что в свою очередь приводит к (22) и (23). Коэффициент деполяризации Δ_u не будет равен З/4 и в спектральной области $\omega \gg \omega^*$, если имеются скалярные внутренние параметры (которые и дают вклад в σ_1) с достаточно малыми временами релаксации. Аналогичные выводы были сделаны в ²³ по отношению к коэффициенту деполяризации естественного света на основании явных выражений для коэффициентов σ_j (ω , k^2), найденных в этой работе. Полученные в ²³ выражения позволяют найти соотношение между интегральными интенсивностями узкой и широкой составляющих деполяризованного спектра. Так как полная интегральная интенсивность (для жидкостей) равна

$$I_{VH} \sim \frac{1}{2} k_B T \sum_{i} n_j^2, \qquad (24)$$

в случае двух релаксирующих параметров получим

$$\frac{I_{\rm map}}{I_{\rm y3K}} = \frac{n_2^2}{n_1^2} \quad (\tau_1 > \tau_2). \tag{25}$$

Рытов показал²³, что предложенные ранее релаксационные теорин^{19, 20, 32} являются частными случаями его более общей теории. Отметим, что и появившаяся позже теория⁴⁹ также является частным случаем общей теории, учитывающей два релаксационных процесса.

Дальнейшее развитие феноменологической теории может идти в различных направлениях, в частности может быть использована более сложная модель релаксационного процесса. Как известно, для объяснения особенностей дисперсии и поглощения гиперзвука в жидкостях при больших вязкостях (см. работу ⁵⁰) была предложена пространственно нелокальная модель жидкости ⁵¹. Возможно, что эта же модель жидкости окажется полезной и при рассмотрении деполяризованного рассеяния в сильновязких жидкостях ⁹.

Другой интересный аспект задачи о рассеянии света состоит в том, что тензор флуктуаций диэлектрической пропицаемости $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$ в общем случае не обязан а priori удовлетворять каким-либо условиям симметрии (см. ⁵², § 81). Вполне допустимо поэтому формальное обобщение теории, учитывающее антисимметричную часть $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$. Такое обобщение приводит к интересным физическим следствиям ⁵³.

Физической основой введения антисимметричной части $\Delta \varepsilon_{\alpha\beta}$ является наличие у среды, состоящей из несферических частиц, антисимметричной части тензора деформаций ^{54, 55}, которая тоже может приводить к рассеянию света (антисимметричная часть тензора деформаций, пе учитывающая внутренних вращательных степеней свободы, а описывающая поворот среды как целого, как известно, не может вызвать рассеяние света ⁵²).

В работе ⁵³ тензор флуктуаций диэлектрической проницаемости выражен через тензор деформаций. Влияние дополнительных параметров, которые обусловливают флуктуации диэлектрической проницаемости, учитывается только через дисперсию гидродинамических и механооптических коэффициентов. При такой постановке задачи в спектре рассеянного света отсутствуют члены, обусловленные явной зависимостью диэлектрической проницаемости от дополнительных параметров, приводящих к дисперсии коэффициентов, т. е. использовано неполное описание. Однако это не меняет общих выводов, сделанных в этой работе.

Прежде всего следует отметить увсличение числа независимых коэффициентов, характеризующих тензор рассеяния:

 $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega, \mathbf{k}) = \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(s)}(\omega, \mathbf{k}) + \sigma_{\delta}(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) + \sigma_{7}(\overline{s_{\alpha\beta}a_{\gamma\delta}} + \overline{a_{\alpha\beta}s_{\gamma\delta}}) + \sigma_{8}\overline{a_{\alpha\beta}a_{\gamma\delta}}, \quad (20)$ rge

$$\overline{s_{\alpha\beta}a_{\gamma\delta}} = \frac{1}{4} \left(k_{\alpha}k_{\gamma}\delta_{\beta\delta} - k_{\alpha}k_{\delta}\delta_{\beta\gamma} - k_{\beta}k_{\gamma}\delta_{\alpha\delta} - k_{\beta}k_{\delta}\delta_{\alpha\gamma} \right),$$
$$\overline{a_{\alpha\beta} \begin{cases} s_{\gamma\delta} \\ a_{\gamma\delta} \end{cases}} = \frac{1}{4} \left(k_{\alpha}k_{\gamma}\delta_{\beta\delta} \pm k_{\alpha}k_{\delta}\delta_{\beta\gamma} - k_{\beta}k_{\gamma}\delta_{\alpha\delta} \mp k_{\beta}k_{\delta}\delta_{\alpha\gamma} \right).$$

Через *s* и *a* в этих выражениях обозначены симметричная и антисимметричная части тензора по соответствующей паре индексов. Интегральное сечение рассеяния определяется тремя независимыми коэффициентами:

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(0)} = \sigma_{10}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \sigma_{20}\mu_{\alpha\beta\gamma\delta} + \sigma_{60} \left(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}\right). \tag{27}$$

Для интегральных интенсивностей при рассеянии под прямым углом ($\theta = \pi/2$) из (27) находим

$$I_{VV} = \sigma_{10} + \frac{2}{3} \sigma_{20}, \quad I_{HH} = \frac{1}{2} \sigma_{20} + \sigma_{60}, \quad I_{VH} = I_{HV} = \frac{1}{2} (\sigma_{20} + \sigma_{60}), \quad (28)$$

а при рассеянии назад ($\theta = \pi$)

$$I_{VV} = I_{HH} = \sigma_{40} + \frac{2}{3} \sigma_{20}, \quad I_{VH} = I_{HV} = \frac{1}{2} (\sigma_{20} + \sigma_{60}).$$
(29)

Уже здесь появляется отличие в поляризационных свойствах рассеянного света. В отличие от (20), имеем из (28), т. е. при $\theta = \pi/2$,

$$I_{HH} - I_{VH} = \frac{1}{2} \sigma_{60} \neq 0.$$
 (30)

Очевидно, увеличивается и коэффициент деполяризации по интегральным интенсивностям, так как антисимметричная часть тензора диэлектрической проницаемости, давая вклад в деполяризованное рассеяние, не изменяет поляризованную составляющую.

Интересные следствия получаются и для дифференциального сечения рассеяния в спектральной области, зависящей от вектора рассеяния k. Отметим здесь полученное в ⁵³ соотношение, свидетельствующее о нарушении обычно используемой трактовки принципа обратимости в оптике ⁵⁶:

$$I_{VH}(\omega) = I_{HV}(\omega). \tag{31}$$

Из (26) следует, что

$$I_{VH}(\omega) - I_{HV}(\omega) = \frac{1}{2} \sigma_7(\omega, k^2).$$
(32)

Однако видимого противоречия с принципом микроскопической обратимости на самом деле нет, так как последовательное применение этого принципа к рассеянию света приводит к выражению, отличному от (31). При достаточно высоких температурах и при $\omega \ll \Omega_0$, таких, что $[(\Omega_0 + \omega)/\Omega_0]^4 \exp(\hbar \omega/k_B T) \approx 1$, принцип обратимости в оптике принимает вид ⁵²

$$I_{VH}(\Omega_0, \omega) = I_{HV}(\Omega_0 + \omega, -\omega), \qquad (33)$$

где в левой части по-прежнему Ω_0 — частота падающего света, а Ω_0 + + ω — рассеянного. Выражения (33) и (31) эквивалентны, если интенсивность расеянного света слабо зависит от Ω_0 . Как показали Ландсберг и Мандельштам ⁵⁷, когда частота падающего света попадает в область, близкую к полосе поглощения рассеивающего вещества, интенсивность рассеянного света сильно зависит от Ω_0 . Равенство (31) тогда теряет силу. Из разложения правой части равенства (33) в ряд в окрестности частоты Ω_0 следует, что в общем случае интенсивности $I_{VH}(\omega)$ и $I_{HV}(\omega)$ не равны между собой и, кроме того, несимметричны относительно точки $\omega = 0$.

Сопоставляя (32) с выражением (19) работы ⁵³, можно выразить $\sigma_7(\omega, k^2)$ через гидродинамические характеристики среды. Интеграл по частоте от коэффициента σ_7 равен нулю, вследствие чего интегральные интенсивности I_{VH} и I_{HV} одинаковы.

Несимметричный тензор флуктуаций диэлектрической проницаемости рассматривался в работе ⁵⁸, где теория рассеяния строилась на основе уравнений движения сплошной среды с внутренними вращательными степенями свободы. Однако в вычислениях допущены ошибки и авторы работы приходят к утверждению, что выражение (31) остается в силе, противоречащему общим свойствам симметрии тензора рассеяния (26). В более поздней работе ⁵⁹ антисимметричная часть тензора Δε_{αβ} ие рассматривалась, хотя уравнения гидродинамики записаны с учетом аптисимметричной части тспзора деформации и дополпены уравпением баланса кишетического момента. На результатах, полученных в работе ⁵⁹, мы остановимся в разделе б) гл. 3.

3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

Феноменологические теории рассеяния, естественнио, порождают стремление к развитию молекулярной теории этого явления и прежде всего к выяснению молекулярно-кинетического смысла вводимых ими понятий. Для рассмотренных релаксационных теорий Леонтовича и Рытова наиболее важным с этой точки зрения является установление микроскопического смысла феноменологических внутренних параметров. К фундаментальным задачам статистической теории относятся опирающийся на конкретную молекулярную модель вещества вывод уравнений, определяющих кинетику этих параметров, и получение явных выражений для входящих в уравнения времен релаксации и кинетических коэффициентов. Наряду с этим статистические методы должны давать возможность рассматривать на основе той же молекулярной модели другие оптические явления (эффекты Керра, Максвелла, Коттон — Муттона; см., например, ^{1, 60-63}) и, следовательно, выявить существующие связи между их характеристиками.

а) Механизмы рассеяния света и јего деполяризации. Основные представления, на базе которых развивается статистическая теория молекулярного рассеяния света, были разработаны Кирквудом ⁶⁴ и в особенности Ивоном ¹⁶. Кирквуд получил выражение для статической диэлектрической проницаемости системы несферических поляризуемых частиц, а Ивон рассмотрел рассеяние света в системе оптически изотропных молекул.

Представление о молекулах как поляризуемых структурных элементах среды широко использовалось и ранее при рассмотрении рассенния света. Так, деполяризация рассеянного света — со времени ее обнаружения в газах ⁶⁵ и жидкостях ⁶⁶ — считалась обусловленной оптической анизотропией частиц среды. Рэлей 67 выразил коэффициент деполяризации через главные значения тензора поляризуемости молекул в предположении равновероятного и взаимпо независимого распределения их ориентаций. На основании этого расчета Кабанн 68 ввел в формулу Эйнштейна для интегральной интенсивности рассеянного света поправку на деполяризованное рассеяние, вид которой остается неизменным при учете и вращения частиц⁶⁹, и ориептационной корреляции между ними ⁷⁰. К такому же виду поправочного множителя приводят феноменологические теории Леонтовича и Рытова, что и понятно, так как поправка Кабанна (см. (23)) следует из общих свойств симметрии тензора рассеяния (6) и не может изменяться в зависимости от той или иной конкретизации механизма деполяризации.

Деполяризация света, рассеянного системой оптически изотропных частиц, не находит объяспения в рамках указапного выше механизма и поэтому требует особого обсуждения.

Еще Рэлей ¹⁴ и Кабанн ⁶⁸ паблюдали деполяризованную составляющую света, рассеянного в метане, четыреххлористом углероде и даже в инертных газах. Однако вплоть до последнего времени экспериментальные трудности не позволяли уверенно говорить о действительном наблюдении эффекта деполяризации в этих веществах (см. ¹, стр. 224). Широкие экспериментальные исследования деполяризации света в инертных газах стали возможными благодаря развитию лазерной техники. Как отмечено во Введении, они были начаты в работах ^{12, 13}, и к настоящему времени накоплен достаточно обширный материал ^{71–79}. Детальному исследованию спектра деполяризованного рассеяния света в четыреххлористом углероде, молекулы которого являются оптически изотропными, посвящена работа ⁸⁰.

Теоретически деполяризация света, рассеянного системой оптически изотропных частиц, рассматривалась в работе ¹⁶. Появление деполяризованной составляющей объяснялось взаимодействием диполей, индуцированных в частицах волной падающего света. Ранее на этот же механизм деполяризации указывал Ганс ¹⁵ (см. также ⁸¹). Но этим работам, повидимому, в свое время не было придано должное значение, а деполяризацию иногда пытались объяснить рэлеевским механизмом, т. е. анизотропией частиц.

Развитие теории молекулярного рассеяния света показало, что для полного описания этого явления необходим учет многих факторов. В первых теоретических исследованиях, начиная с работ 67, 68, рассматривался наиболее простой механизм рассеяния и деполяризации света, при котором каждая молекула среды представлялась поляризуемой частицей, подвергающейся воздействию световой волны и излучающей свет независимо от остальных частиц системы; воздействие окружения на данную частицу учитывалось разве лишь через выражения типа формулы Лорентц — Лоренца для внутреннего поля в среде. Различные эффекты корреляции были учтены в дальнейшем. Так, Ивон ¹⁶ построил общую теорию интегральной интенсивности поляризованного и деполяризованного рассеяния света системой оптически изотропных частиц с учетом корреляции между их пространственными положениями и взаимодействия между дипольными моментами, индуцируемыми в частицах. Последнее приводит к флуктуациям локального поля, действующего на частицу, и обусловливает анизотропное рассеяние в системе сферически-симметричных частиц. Новым явилось и то, что пространственные корреляции описывались частичными функциями распределения.

Ряд работ был посвящен исследованию только пространственных корреляций изотропных частиц. Давыдов ⁸² развил теорию, в которой выразил характеристики интегральной интенсивности рассеянного света в виде ряда по групповым интегралам Майера. Результат, полученный в этой работе, мог бы быть представлен в виде разложения по плотности, но в дапном случае удалось просуммировать ряд и получить формулу Эйнштейна для обычных состояний рассеивающей среды и формулу Орпстейна — Цернике, описывающую рассеяние вблизи критической точки. В работе Цимма ⁸³, как и в ¹⁶, также использованы для описания пространственных корреляций частичные функции распределения, по без учета флуктуаций локального поля. К работам ^{82, 83} примыкает по своей идее работа Комарова и Фишера ⁸⁴, рассмотревших более общую задачу определения спектрального состава рассеянного света и выразивших конечный результат через пространственно-временные функции Ван-Хова.

Влияние корреляции ориентаций несферических частиц на рассеяние света рассмотрел Ансельм ⁷⁰. В дальнейшем исследованию этого влияния было посвящено довольно много работ (см. например, ^{85–87}). Букингем и Стефан ¹⁸ вычислили интегральную интенсивность рассеянного света и его деполяризацию с учетом как ориентационных и пространственных корреляций системы несферических поляризуемых частиц, так и флуктуаций локального поля. Ряд работ в развитие этого направления был выполнен Келихом (см. ⁸⁸). Нахождение спектра рассеянного света привлекло широкий интерес сравнительно недавно. Первоначально расчеты основывались на рассмотрении броуновского движения независимых друг от друга рассеивающих частиц⁸⁹⁻⁹¹. По сути дела, эти теории являются феноменологическими, хотя в них и используется понятие о тензоре поляризуемости молекулы. Роль статистических методов здесь сведена к обоснованию уравнений Ланжевена для броуновского движения несферической частицы и вычислению коэффициентов трения (см. ⁹¹⁻⁹³).

Пекора и Стил⁹⁴ обобщили подход работы ⁸⁴, в которой рассматривалась система сферических частиц, и исследовали спектр рассеянного света системой несферических частиц. Дифференциальное сечение рассеяния было выражено через обобщенные пространственно-временные функцип Ван-Хова, учитывающие ориентацию частиц. Таким образом, в работе ⁹⁴ принято во внимание только влияние на спектр рассеянного света пространственных и ориентационных корреляций частиц, но не флуктуаций локального поля. Хеллворт ⁶² учел также и взаимодействие между индуцированными в частицах дипольными моментами и наряду с рассеянием света рассмотрел эффект Керра. В этой работе получено соотношение между постояпной Керра и коэффициентами рассеяния и деполяризации, но недостаточная точность экспериментальных данных не позволила сделать надежные выводы о справедливости использованных предположений.

Во всех перечисленных работах по статистической теории молекулярного рассеяния света было использовано понятие о тензоре поляризуемости частицы в среде, который обычно отождествлялся с тензором поляризуемости частицы в вакууме, а иногда рассматривался в качестве тензорного параметра, который должен определяться экспериментально. Между тем понятие поляризуемости молекулы в среде встречает серьезные затрудиения, обусловленные паличием взаимодействия данной частицы с остальными.

Мазур с сотрудниками ⁹⁵ показал, что введение тензора поляризуемости отдельной частицы возможно, но только при наличии его зависимости от положений всех остальных частиц системы, в силу чего он сам будет *флуктуирующей* величиной. Поэтому в спектре рассеянного света необходимо учитывать вклад и от флуктуаций тензора поляризуемости молекулы, обусловленных воздействием окружающих частиц. Этот эффект, наряду с флуктуациями локального поля, шпроко привлекается для объяснения деполяризации света, рассеянного системами сферическисимметричных частиц ^{12, 13, 71–79, 96–100}. Количество работ, в которых в дальнейшем предпринимались попытки вычисления тензора поляризуемости частицы в среде, невелико (см. ^{101–105}).

Тензор поляризуемости зависит также от внутреннего состояния молекулы. В задаче о молекулярном рассеянии свста можно препебречь возбуждением электронных уровней, а возбуждение колебательных степеней свободы удобно описывать разложением тензора поляризуемости в ряд по соответствующим внутренним координатам молекулы ⁶²:

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^{(0)} + \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\alpha}}{\partial q_{\alpha} \ \partial q_{\beta}} \right)^{(0)} q_{\alpha} q_{\beta} + \dots , \qquad (34)$$

где индекс (0) указывает па значение величины в основном состоянии молекулы. Именнио на таком разложении основан классический вариант теории комбинационного рассеяния света (см. ¹⁰⁶). Не исключена возможность, что рассеяние, обусловленное флуктуацими α из-за возбуждения колебательных степеней свободы, может дать значительный вклад в рассматриваемый участок спектра молекулярного рассеяния (0—150 см⁻¹), но обсуждение этого вопроса выходит за рамки данного обзора. Возбуждение внутренних степеней свободы молекул может сказаться на молекулярном рассеянии света и иным путем. Внутренние координаты молекулы q_{α} входят в число внутренних параметров, определяющих отклонение рассеивающей системы от состояния равновесия. Поэтому, если ограничиться в (34) первым членом разложения $\alpha^{(0)}$, колебательные степени свободы молекул проявятся в спектре рассеянного света через частотную дисперсию гидродинамических коэффициентов (в газах процессы, обусловливающие такую дисперсию, называют кнезеровскими), т. е. будут влиять на спектр как «оптически бездеятельные» параметры. Исследованию этого влияния на спектр поляризованного рассеяния света посвящены работы ^{107, 148}.

В работах ⁹⁵ имелся в виду именно тензор поляризуемости $\alpha^{(0)}$, соответствующий невозбужденному внутреннему состоянию частицы. В дальнейшем мы тоже будем полагать $\alpha = \alpha^{(0)}$; величина α_0 будет обозначать поляризуемость частицы в вакууме.

б) Выделение «оптически активных» параметров. Предположим, что можно ввести тензор поляризуемости *i*-й молекулы α_i , зависящий от положения остальных частиц системы. Это означает, что дипольный момент, индуцируемый в частице, будет определяться действующим на частицу локальным полем E_i (q_i):

$$\mathbf{p}_i = \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{E}_i \ (\mathbf{q}_i). \tag{35}$$

В свою очередь локальное поле в точке q_i определяется внешним полем $E(q_i)$ и полями, индуцированными остальными частицами системы:

$$\mathbf{E}_{i}\left(\mathbf{q}_{i}\right) = \mathbf{E}\left(\mathbf{q}_{i}\right) + \sum_{j \neq i}^{N} \mathbf{T}_{ij} \cdot \mathbf{p}_{j}\left(\mathbf{q}_{j}\right).$$
(36)

Тензор **T**_{ij} описывает взаимодействие диполей и, если не учитывать запаздывания, определяется выражением

$$\mathbf{T}_{ij} = -\frac{1}{4\pi r_{ij}^3} \left(\mathbf{I} - 3 \, \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right), \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i. \tag{37}$$

Дипольный момент, индуцированный в произвольной частице, получается в результате решения системы уравнений (35) и (36). Отметим, что в более общем случае мультипольных взаимодействий линейная по наложенному полю $\mathbf{E}(\mathbf{q}_i)$ часть дипольного момента \mathbf{p}_i содержит гиперполяризуемости частиц ¹⁸, ⁸⁸.

Для обоснования возможности введения поляризуемости отдельной частицы в среде Янсен, Мазур и Мендель ⁹⁵ использовали квантовомеханическую теорию возмущений и в адиабатическом приближении вычислили дипольный момент частицы в среде при наложении внешнего поля. Результат удалось представить в форме уравнений (35) и (36), что позволило получить выражение для тензора поляризуемости *а.* Эта поляризуемость частицы в среде, определенная в смысле уравнения (35) (т. е. по отношению к локальному полю, действующему на частицу), отличается от поляризуемости в вакууме α_0 и зависит от расположения остальных частиц системы. Для упрощения вычислений рассматривалась система одноатомных молекул с невырожденным основным уровнем, а расстояния между частицами предполагались не слишком малыми, чтобы можно было ограничиться только учетом диполь-дипольного взаимодействия. В этом случае поляризуемости в вакууме и степеням тензора **Т**. Уравнения (35), (36) могут быть разрешены относительно дипольного момента *i*-й частицы

$$\mathbf{p}_{i} = \sum_{j=1}^{N} \mathbf{Z}_{ij} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{j} \cdot \mathbf{E} (\mathbf{q}_{j}, t), \qquad (38)$$

где тензор \mathbf{Z}_{ij} дается выражением ⁶²

$$\mathbf{Z}_{ij}^{-1} = \mathbf{I}\delta_{ij} - \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \quad (\mathbf{T}_{ij} = 0 \quad \text{при} \quad i = j).$$
(39)

Предположим, что расстояние, на котором заметно сказывается взаимодействие дипольных моментов, индуцированных в молекулах, значительно меньше длины волны света. Тогда в уравнении (38) можно положить $\mathbf{E}(\mathbf{q}_i, t) \approx \mathbf{E}(\mathbf{q}_i, t)$ и записать выражение для флуктуаций объемной плотности дипольного момента (поляризации \mathscr{P}) системы в виде

$$\Delta \mathscr{F} (\mathbf{q}, t) = \mathbf{Q} (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ldots, \mathbf{q}_N; \mathbf{q}) \cdot \mathbf{E} (\mathbf{q}, t).$$
(40)

Тензор флуктуаций поляризуемости всей системы Q имеет вид

$$\mathbf{Q}\left(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, \ldots, \mathbf{q}_{N}; \mathbf{q}\right) = \sum_{i, j}^{N} \mathbf{Z}_{ij} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{j} \delta\left(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{i}\right) - \left\langle \sum_{i, j}^{N} \mathbf{Z}_{ij} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{j} \delta\left(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{i}\right) \right\rangle.$$
(41)

Его зависимость от взаимного расположения частиц определяется видом тензоров Z_{ij} и α_j.

Второе слагаемое в правой части (41) связано с диэлектрической проницаемостью системы. Преобразование этого слагаемого приводит к формулам Лорентц — Лоренца и Клаузиуса — Мосотти, но с поправками, обусловленными флуктуациями локального поля (см., например, ^{108, 109}). Дополнительные поправки получаются, как уже указывалось выше, если учесть различие поляризуемостей частицы в вакууме и в среде. Вклад этих дополнительных поправок в диэлектрическую проницаемость и коэффициент преломления имеет тот же порядок, что и вклад поправок на флуктуации локального поля ⁹⁵.

Выражение (40) для флуктуаций поляризации соответствует соотношению (2), так что сечение рассеяния определится корреляционной функцией тензора $\mathbf{Q}(\mathbf{q}, t)$:

$$S_{is}(\omega, \mathbf{k}) = s_{\alpha} s_{\gamma}^{*} i_{\beta} i_{\delta}^{*} \int_{V} d\mathbf{q} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\langle Q_{\alpha\beta}(0, 0) Q_{\gamma\delta}^{*}(\mathbf{q}, t) \right\rangle \exp\left[i \left(\mathbf{k}\mathbf{q} - \omega t\right)\right]_{\bullet}$$
(42)

Сюда входит корреляционная функция величины, зависящей от динамических переменных всех частиц системы.

Тензор Q можно представить в форме

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2 + \mathbf{Q}_3 + \dots, \qquad (43)$$

где Q_k является суммой членов, каждый из которых зависит от динамических переменных группы из k частиц и в свою очередь разлагается в ряд по степеням α_0 . Если пренебречь флуктуациями тензора поляризуемости отдельной частицы и учесть в сечении рассеяния (42) величины вплоть до четвертого порядка по поляризуемости, то первые два члена разложения (43) примут вид

$$\mathbf{Q}_{i} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\alpha}_{0i} \delta \left(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{i}\right) - \frac{N}{V} \boldsymbol{\alpha}_{0} \mathbf{I}, \ \boldsymbol{\alpha}_{0} = \frac{4}{3} \operatorname{Sp} \boldsymbol{\alpha}_{0},$$
$$\mathbf{Q}_{2} = \sum_{i=j}^{N} \left(\boldsymbol{\alpha}_{0i} \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{0j} + \boldsymbol{\alpha}_{0i} \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{0j} \cdot \mathbf{T}_{ji} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{0i} + \dots\right) \delta \left(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{i}\right) - - \left\langle \sum_{i\neq j}^{N} \left(\operatorname{idem}\right) \delta \left(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{i}\right) \right\rangle.$$
(44)

Учет флуктуаций тензора поляризуемости частицы в среде приведет лишь к замене тензора Т в (44) некоторым другим, вообще говоря, более сложным оператором.

Входящие в (43) величины \mathbf{Q}_h могут быть интерпретированы как внутренние «оптически активные» параметры, определяющие рассеяние света.

В релаксационной теории М. А. Леонтовича вспользуется лишь один внутренний параметр. Этот параметр естественно выбрать в виде $Q^{\Phi} = Q_1$, на что было указано еще в работе¹¹. Результат работы Пекоры и Стила⁹⁴ автоматически следует из (42), если в (43) ограничиться первым членом разложения. Следует подчеркнуть, что хотя Q_1 является одночастичным оператором, в тензор рассеяния (42) входят двухчастичные корреляционные функции. Это дает возможность уже в первом приближении учесть весьма существенные эффекты двухчастичных пространственных и ориентационных корреляций. Работы ⁸⁹⁻⁹¹, основанные на представлении о броуновском движении частиц среды, также не выходят за рамки учета параметра Q_1 и, кроме того, ограничиваются рассмотрением в сечении рассеяния (42) лишь одночастичных членов, т. е. членов, включающих поляризуемость одной и той же частицы в различные моменты времени. Двухчастичные корреляционные функции (содержащие произведение поляризуемостей двух разных частиц), а вместе с ними и пространственные и ориентационные корреляции, при таком подходе остаются неучтенными.

Последующие члены разложения (43), описывающие многочастичные корреляции, могут быть использованы в качестве внутренних релаксационных параметров феноменологической теории Рытова, если только пренебречь возможной корреляционной зависимостью между параметрами \mathbf{Q}_k с разными индексами. В противном случае необходимо либо перейти к нормальным координатам, либо учитывать корреляцию параметров непосредственно в уравнениях движения.

Рассмотренный метод определения сечения рассеяния света не вызывает сомнений в применении к не очень плотным газам. В жидкостях уже само разложение взаимодействия по мультиполям, а тем более учет лишь диполь-дипольного взаимодействия, требуют обоснования. В литературе этот вопрос не обсуждался, хотя рассмотренные представления часто использовались при описании рассеяния света в жидкостях, и имеются основания предполагать, что разложение в ряд по степеням поляризуемости значительно эффективнее (с точки зрения сходимости) разложения по плотности ¹¹⁰. Ряд дополнительных допущений сделан при введении тензора поляризуемости отдельной частицы. Имеющиеся вычисления этой величины выполнены в адиабатическом приближении и вдали от полос поглощения молекулярной системы. В результате тензор Q системы оптически неактивных молекул оказывается симметричным, и это приводит к симметричности тензора рассеяния относительно перестановки индексов внутри первой и второй пар. Поэтому эффектов рассеяния на антисимметричной части тензора поляризуемости можно ожидать только вблизи полос поглощения, что соответствует выводу, полученному в первой главе.

Иной метод ⁵³ вычисления тензора рассеяния основан на использовании теории реакции Кубо ¹¹¹. Этот метод удобно применять для исследования влияния на рассеяние света задапного набора параметров. В работе ⁵³ исследовано влияние на рассеяние света флуктуаций тензоров деформации среды с внутренними вращательными степенями свободы. Для этого на основании теории Кубо была выделена часть дипольного момента системы, билинейная по тензорам деформации и по наложенному полю. Тензор флуктуаций диэлектрической проницаемости был выражен, таким образом, через тензоры деформаций. Входящие в это выражение тензоры механооптических коэффициентов были представлены через корреляционные функции операторов плотности потоков импульса и кинетического момента и плотности дипольного момента ¹¹². Главная трудность заключается в том, что теория не позволяет выделить «оптически активные» параметры. Поэтому в общем случае механооптические коэффициенты являются частотно-зависимыми, а вычисленный спектр рассеянного света соответствует неполному описанию состояния среды.

Связь между рассмотренными методами определения сечения рассеяния света не была исследована, но, по-видимому, можно прийти к результатам работ ^{53, 112}, если в выражении (41) выделить члены, линейные по тензорам деформаций. В краткой заметке ¹¹³ сообщено, что была предпринята попытка такого вычисления упругооптических коэффициентов.

в) Методы получения релаксационных уравнений. В настоящее время неравновесная статистическая термодинамика расиолагает рядом общих методов получения уравнений для описания эволюции функций динамических переменных (обобщенных координат и импульсов) макроскопической системы²⁷. Специально к задачам молекулярного рассеяния света применялись многие из них. В работе ⁵³ для определения корреляционных функций тензора деформаций

В работе ³⁰ для определения корреляцио ных функции тензора деформации были использованы уравнения баланса импульса и кинетического момента системы несферических частиц, полученные ранее ¹¹⁴ статистическим усреднением (с помощью уравнения Лиувилля) соответствующих функций динамических переменных системы. Вид материальных уравнений и выражения для кинетических коэффициентов определялись ⁵⁵, ¹¹⁴, ¹¹⁵ в рамках теории линейной реакции Кубо ¹¹⁶.

Большое количество работ основано на теориях линейного отклика, развитых Мори ¹¹⁷, ¹¹⁸ и Опценгеймом с сотрудниками ¹¹⁹, ¹²⁰. В некоторых из них ⁵⁹, ^{121–126} формально рассматривался единственный релаксирующий параметр (помимо переменных, связацных с переносом импульса, кинетического момента и энергии), обычно отождествлявшийся с тензором оптической анизотронии частиц среды; в других работах ¹²⁴, ¹²⁷, ¹²⁸ использовано большее количество релаксирующих параметров.

тах ¹²⁴, ¹²⁷, ¹²⁸ использовано большее количество релаксирующих параметров. Методы, развитые в работах ^{117–120}, близки между собой, и мы ограничимся поэтому только кратким изложением результатов теории Мори, необходимых для дальнейшего.

Рассмотрим некоторый набор функций динамических веременных, представленный вектором-столбцом A (t) и зависящий от времени цеявно — только через сами динамические переменные ¹¹⁷. Функции набора A удобно отсчитывать от их равновесных значений. Действуя в духе представлений теории броуновского движения, в производной dA (t)/dt = F (t), определенной ца некотором отрезке времени [0, t], выделим (предполагая, что это возможно) линейную по A часть, включающую и эффекты памяти на указанном отрезке: F (t) = F_п(t) + f (t). Добавка f (t) содержит члены, нелинейные по A, и учитывает явное влияние остальных переменных, которые наряду с набором A определяют микросостояние системы. Светему уравнений, определяющих эволюцию набора A на отрезке времени [0, t], удобпо записать в форме уравнений Ланжевена для броуновского движения, которая в матричной записи имеет вид *)

$$\frac{d\mathbf{A}(t)}{dt} - i\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{A}(t) + \int_{0}^{t} \boldsymbol{\varphi}(t-s) \cdot \mathbf{A}(s) \cdot ds = \mathbf{f}(t).$$
(45)

Добавка f(t) является случайной величиной, в свлу чего ее свойства значительно отличаются от свойств динамической функции F(t). Это отличие подробно и следовано в работе Мори.

Решение уравнений (45) имеет вид

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{\Theta}(t) \cdot \mathbf{A} + \int_{0}^{t} \mathbf{\Theta}(t-s) \cdot \mathbf{A}(s) \, ds, \qquad (46)$$

где функция Θ (t) определяется обратным преобразованием Лапласа:

$$\Theta(z) = \int_{0}^{\infty} \Theta(t) e^{-zt} dt, \quad \Theta(z) = [z\mathbf{I} - i\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\varphi}(z)]^{-1}.$$
(47)

Здесь и в дальнейшем прицято обозначение A = A (0).

*) Все формулы в этом разделе записаны в k-представлении.

В. С. ВИХРЕНКО

Формальное решение (46), рассматриваемое в гильбертовом пространстве динамических переменных системы, имеет наглядную геометрическую интерпретацию. Не конкретизируя пока скалярное произведение в этом пространстве, потребуем только, чтобы в произвольный момент времени t второе слагаемое в правой части (46) (оно описывает влияние случайной «силы» f на эволюцию параметров A) было ортоговальным начальному значению вектора A (0) = A. Первое слагаемое тогда будет определять проекцию вектора A (t) на пространство A. Отсюда следуют пока еще формальные свойства

$$\Theta(t) = (\mathbf{A}(t) \mathbf{A}^*) \cdot (\mathbf{A}\mathbf{A}^*)^{-1}, \qquad (48)$$

$$(f(t) A^*) = 0.$$
 (49)

Круглые скобки означают скалярное произведение.

Для описания усредненного (секулярного) изменения набора А, начиная с некоторого момента времени t = 0, необходимо выбрать ансамбль. Воспользуемся экстремальным принципом и потребуем, чтобы в начальный момент времени средние по искомому ансамблю значения функций набора А и аддитивных интегралов движения были наиболее вероятными и равными заданным начальным значениям. Как известно, ансамбль, удовлетворяющий этим требованиям, описывается функцией распределения (или матрицей плотности) $\rho_0 = Z_0^{-1} \exp \left[-\beta (\mathcal{H} - AB^*)\right]$, где $\mathcal{H} -$ гамильтониан системы, В — параметры, сопряженные с А, $\beta = (k_BT)^{-1}$. Усреднение по такому ансамблю обозначим чертой: $\overline{A}(t) = \operatorname{Sp} [A(t) \rho_0]$. Угловые скобки сохраним для обозначения усреднения (A(t)) = Sp [A(t) ρ] по равновесному каноническому ансамблю $\rho = Z^{-1} \exp (-\beta \mathcal{H})$, на который налагаются требования лишь относительно средних значений аддитивных интегралов движения. Потребуем теперь, чтобы уравнения (45) без правой части описывали в линейном приближении усреднение изменение набора A (t) при заданном начальном значении А, т. е. являлись уравнениями движения для $\overline{A}(t)$. Так как $Z_0\rho_0 = Z\rho (1 + \beta AB^* + \ldots)$, из условия $\overline{f}(t) = 0$ следует

$$\langle \mathbf{f}(t) \mathbf{A}^* \rangle = 0.$$
 (50)

Сопоставление выражения (50) с условием ортогональности (49) позволяет конкретизировать скалярное произведение как усреднение по каноническому распределению р. Воспользовавшись тем, что производная по времени в указанном гильбертовом пространстве определяется эрмитовым оператором Лиувилля d/dt = iL, Мори получил для матриц *i w* и *ф* точные выражения. Первая из них определяется статическими корреляторами:

$$i\omega = \langle AA^* \rangle \cdot \langle AA^* \rangle^{-1}. \tag{51}$$

Матрица последействия ф описывает эффекты запаздывания и выражается через временные корреляционные функции:

$$\mathbf{\varphi}(t) = \langle \mathbf{f}(t) \, \mathbf{f}^* \rangle \cdot \langle \mathbf{A} \mathbf{A}^* \, \rangle^{-1} \cdot \mathbf{J}^* \tag{52}$$

Точное решение системы уравнений (45) наталкивается на трудности, обычные в проблеме многих тел. Практическая же ценность уравнений (45) состоит в том, что они служат удобной основой для использования различных физических предноложений. В частности, система (45) значительно упрощается, если удается выделить группу параметров А, релаксирующих медленно по сравнению с изменением остальных переменных. В этом случае матрица $\varphi(t)$ будет отлична от нуля только в пределах некоторого интервала времени τ_f , значительно меньшего, чем характерное время τ_A , в течение которого происходит заметное изменение функций А, и система (45) для $t \gg \tau_f$ принимает вид

$$d\mathbf{A} (t)/dt - (i\mathbf{\Omega} - \mathbf{y}) \cdot \mathbf{A} (t) = \mathbf{f} (t).$$
(53)

Такая система описывает стационарный марковский процесс, причем тензор коэффициентов трения γ и тензор iΩ определяются соотношениями

$$\mathbf{\gamma} = \operatorname{Re} \mathbf{\Gamma}, \quad \mathbf{\Omega} = \boldsymbol{\omega} - \operatorname{Im} \mathbf{\Gamma}, \quad (54)$$
$$\mathbf{\Gamma} = \lim_{\varepsilon \to +0} \int_{0}^{\infty} \boldsymbol{\varphi}(t) \exp\left[-\left(i\boldsymbol{\omega} + \varepsilon \mathbf{I}\right) t\right] dt.$$

В общем случае, если не налагать какие-либо ограничения на выбор параметров A или рассматриваемые промежутки времени, уравпения (45) могут быть приведены к виду, определяющему корреняционную матрицу (A (t) A*). Для этого достаточно умножить (45) справа на A* и воспользоваться свойством (50):

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A}(t) \mathbf{A}^* \rangle - i \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \mathbf{A}(t) \mathbf{A}^* \rangle + \int_0^t \mathbf{\phi}(t-s) \cdot \langle \mathbf{A}(s) \cdot \mathbf{A}^* \rangle \, ds = 0.$$
 (55)

5

Применяя преобразование Лапласа, находим решение уравнения (55)

$$\langle \mathbf{A} (z) \mathbf{A}^* \rangle = [z\mathbf{I} - i\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\varphi} (z)]^{-1} \cdot \langle \mathbf{A}\mathbf{A}^* \rangle, \qquad (56)$$

которое, разумеется, соответствует выражению (48).

В методе Мори нахождение φ (t) сводится к вычислению временной корреляционной функции так называемых вычтенных потоков, которые в общем случае отличаются от потоков, определяемых соотношениями *) $I_A = \dot{A}$. Мори предложил и иную процедуру вычисления φ (t), основанную на разложении правой части (56) в ценную дробь ¹¹⁸. В работах ¹¹⁹, ¹²⁰ корреляционная функция была также представлена в форме (56), а матрица кинетических коэффициентов M (k, z) = $i\omega$ (k) — φ (k, z) вычислялась в виде разложения по степеням волнового вектора k. Матрица M (k, z) может быть найдена и с помощью неравновесного статистического оператора ²⁷, причем в ряде случаев пространственную п временную дисперсию целесообразно с физической точки зрения представить разложением матрицы M⁻¹ в ряд по k и $z = i\omega$ ¹³⁰. Система уравнений (45) по форме и по свойствам близка к системе уравнений релаксационной флуктуационной гидродинамики ²⁸, ²⁹. В частности, обе системы

Система уравнений (45) по форме и по свойствам близка к системе уравнений релаксационной флуктуационной гидродинамики ^{23, 29}. В частности, обе системы приводят к одинаковому результату (56) для корреляционной матрицы флуктуаций параметров А, что, в конечном счете, обеспечивает соответствие между вычисляемыми спектрами рассеянного света. Несколько различаются свойства случайных сил, используемых в этих двух системах уравнений, что и понятно, так как уравнения флуктуационной гидродинамики определены на отрезке времени $\{-\infty, t\}$, а в уравнениях Мори выделен начальный момент времены. Поэтому при сопоставлении свойств случайных сил необходимо учитывать указанное различие в системах уравнений.

г) Один «оптически активный» параметр. Если известны все «оптически активные» параметры и система уравнений (45) для них, то спектр рассеянного света может быть вычислен во всем интервале частот, характерном для молекулярного рассеяния (от 0 до ~100—150 см⁻¹). При феноменологическом подходе, когда выбор нараметров физически не конкретизируется, такой общий подход остается оправданным. Форма спектра на отдельных участках может быть исследована на основании общих выражений. Вместе с тем наличие в этих общих выражениях большого количества коэффициентов не всегда позволяет по экспериментальным данным однозначно и с достаточной точностью определить их значения. Поэтому делесообразно расчленить построение статистической теории спектрального состава рассеянного света на ряд более узких задач, используя с самого начала те или иные физические предположения. В данном разделе мы рассмотрим ближний участок крыла линии Рэлея, когда можно ограничиться учетом лишь относительно медленно изменяющихся параметров.

Для нахождения «оптически активных» параметров чаще всего предполагается, что теория, рассмотренная в разделе б), справедлива и для конденсированного состояния вещества. Из входящего в (43) ряда параметров **Q**_h к ближнему от несмещенной линии участку спектра рассеянного света следует в первую очередь отнести первый член $\mathbf{Q}_1 = \mathbf{Q}^{\Phi}.$ Этот параметр выражается суммой одночастичных функций. и его роль в рассеянии света неоднократно подчеркивалась и изучалась (см. 1, 89-91). Изучение дипольной релаксации, инфракрасного поглощения, а также непосредственные оценки статистических выражений (см. ^{10, 93, 131}) показали, что характерные времена, связанные с орисптационным движением частиц, имеют порядок величины, соответствующий ширине ближнего участка линии рассеянного света. Уже следующий член, Q2, будучи двухчастичной функцией, изменяется значительно быстрес, о чем свидетельствуют большие ширниы линий света, рассеянного системами оптически изотронных частиц, когда вклад в рассеяние параметра \mathbf{Q}_2 не завуалировывается вкладом одночастичных функций Q_t.

^{*)} Обсуждение вопросов, связанных с определением матрицы φ (*t*), можно наити в работах ²⁷, ¹¹⁷, ¹²⁹. Более строгие выражения для коэффициентов, используемых в данном обзоре, приведены в цитируемых далее работах.

Помимо «оптически активных» нараметров необходимо определить и «оптически бездеятельные» параметры, влияющие на спектр рассеянного света через совместную систему релаксационных уравнений. Прежде всего сюда следует включить величины, входящие в уравнения обычной гидродинамики: плотность числа частиц Q^n , плотность импульса Q^p и плотность энергии Q^E . В ряде работ ⁵³, ⁵⁸, ⁵⁹ рассматривалась плотность собственного кинетического момента частиц среды Q^s . На поляризованную составляющую рассеянного света оказывают влияние и те переменные, которые описывают возбуждение внутренних степеней свободы молекул (см. ¹⁰⁷).

Обратимся к определению спектрального состава рассеянного света и покажем согласованность результатов статистической и феноменологической теорий. Рассмотрим лишь деполяризованную составляющую $I_{VH}(\omega)$ и, следуя работам ¹²², ¹²⁵, включим в набор медленно изменяющихся параметров плотность поляризуемости Q^{Φ} и поперечную составляющую плотности импульса Q_{\perp}^{p} . Скалярные параметры Q^{n} , Q^{E} и продольная составляющая плотности импульса Q_{\parallel}^{p} как уже было отмечено в первой главе, не влияют на рассматриваемую составляющую рассеянного света, а влиянием Q^{s} пренебрежем.

В k-представлении и в системе координат, указанной на рис. 1, интересующие нас величины имеют вид

$$Q_{\perp}^{p}(k) = \sum_{i=1}^{N} p_{iz} \exp(ikx_{i}), \quad Q_{xz}^{\Phi}(k) = \sum_{i=1}^{N} \alpha_{ixz} \exp(ikx_{i}),$$

$$Q_{\nu z}^{\Phi}(k) = \sum_{i=1}^{N} \alpha_{iyz} \exp(ikx_{i}),$$
(57)

где x_i — проекция радиуса-вектора *i*-й частицы на ось x.

Спектр рассеянного света, в соответствии с (11), определяется выражением

$$I_{VH}(\omega, k) = \langle Q_{yz}^{\Phi}(\omega, k) Q_{yz}^{\Phi}(-k) \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} + \langle Q_{xz}^{\Phi}(\omega, k) Q_{xz}^{\Phi}(-k) \rangle \cos^2 \frac{\theta}{2} .$$
(58)

Из свойств пространственной симметрин ¹²² (см. также первую главу) следует, что параметр Q_{yz}^{Φ} изменяется независимо от Q_{\perp}^{p} и Q_{xz}^{Φ} , а уравнение, определяющее его эволюцию, согласно соотношению (53) имеет вид

$$\dot{Q}_{\iota \boldsymbol{z}}^{\Phi}(k,\,t) = -\Gamma Q_{\iota \boldsymbol{z}}^{\Phi}(k,\,t) + f_{\iota \boldsymbol{z}}^{\Phi}(k,\,t).$$
(59)

Статическая корреляционная функция величин различной временной четности обращается в нуль, и поэтому $i\omega_{yz} = \langle \dot{Q}_{yz}^{\Phi}(k) Q_{yz}^{\Phi}(-k) \rangle = 0$. Коэффициент затухания Г, определяющий время релаксации ($\Gamma = \tau^{-1}$), в соответствии с (54), имеет вид

$$\Gamma = \langle |Q_{yz}^{\Phi}(k)|^2 \rangle^{-1} \int_0^\infty \langle \dot{Q}_{yz}^{\Phi}(k,t) \dot{Q}_{yz}^{\Phi}(-k) \rangle dt.$$
(60)

Ввиду малости волнового вектора можно ограничиться при вычислении кинетических коэффициентов низшим порядком по k и перейти в (60) к пределу $k \rightarrow 0$.

Параметры Q_{\perp}^{p} и Q_{xz}^{Φ} не являются пезависимыми, и для получения уравнений движения следует понимать под A в уравнении (53) векторстолбец, составленный из этих величин. Q_{\perp}^{p} и Q_{xz}^{Φ} имеют различную временну́ю четность, в силу чего недиагональные элементы матрицы *i* будут отличны от нуля. Далее, если рассматриваемый набор медленно изменяющихся параметров полный, то, в соответствии с оценками ¹²², в низшем порядке по k можно препебречь педиагональными элементами матрицы у по сравнению с соответствующими элементами матрицы im. Результирующие уравнения принимают вид

$$\dot{Q}^{p}_{\perp}(k,t) = -k^{2} \frac{\eta_{2}}{\rho} Q^{p}_{\perp}(k,t) + ik \delta_{xz} k_{B} T \langle \Phi^{2} \rangle^{-1/2} Q^{\Phi}_{xz}(k,t) + f^{p}_{\perp}(k,t),$$

$$\dot{Q}^{\Phi}_{xz}(k,t) = ik \frac{\delta_{xz}}{m} \langle \Phi^{2} \rangle^{1/2} Q^{p}_{\perp}(k,t) - \Gamma Q^{\Phi}_{xz}(k,t) + f^{\Phi}_{xz}(k,t).$$
(61)

Для систем с короткодействующими межчастичными силами справедливо соотношение

$$\lim_{k \to 0} \dot{Q}^p_{\perp}(k) = \lim_{k \to 0} ik \sum_{i=0}^{N} \left[\frac{d}{dt} \left(p_{iz} x_i \right) \right] \exp\left(ikx_i\right), \tag{62}$$

в силу которого коэффициенты системы (26) записываются в виде

$$\eta_2 = (Vk_BT)^{-1} \int_0^\infty \langle \Pi_{xz} (t) \Pi_{xz} \rangle dt,$$

$$\delta_{xz} = (Nk_BT \langle \Phi^2 \rangle^{1/2})^{-1} \langle \Pi_{xz} Q_{xz}^{\Phi} \rangle;$$
(63)

здесь П_{xz} – оператор илотности потока импульса в длинноволновом пределе:

$$\Pi_{xz} = \sum_{i=1}^{N} \frac{d}{dt} (p_{iz}x_{i}),$$
(64)

вид которого неоднократно и детально обсуждался (см. 117, 132).

При получении (61) и (63) использована также теорема о равнораспределении энсргии

$$\langle Q_{\perp}^{p} Q_{\perp}^{p} \rangle = m N k_{B} T \tag{65}$$

и введено обозначение

$$N \langle \Phi^2 \rangle = \langle Q_{xz}^{\Phi} Q_{xz}^{\Phi} \rangle = \langle Q_{yz}^{\Phi} Q_{yz}^{\Phi} \rangle.$$
(66)

Связь между двумя уравнениями системы (61) обусловлена нараметром δ_{xz} , па необходимость учета которого при объяснении тонкой структуры крыла линии Рэлея было указано еще в работе ³⁶ на основании исследования свойств симметрим сечения рассеяния.

Уравнения движения (61) линейны и могут быть приведены к виду (13), использованному в феноменологической теории Рытова, заменой переменных (ср. ²⁵),

$$Q_{\perp}^{p} = \rho V \hat{s}_{z}, \qquad (67)$$

$$\frac{m}{V} \left(\frac{k_{B}T}{\rho m \langle \Phi^{2} \rangle}\right)^{1/2} \left(Q_{xz}^{\Phi} - ik \frac{\delta_{xz}}{m} \langle \Phi^{2} \rangle^{1/2} \rho V \hat{s}_{z}\right) = \tilde{\zeta}_{xz}^{(1)}.$$

В результате этой замены уравнения (61) принимают такой вид:

$$\vec{\rho} \vec{s}_{z} = -k^{2} \mu_{\infty} s_{z} - k^{2} \eta_{2} \vec{s}_{z} + i k \mu_{\infty}^{1/2} \vec{\zeta}_{xz}^{(1)} + f_{z},$$

$$\tau_{1} \dot{z}_{5xz}^{(1)} = - \vec{\zeta}_{xz}^{(1)} - i k \mu_{\infty}^{1/2} s_{z} + f_{xz}^{(1)},$$

$$\tau_{1} = \Gamma^{-1}, \quad \mu_{\infty} = \frac{N}{V} \delta_{xz}^{2} k_{B} T.$$

$$(68)$$

Появление постоянной вязкости η_2 в (68) вполие понятно, так как при выводе учитывалась эволюция только медленно изменяющихся парамстров, которые и определяют структуру спектра на низких частотах. Поэтому нарушения соотношений Крамерса — Кронига вследствие появ-

6 УФН, т. 113, вып. 4

ления частотно-независимой вязкости фактически нет, поскольку сами уравнения (68) справедливы лишь в пределе низких частот. Для исследования более высокочастотных участков спектра рассеянного света необходимо либо рассматривать частотную зависимость коэффициентов уравнения (61), в соответствии с их строгим определением (52), либо дополнить систему (61) уравнениями, учитывающими более быстрые релаксационные процессы. Следовательно, система уравнений (68) соответствует тому частному случаю теории Рытова, когда рассматривается один «оптически активный» параметр, а «оптически бездеятельные» параметры (которых может быть несколько) предполагаются меняющимися более быстро и исключаются из уравнений движения. В области низких частот дисперсией коэффициентов, обусловленной исключением быстро изменяющихся параметров, можно пренебречь, в результате чего и появляется постоянная вязкость η₂. Феноменологически этот частный случай был рассмотрен еще в работе ⁶.

Форма спектра $I_{VH}(\omega)$, полученная в работах ^{122, 125}, следует из выражения (16) при следующих значениях параметров:

$$n_{1} \neq 0, \quad n_{2} = 0, \quad x = n_{1} \delta_{xz} \left(\frac{Nk_{B}T}{V}\right)^{1/2},$$

$$N_{1}^{2} = \mu_{1\infty} = \frac{Nk_{B}T}{V} \delta_{xz}^{2}, \quad N_{2}^{2}\tau_{2} = \eta_{2}, \quad N_{1}^{2}\tau_{1} = \eta_{1}.$$
(69)

Здесь часть вязкости η_2 обусловлена высокочастотными релаксационными процессами, а η_1 — релаксацией медленно изменяющегося параметра, определяющего ориентацию частицы. Результирующий спектр в области низких частот удобно описывать формулой, в которую входят три независимых параметра ¹²⁵:

$$I_{VII} \sim \frac{\Gamma^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\omega^2 \Gamma^2 + \omega_T^4 (1-R)}{(\omega^2 - \omega_T^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2 [1 + (\omega^2 / \Gamma^2) (1-R)]^2} \cos^2 \frac{\theta}{2} , \quad (70)$$

где

$$R = \frac{\eta_1}{\eta}, \quad \eta = \eta_1 + \eta_2, \quad \omega_T^2 = \eta \frac{\Gamma}{\rho} k^2.$$

При достаточно малых значениях отношения ω_T/Γ формула (70) объясняет ^{6, 122} появление дублета в спектре I_{VH} (ω). Исчезновение локального минимума в точке $\omega = 0$ и, следовательно, превращение спектра в триплет либо в одну несмещенную линию происходит при достижении величиной ω_T ее критического значения $\hat{\omega}_T$, которое дается выражением ¹²⁵

$$\left(\frac{\hat{\omega}_{\rm T}}{\Gamma}\right)^2 = \frac{(1-R) R + \left[(1-R)^2 + \mathrm{tg}^2 (\theta/2)\right]^{1/2} R^{1/2}}{(1-R)^3 + \mathrm{tg}^2 (\theta/2)} . \tag{71}$$

Однако анализ поведения спектра при $\omega_{\rm T} > \hat{\omega}_{\rm T}$ проведен в работе ¹²² недостаточно полно. Так, дублет, определяемый формулой (70), при рассеянии под прямым углом переходит в триплет не только при R = 4, но уже начиная со значения R = 0.64. При R = 0.64 и $\omega_T = 1.05\Gamma$ ($\hat{\omega}_T \approx$ ≈ 1.02 Г) триплетная структура в I_{VH} едва выражена и быстро исчезает с увеличением $\omega_{\rm T}$. Из графиков рис. 2 следует, что триплет образуется вследствие появления слабого локального максимума в точке $\omega = 0$ при переходе величиной $\omega_{\rm T}$ критического значения $\hat{\omega}_{\rm T}$. При дальнейшем увеличении ω_T несмещенный пик становится более выраженым, по при R < ≤ 0.9 триплет быстро исчезает (рис. 2, *a*). Для любых R < 1 существует предельное значение $\omega_{\rm T_{\rm HP}} = R^{1/4} [(1 - R) (1 - R^{1/2})]^{-1/2}\Gamma$, выше которого ($\omega_{\rm T} > \omega_{\rm T_{\rm HP}}$) второе слагаемое правой части формулы (70) и, следовательно, спектр I_{VH} становятся монотонными функциями частоты (при $\omega > 0$). Лишь при R = 1 структура триплета сохраняется для сколь угодно больших значений $\omega_{\rm T}$, причем максимумы смещенных компонент все время остаются выше песмещенного максимума.

Выражение (70), по меньшей мере качественно, объясняет поведение тонкой структуры крыла линии Ролен в широком интервале температур. Условие существования дублета (см. (71)) при высоких температурах и малых вязкостях не налагает особых ограничений на величину R. Так, при $\omega_{\rm T} = 0,3\Gamma$ должно выполняться неравенство R > 0,1. Авторы работы ¹²² пришли к выводу, что при выполнении сильного перавенства



Рис. 2. Строение спектра I_{VH} при значениях параметров, обеспечивающих появление триплета.

a) $1 - \omega_{\rm T} = 1,05$ r, $2 - \omega_{\rm T} = 1,41$ r, $3 - \omega_{\rm T} = 2,23$ r; 0 = 1,05 r, $2 - \omega_{\rm T} = 2,23$ r. $3 - \omega_{\rm T} = 3,16$ r; 0 = 1 - R = 0,93, $\omega_{\rm T} = 1,01$ r, 2 - R = 0,99, $\omega_{\rm T} = r$.

 $\omega_T^2 \ll \Gamma^2$ для объяснения температурной зависимости смещения компонент дублета необходимо, чтобы R возрастало с полижением температуры. Но отношение ω_T/Γ само сильно зависит от R и существенно влияет на положение максимумов тонкой структуры. В работе ⁶ приведена зависимость строения дублета от вязкости η при постоянном R = 0.5, соответствующая наблюдаемой экспериментально. Исчезновение тонкой структуры при промежуточных температурах существенно ограничивает верхний предел возможных значений R. Тонкая структура вырождается в одну несмещенную линию, если $R \leq 0.6$. При дальнейшем понижении температуры величина R должна возрастать (статистические оценки ¹²² подтверждают такое поведение R), и при значениях $R \approx 0.9$ в спектре рассеянного света появляется четко выраженный триплет (см. рис. 2, δ и β). Положение максимумов смещенных компонент триплета можно приближенно определить по второму слагаемому формулы (70):

$$\left(\frac{\omega_m}{\Gamma}\right)^2 = \left(\frac{\omega_{\Gamma}}{\Gamma}\right)^2 R^{1/2} - \left(\frac{\omega_{T}}{\Gamma}\right)^{1/4} (1-R) (1-R^{1/2}).$$
(72)

Стигмен и Стойчев ¹⁰ предприняли детальное экспериментальное исследование деполяризованного рассеяния в жидкостях. При всей тщательности обработки экспериментального материала полученные значения $\omega_{\rm T}$ и μ_{∞} все же не могут рассматриваться достаточно обоснованными. Дело в том, что определение этих характеристик основано на использовании результатов теории, учитывающей лишь один релаксационный процесс (для спектра I_{VH} принято выражение (70) при R = 1). Вместе с тем в этой же работе отмечепо, что необходимое условие применимости указанной теории ($\mu_{\infty}\tau/\eta = 1$) не выполняется ($\mu_{\infty}\tau/\eta \approx 0.1-0.7$). Этот

факт свидетельствует в пользу теории с двумя релаксирующими нараметрами и, в частности, — формулы (70) с величиной R < 1.

В работах 6, 122 появление дублета объясняется наличием мнимых корней $\omega = \omega$ (k) дисперсионного уравнения системы (68), т. е. связью параметра Q^ф с чисто диссипативными сдвиговыми модами. Однако эта точка зрения встречает возражения, так как рассеяние света обусловлено не свободпыми волнами в жидкости. Система уравнений (45), равно как и система уравнений флуктуационной гидродинамики (13), содержит величины t, играющие роль внешних сил (в связи с этим см. также стр. 633 настоящей статьи). Тепловые флуктуации в среде описываются суперпозицией волн со всевозможными соотнощениями между ω и k, но для рассеяния света существенны не те из них, которые отвечают решениям дисперсионного уравнения, а те, у которых в соответствии с условиями эксперимента как волновой вектор, так и частота вещественны. Лишь в идеальной упругой среде возновой вектор и частота, удовлетворяющие дисперсионному уравнению, могут быть одновремению вещественными. Спектр рассеянного света вырождается тогда в набор монохроматических линий, расположенных в точках $\omega_m = v_{3B}k$. Наличие диссипации в среде обусловливает несоответствие положения максимумов тонкой структуры рассеянного света и скорости распространения акустических воли ($v_{3B} \neq \omega_m/k$). Для продольных воли это несоответствие неоднократно обсуждалось ^{19, 133}, хотя его причины и не были указаны достаточно четко. Большой модуль объемной упругости и относительно малый коэффициент поглощения продольного звука приводят лишь к незначительному различию между величинами v_{3B} и ω_m/k , по положение в корпе меняется в случае поперечных волн в жидкости, поскольку низкочастотный модуль сдвига равен нулю. Сопоставление данных акустических *) и оптических измерений в этом случае может быть выполнено только путем непосредственного вычисления коэффициентов, входящих в уравнения гидродинамики. Попытка такого сопоставления данных оптических и акустических измерений иа основании теории Рытова была предпринята в работе ¹³⁶.

В работе ¹²² вычислена также деполяризованпая составляющая спектра рассеянного света I_{HH} (ω). Принцип выбора параметров и построения системы уравнений для них остался тем же, что и при вычислении составляющей I_{VH} (ω). Анализ условий пространственной симметрии показал, что существенные для спектра I_{IIH} компоненты тензора Q^{Φ} связаны со скалярными параметрами Q_{II}^{p} , Q^{E} и Q^{n} . Результирующий спектр, вычисленный в работе ¹²², конечно, может быть получен и из более общей формулы Рытова ²³, если в последней использовать упрощения, аналогичные выражениям (69). Связь «оптически активного» параметра Q^{Φ} с распространением продольных воли, описываемых величиной Q_{II}^{p} , приводит к появлению в спектре I_{HH} линий, соответствующих дублету Мандельштама — Бриллюэна, на что указывал еще Леонтович ¹¹. В самое последнее время появилась работа ¹³⁷, в которой исследованы характеристики спектра I_{HH} на основе теории ³³.

Бен-Ройвен и Гершон ^{121, 123} применили для вычисления деполяризованных составляющих I_{VH} и I_{HH} вариант теории Мори ¹¹⁸, где используется разложение корреляционной функции (56), записанной для параметра \mathbf{Q}^{Φ} , в цепную дробь. В качестве величины, модулирующей ориента ционное движение частиц, в этих работах также рассматривалась илотность импульса \mathbf{Q}^p . По-видимому, следует все же предпочесть подход Кейса и Кивелсона, так как при описании взаимодействия между \mathbf{Q}^{Φ} и \mathbf{Q}^p

^{*)} Недавно появплись первые акустические измерения скорости распространения ноперечного гиперзвука в жидкостях ¹³⁴, ¹³⁵.

он в меньшей степени опирается на эвристические соображения. В работах ^{122, 125} учитывается взаимное влияние указанных параметров, тогда как Бен-Ройвен и Гершон не учитывают влияние переориентации частиц на распространение поперечных и продольных мод в жидкости. Поэтому странно, что величина γ_k , описывающая затухание, принята в работе ¹²¹ одинаковой как для продольных, так и для поперечных мод и равной 2.10⁹ рад/сек, что характерно для релаксационных процессов кнезеровского типа. В противоположность этому предположению из работы ¹²² следует, что для релаксации сдвиговой вязкости характерный параметр должен быть существенно больше ($\Gamma > 10^{10} pad/сек$), хотя при этом вряд ли удается получить правильный порядок величины расстояния $\Delta \omega_m$ между максимумами топкой структуры.

В работе ⁵⁹, кроме параметров Q^{Φ} , Q^{p} , Q^{c} и Q^{n} , введена еще плотпость собственного кипетического момента частиц среды Q^{s} . По-прежнему «оптически активным» считался только параметр Q^{Φ} . Однако вычисления не привели к принципиальным отличиям спектра рассеянного света от найденного в работе ¹²² и, в частности, показали, что введение параметра Q^{s} пе объясняет наличия широкого фона. Гершон и Оппенгейм ¹²⁶ рассмотрели эту же группу переменных и получили спектры I_{VH} и I_{HH} при помощи метода вычисления матрицы кинетических коэффициентов M, развитого в работах ^{119, 120}. Детально строение спектров в работе ¹²⁶ не рассматривалось, но было отмечено, что характер тонкой структуры обеих составляющих соответствует наблюдаемому экспериментально (см. также ¹⁴⁹).

Метод Мори 117 применялся для составления уравнений движения и в работе 124. Выбор «оптически активных» параметров в этой работе не основывался на каких-либо теоретических соображениях. Для объяснения топкой структуры спектра I_{VII} в качестве медленно релаксирующего «оптически активного» параметра был выбран тепзор напряжений. Групповые свойства тепзора напряжений и тензора поляризуемости Q^Ф совпадают. Поэтому спектр, полученный в работе 121, формально почти идентичен выражению (70), полученному в работе 122 (использование в этих работах не вполне тождественных аппроксимаций привело лишь к незначительным отличиям в результатах). Ответственным за появление широкого фона в спектре был выбран тензор µ_{а ив} (и — единичный вектор в направлении оси молекулы), которому приписывалась более быстрая релаксация 124. Однако возможность такого подбора значений параметров, при котором рассчитанный спектр соответствует экспериментальным данным, еще ничего не говорит о справедливости теории, поскольку в 124 не были разработаны методы оценки статистических выражений. Пример этой работы показывает, как важно в отсутствие надежных методов статистических оценок коэффициентов осповываться при выборе «оптически активных» параметров на определенных теоретических препносылках.

д) Д ва релаксирующих параметра. Строение спектра рассеянного света в широком интервале частот, содержащего наряду с резкой цептральной линией широкий фон^{1, 138, 139}, не может быть объяснено введением только одного «оптически активного» параметра. Панболее убедительно этот вывод был обоснован в работе²³. Действительно, пз формулы (25) следует, что интегральная интенсивность широкой компоненты равна нулю, если n₂ · 0, и поэтому введение быстро релаксирующих «оптически бездеятельных» параметров не может объяснить наличие узкой и широкой несмещенных линий в спектре.

В работах ¹²⁷, ¹²⁸ рассмотрены «оптически активный» параметр Q^Ф и второй параметр Q^F, который может быть либо «оптически активным», либо «оптически бездеятельным». Как уже было отмечено, пока параметры \mathbf{Q}^{Φ} и \mathbf{Q}^{F} не конкретизированы, теорию, основанную на системе уравнений (53), можно считать статистической не в большей мере. чем теорию, основанную на уравнениях флуктуационной релаксационной гидродинамыки. Именно поэтому результаты работ ^{127, 128}, оперирующих с неконкретпзированными параметрами \mathbf{Q}^{Φ} и \mathbf{Q}^{F} , оказываются частным случаем, в силу менее общей постановки задачи (не учитывается взаимодействие параметров \mathbf{Q}^{Φ} и \mathbf{Q}^{F} с гидродинамическими переменными \mathbf{Q}^{p} , Q^{E} , Q^{n}), результатов работы ²³.

Интерес представляет лишь та часть работы 127 , в которой предприняты попытки конкретизировать выбор параметров Q^{Φ} и Q^{F} . Имея в виду теорию, изложенную в разделе б), естественно выбрать эти параметры следующим образом:

$$\mathbf{Q}^{\Phi} = \mathbf{Q}_{\mathbf{i}}, \quad \mathbf{Q}^{F} = \mathbf{Q}_{\mathbf{2}}. \tag{73}$$

Напомним, что \mathbf{Q}_2 учитывает двухчастичные взаимодействия, но структура формулы (42) для сечения рассеяния такова, что наряду с двухчастичными функциями $\alpha_i \mathbf{T}_{ij} \alpha_j \alpha_j \mathbf{T}_{ji} \alpha_i$ $(i \neq j)$ в нее войдут также трех- и четырехчастичные функции вида $\alpha_i \mathbf{T}_{ij} \alpha_j \alpha_j \mathbf{T}_{jk} \alpha_k$ $(i \neq j \neq k)$ и $\alpha_i \mathbf{T}_{ij} \alpha_j \alpha_l \mathbf{T}_{lk} \alpha_k$ $(i \neq j \neq l \neq k)$.

Релаксационные уравнения для параметров (73), если не учитывать их связи с гидродинамическими параметрами (что оправдано при рассмотрении участков спектра, не зависящих от волнового вектора k), имеют вид уравнений (12), с тем лишь отличием, что входят члены, описывающие взаимную корреляцию Q^{Φ} и Q^{F} . При значительном различии характерных времен релаксации этих параметров результирующий спектр состоит из суммы двух лоренцианов с полуширинами Γ_{Φ} и Γ_{F} и отношением интегральных интенсивностей, равным

$$\frac{I_{\text{mmp}}}{I_{\text{Yak}}} = \frac{\beta^2 f \left(\Gamma_{\Phi}/\Gamma_F\right)^2 + 2\beta\gamma \left(\Gamma_{\Phi}/\Gamma_F\right) + \gamma^2}{\beta^2 + \gamma^2 f^2 - 2\beta\gamma f} \quad (\Gamma_{\Phi} \ll \Gamma_F).$$
(74)

Коэффициенты В, у и f определяются статическими корреляторами

$$\begin{split} \beta^2 &= \langle Q_{xz}^{\Phi} Q_{xz}^{\Phi} \rangle_{\epsilon} \quad \gamma^2 &= \langle Q_{xz}^F Q_{xz}^F \rangle, \\ f &= - (\gamma \beta)^{-1} \langle Q_{xz}^{\Phi} Q_{xz}^F \rangle, \end{split}$$
(75)

а полуширины линий выражаются через интегралы по времени от корреляционных функций:

$$\Gamma_{\alpha} = \langle Q_{xz}^{\alpha} Q_{xz}^{\alpha} \rangle^{-1} \int_{0}^{\infty} \langle \dot{Q}_{xz}^{\alpha}(t) \dot{Q}_{xz}^{\alpha} \rangle dt \quad (\alpha = \Phi, F).$$
(76)

Формула (74) получена в предположениях, что $\Gamma_{\Phi} \ll \Gamma_{F}$ и $\Gamma/\Gamma_{\Phi} = 0$, где

$$\Gamma = (\alpha\beta)^{-1} \int_{0}^{\infty} \langle \dot{Q}_{xz}^{\Phi}(t) \dot{Q}_{xz}^{F} \rangle dt.$$
(77)

Статистическое усреднение в (75) представляет собой сложную задачу вследствие двух обстоятельств: необходимо знать функции распределения, учитывающие ориентацию частиц, и располагать наряду с двухчастичными также трех- и четырехчастичными функциями распределения. Работ, в которых были бы сделаны попытки решить эту задачу в полном виде, пока нет. При оценке коэффициентов β , γ и f в работе ¹²⁸ задача была предельно упрощена и рассмотрены только двухчастичные точечные корреляции. Предполагая далее, что $\Gamma_{\Phi}/\Gamma_{F} \approx 0.1$, авторы пришли к выводу, что выражение (74) не противоречит экспериментальным данным.

При исследовании системы точечных частиц достигнуты более существенные результаты. Еще Бакингем и Стефан¹⁸ оценили коэффициент деполяризации света, рассеянного в жидком аргоне, и получили очень

654

высокое значение $\Delta_u = 0,12$, ограничившись при вычислении γ^2 двухчастичными корреляциями и воспользовавшись радиальной функцией распределения, определенной из экспериментов по рассеянию нейтронов. Резкое расхождение с имеющимися в настоящее время экспериментальными данными пельзя объяснить неточностью статистического усреднения (согласно работе ⁷¹ в жидком аргоне $\Delta_u \sim 10^{-3}$ при T = 90 K). В работе ⁹⁷ показано, что значение Δ_u , вычисленное по формуле Бакингема и Стефана, отклоняется от экспериментальных данных не более чем на 50% при низких плотностях ($\rho \leq 0,4 \ z/cm^3$).

Причины столь резкого несоответствия оценок, сделанных в ¹⁸, экспериментальным данным при высоких плотностях в настоящее время становятся понятными. Гелбарт ¹⁴⁰ аппроксимировал трехчастичную функцию распределения двухчастичными и показал, что учет трехчастичных корреляций при вычислении γ^2 значительно улучшает согласие теории с экспериментом.

В работах ^{141, 142, 150} для изучения рассеяния света был использован мащинный эксперимент. Рассматривалась система сферических поляризуемых частиц с парным межчастичным взаимодействием, и флуктуации локального поля определялись в приближении, соответствующем учету слагаемого $\alpha_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \alpha_j$ в разложении параметра \mathbf{Q}_2 (см. (44)). На основании различия результатов машинного эксперимента с опытными данными авторы ¹⁴¹ приходят к выводу, что флуктуации поляризуемости частиц (в работе эти флуктуации не учитывались) должны существенно влиять на интегральную интенсивность рассеянного света, а именно, должны уменьшать эффекты анизотропии, обусловленные флуктуациями локального поля. На наш взгляд этот вывод слишком категоричен. Во-первых, выражения, учитывающие трех- и четырехчастичные корреляции, медленно (как r^{-3}) убывают с увеличением межчастичного расстояния. Эти выражения следовало бы предварительно преобразовать, чтобы исключить зависимость интегралов от формы поверхности, ограничивающей объем системы (конечно, при условии, что такое преобразование возможно). Во-вторых, коэффициент деполяризации определялся суммой членов, абсолютные величины которых на один-два порядка превосходили результат. Незначительные вариации значений слагаемых (причем не столько за счет неточности вычислений, сколько в связи с использованными приближениями) могут привести к существенному изменению результата.

Форма спектра ¹⁴² согласуется с экспериментальными данными значительно лучше, что, возможно, обусловлено более сильным влиянием дальнодействующего характера диполь-дипольного взаимодействия на интегральную интенсивность, чем на спектр рассеянного света (корректность учета дальнодействия, как уже сказано, в работах ^{141, 142, 150} не анализировалась).

Интересные выводы можно получить из анализа приведенных в работе¹⁴¹ результатов вычисления вкладов двух-, трех- и четырехчастичных корреляций в интегральное сечение рассеяния. Ограничение только двухчастичными корреляциями приводит к очень высокому коэффициенту деполяризации, сравнимому с коэффициентом деполяризации в системе несферичных частиц. Учет, наряду с двухчастичными, трех- и четырехчастичных корреляций соответствует рассмотрению более симметричных состоялий среды и значительно уменьшает окончательное значение сечения рассеяния. Следовательно, флуктуации локального поля могут сами по себе давать весьма существенный вклад в сечение рассеяния, сравнимый с вкладом флуктуаций плотности и ориентации, описываемых параметром Q₁. В системе несферичных частиц многочастичные распределения в силу нецентральности межмолекулярного взаимодействия уже не могут быть столь симметричными, как в системе точечных частиц, и поэтому вполне вероятно, что именно параметр Q₂ ответствен за широкую линию в спектре рассеянного света. Имеются экспериментальные оценки, свидетельствующие о том, что интегральная интепсивность широкой линии составляет 0,2—0,5 интенсивности узкой линии¹⁴³.

Спектр рассеянного света, получаемый из релаксационной теории с двумя «оптически активными» параметрами, при некоторых предноложениях близок к сумме лоренцовых кривых ¹²⁸. Ливайн и Бирнбаум вычислили спектр света. рассеянного системой сферичных частиц с учетом флуктуаций поляризуемости ⁹⁶. Избыточная часть поляризуемости принималась экспоненциально зависящей от квадрата межчастичного расстояния ¹⁴⁴, а движение частиц предполагалось прямолинейным. Аналогичный расчет спектра рассеянного света был проведен в работе ⁹⁷, но вместо флуктуаций поляризуемости частиц здесь были рассмотрены флуктуации локального поля с точностью до величин, описываемых квадратичной по а частью параметра Q₂. Как и следовало ожидать для модели двухчастичных столкновений, в обоих случаях интегральная интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату плотности. Спектральная интенсивность оказалась приблизительно экспоненциальной ⁷⁵:

$$I(\omega) \sim f(\omega) \exp(-\omega/\omega_0) \quad (\omega > \omega_0), \tag{78}$$

где $f(\omega)$ — функция, слабо зависящая от частоты. В работе ⁹⁹ сделана попытка учесть корреляцию между возмущениями поляризуемости при последовательных столкновениях частиц.

Экспериментальные исследования ¹², ¹³, ⁷¹⁻⁷⁹ показали, что экспоненциальная форма спектра сохраняется при любых плотностях, но интегральная интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату плотности только для не очень плотных газов ($\rho < 0,4 \ e/cm^2$). На основании работ ¹⁴⁰, ¹⁴¹ можно с уверенностью утверждать, что уменьшение интенсивности рассеянного света при больших плотностях связано с возрастающим вкладом в сечение рассеяниях трех- и четырехчастичных корреляций.

Характерным параметром в формуле (78), определяющим ширину спектра рассеянного света, является величина ω_0 . Для газов ω_0 колеблется в пределах 7-10 см⁻¹, но при переходе в жидкую фазу увеличивается до ~20 см⁻¹. Для выяснения природы такого увеличения ширины спектра Вольтерра, Букаро и Литовиц⁷⁷ измерили зависимость интенсивности рассеянного света от плотности при сдвиге частот в 10 и 105 см⁻¹. Оказалось, что при $\omega = 10 \ cm^{-1}$ интенсивность изменяется медлениее квадрата плотности, тогда как при $\omega = 105 \ cm^{-1}$ она пропорциональна квадрату плотности. Это объясняется тем, что эффект флуктуаций локального поля проявляется на больших расстояниях и уже при малых плотностях начинают сказываться многочастичные корреляции. С другой стороны, часть флуктуаций поляризуемости частиц, рассмотренная Ливайном и Бирнбаумом, отлична от нуля только на малых расстояниях между частипами, и здесь многочастичные корреляции несущественны до значительно больших плотностей. Флуктуации локального цоля болсе медленны, чем флуктуации поляризуемости частиц, и это приводит в конечном счете к значительному уширению линии рассеянного света в жидкости по сравнению с ее шириной в газе.

Таким образом, исследование деполяризовапного рассеяния света в системах оптически изотропных частиц позволяет сделать некоторые выводы и о рассеянии света в системах, состоящих из несферических молекул. В литературе имеются данные, свидетельствующие о том, что форма дальнего участка спектра рассеянного света, возможно, близка к экспоиенциальной и в том случае, когда молекулы жидкости не являются оптически изотропными ¹⁴⁵, ¹⁴⁶. По-видимому, важное значение в образовании широкой линии в спектре рассеянного света играют рассмотренные выше мехапизмы — флуктуации локального поля и поляризуемости частиц. Оба эти механизма могут быть учтены параметром Q_2 .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Феноменологическая релаксацпонная теория с двумя «оптически активными» параметрами в основном правильно описывает деполяризованные составляющие рассеянного света в инроком спектральном диапазове. Наилучшего согласия с экспериментальными данными следует ожидать в описании тонкой структуры и ближнего участка крыла линии Рэлея в маловязких жидкостях. Необходима широкая экспериментальная проверка упрощенного выражения (70) и общей формулы (16), которая позволила бы выяснить, насколько и в каких пределах представления релаксационной теории, учитывающей всего два релаксационных процесса, пригодны для описания перавновесных свойств вещества. Для выяснения указанных вопросов представляется важным и дальнейшее экспериментальное исслодование поперечного гиперзвука в маловязких жидкостях, а гакже сопоставление данных оптических и акустических измерений па основе релаксационной теории.

Релаксационная теория в существующем варианте объясняет, по меньшей мере качественно, наличие широкого фона и те данные, которые имеются по деполяризованному рассеянию света в жидкостях в интервале изменения сдвиговой вязкости от 10⁻² до 10⁹ пуаз. Однако детали строения широкого фона и спектра рассеянного света в сильновязких жидкостях будут, по-видимому, недостаточно хорошо согласовываться с предсказаниями теории. Как известно, правильное описание распространения продольного звука в сильновязких жидкостях потребовало использования более сложного механизма релаксации. Аналогичиая ситуация неизбежно возникает и при объяснения особенностей строения цирокого фона, за появление которого ответственны процессы, развивающиеся на очень малых (кинетических) промежутках времени, В связи с этим, видимо, потребуется изменить представление о характере релаксационцого механизма. В ряде экспериментальных работ отмечено, что спектр на дальнем участке крыла линии Рэлея ближе к экспопенциальной зависимости от частоты, чем к лоренцовой форме кривой. Экспоненциальная форма спектра следует из некоторых кинстических моделей релаксационного процесса.

Весьма значительны успехи статистической теории молекулярного расссяния света. Наиболее важным достижением теории явилось представление сечения рассеяния набором корреляционных функций одно-, двух- и многочастичных операторов. Это нозволило питерпретировать на молекулярном уровне введенные феноменологической теорпей внутренние параметры и воспользоваться эффективными статистическими методами получения релаксационных уравнений для них.

Тем не менее многие вопросы статистической теории еще требуют дальнейшего развития. Кампем преткновения остается квантовомеханическая задача нахождения флуктуаций поляризуемости системы молекул. Немногочисленные работы, в которых поляризуемость системы разлагалась в ряд по частичным функциям, отмечены в разделе б) гл. 3 данного обзора, но сходимость этого разложения вообще не была исследована. Вычисление же корреляционной функции флуктуаций поляризуемости является задачей существенно статистической. И здесь положительные результаты свя-

заны с использовацием разложения по частичным функциям. Особые трудности предстоит преодолеть при конкретном вычислении частичных корреляционных функций. К настоящему времени получены более или менее уверенные оценки двухчастичных статических (а в некоторых случаях и временных) корреляционных функций. Для многочастичных же корреляционных функций существующие оценки еще нельзя считать достаточно обоснованными. Представляется, однако, несомненным, что, несмотря на большие трудности, именно статистическая теория позволит выявить более глубокие связи между спектром рассеянного света и молекулярной структурой и кинетикой вещества.

Автор выражает глубокую благодарность Л. А. Ротту и участникам руководимого им семинара за неоднократное обсуждение затронутых в обзоре вопросов.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, М., «Наука», 1965
 В. С. Старунов, Е. В. Тиганов, И. Л. Фабелинский, Письма ЖЭТФ 5, 317 (1967); І. L. Fabelinskii, V. S. Starunov, Appl. Opt. 6, 1793 (1967).
- 3. G. I. A. Stegeman, B. P. Stoicheff, Phys. Rev. Lett. 21, 202 (1968).
- 4. Л. М. Сабиров, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, Письма ЖЭТФ 8, 399 (1968).
 5. I. L. Fabelinskii, L. M. Sabirov, V. S. Starunov, Phys. Lett.
- A29, 414 (1969).
- А.2.5, 414 (1305).
 Б. Ф. Гросс, В. П. Романов, В. А. Соловьев, О. Е. Черны-тев, ФТТ 11, 3686 (1969).
 Н. Б. Рождественская, Л. А. Зубков, Опт. испектр. 28, 599 (1970); 34, 1015 (1973); Л. А. Зубков, Н. Б. Рождественская, А. С. Хро-чет преката ИССТФ 44 (72) (1070).
- мов, Письма ЖЭТФ 11, 473 (1970). 8. В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, сборник «Современные про-блемы физической химии», т. 5, М., Изд-во Моск. ун-та, 1970, стр. 174. 9. Л. М. Сабиров, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, ЖЭТФ
- 60, 146 (1971).
- G. I. A. Stegeman, B. P. Stoicheff, Phys. Rev. A7, 1160 (1973).
 M. A. Leontovich, J. Phys. (USSR) 4, 499 (1941).
 M. Thibeau, B. Oksengorn, B. Vodar, C.R. Ac. Sci. B265, 722 (1967).
- J. P. McTague, G. Birnbaum, Phys. Rev. Lett. 21, 661 (1968).
 R. J. Strutt (Lord Rayleigh), Proc. Roy. Soc. A95, 155 (1918); A97, 435; A98, 57 (1990) 57 (1920).

- 57 (1920).
 15. R. Gans, Ann. d. Phys. 62, 331 (1920).
 16. J. Ivon, C.R. Ac. Sci. 202, 35 (1936); Actuel Scient. Instr., Nr. 453, Paris, 1937.
 17. M. Fixman, J. Chem. Phys. 23, 2074 (1955).
 18. A. D. Buckingham, M. J. Stephen, Trans. Farad. Soc. 53, 884 (1957).
 19. R. D. Mountain, Rev. Mod. Phys. 38, 205 (1966).
 20. R. D. Mountain, J. Res. NBS A70, 207 (1966); A72, 95 (1968).
 21. C. J. Montrose, V. A. Solovyev, T. A. Litovitz, J. Acoust. Soc. Amer. 43, 117 (1968); D. A. Pinnow, S. J. Candau, J. T. LaMaccia, T. A. Litovitz, ibid., p. 131; R. C. Decai, R. Kapral, Phys. Rev. A6, 2377 (1972).
 22. S. Kielich, J. R. Lalane, F. B. Martin, IEEE J. Quantum Electron. OE-8, 519 (1972).
- QE-8, 519 (1972). 23. С. М. Рытов, ЖЭТФ 58, 2154 (1970). 24. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ДАН СССР 12(3), 111
- (1936).
- 25. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович, ЖЭТФ 7, 438 (1938). 26. Н. В. Kallen, Т. А. Welton, Phys. Rev. 83, 34 (1951). 27. Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, М., «Наука»,
- 28. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 32, 618 (1957).

- 29. С. М. Рытов, ibid. 33, 166.
- 30. С. М. Рытов, ibid., стр. 514, 669.
- Романов, В. А. Соловьев, Л. С. Филатова, ЖЭТФ 58, 31. В. П. 887 (1970).

- 32. V. Volterra, Phys. Rev. 180, 156 (1969).
 33. В. П. Романов, В. А. Соловьев, Опт. и спектр. 29, 884 (1970).
 34. М. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 25, 205 (1908); А. Einstein, ibid. 33, 1275 (1910).

- 35. Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков, ГНТИУ, 1935, 36. А. Веп-Reuven, N. D. Gershon, J. Chem. Phys. 51, 893 (1969). 37. P. W. Atkins, L. D. Barron, Proc. Phys. Soc. A304, 303 (1968); Mol. Phys. 16, 453 (1969).
- 38. L. Blum, H. L. Frisch, J. Chem. Phys. 55, 1188 (1971).
- 39. L. D. Barron, A. D. Buckingham, Mol. Phys. 20, 1111 (1970). 40. L. Blum, H. L. Frisch, J. Chem. Phys. 58, 135 (1973).

- 41. Б. Я. Зельдович, ЖЭТФ 63, 75 (1972).
 42. В. Лохин, Л. И. Седов, ПММ 27, 393 (1963).
 43. А. В. Шубников. В. А. Концик, Симметрия в науке и искусстве, М., «Паука», 1972.
- М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, М. Л., Гостехиздат, 1951.
 В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, ДАН БССР 11, 310 (1967); сборник «Применение ультраакустики к исследованию вещества», вып. 23, М., Изд. МОПИ им. Н. К. Крупской, 1967, стр. 115.
- 46. В. Л. Гинзбург, УФН 106, 151 (1972). 47. М. А. Левин, С. М. Рытов, Теория равновесных тепловых флуктуаций 47. М. А. Левин, С. М. Рытов, пеория равновесных тепловых флуктуации в электродинамике, М., «Наука», 1967.
 48. С. М. Рытов, ЖЭТФ 59, 2130 (1970).
 49. С. Н. Chung, S. Yip, Phys. Rev. A4, 928 (1971).
 50. С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, ЖЭТФ 50, 3 (1966).
 51. М. А. Исакович, И. А. Чабан, ДАН СССР 165, 299 (1965); ЖЭТФ 50, 422 (1965); ЖЭТФ 50,

- 1343 (1966).
- 52. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Физматгиз, 1959.
- 53. В. С. Вихренко, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, ЖЭТФ 61, 1769 (1971);
 В. С. Вихренко, Изв. АН БССР, сер. физ.-матем., № 4, 86 (1972).
 54. Э. Л. Аэро, А. Н. Булыгин, Е. В. Кувшинский, ПММ 29, 297 (1965).
- 55. В. Б. Немцов, ibid. 35, 413 (1971). 56. F. Perrin, J. Chem. Phys. 10, 415 (1942).
- 57. G. S. Landsberg. L. I. Mandelstam, Zs. Phys. 72, 130 (1931); Sow, Phys. 8, 378 (1936); Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов, т. Il, М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 150.
- K. Ailawadi, B. J. Berne, D. Forster, Phys. Rev. A3, 1472 58. N. (1971).
- 59. N. K. Ailawadi, J. Chem. Phys. 56, 2106 (1972).
- 60. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, М., Гостехиздат, 1951. 61. А. D. Buckingham, D. A. Dunmur, Trans. Farad. Soc. 64, 1776 (1968). 62. R. W. Hellwarth, J. Chem. Phys. 52, 2128 (1968).

- 63. T. Keyes, Mol. Phys. 23, 696 (1972).
 64. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 4, 592 (1936).
 65. Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. A94, 453 (1918).
 66. W. H. Martin, J. Phys. Chem. 24, 478 (1920); W. H. Martin, S. Lehrman, hid 26, 75 (1922). man, ibid. 26, 75 (1922).
 67. Lord Rayleigh, Phil. Mag. 35, 373 (1918).
 68. J. Cabannes, J. Phys. et Radium 1, 129 (1920).
 69. J. Cabannes, J. Rocard, ibid. 10, 52 (1929); C. Bhagavantam,

- Ind. J. Phys. 6, 19 (1931).

- ппа. J. Frys. 6, 19 (1951). 70. А. И. Ансельм, ЖЭТФ 17, 489 (1947). 71. Р. А. Fleury, J. P. McTague, Opt. Comm. 1, 164 (1969). 72. W. S. Gornall, B. P. Stoicheff, Bull. Amer. Phys. Soc. 14, 73 (1969). 73. J. P. McTague, G. Birnbaum, ibid. 14, 344 (1969). 74. J. P. McTague, P. A. Fleury, D. B. DuPre, Phys. Rev. 188, 303 (1969) (1969).
- 75. W. S. Gornall, H. E. Howard-Lokk, B. P. Stoicheff, ibid.
- A1, 1288 (1970).
 76. M. Thibeau, G. C. Tabis, B. Oksengorn, B. Vodar, J. Quant. Spectr. and Rad. Transfer 10, 839 (1970).
 77. V. Volterra, J. A. Bucaro, T. A. Litovitz, Phys. Rev. Lett. 26, 15 (1074).
- 55 (1971); Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 309 (1971). 78. J. P. McTague, G. Birnbaum, Phys. Rev. A3, 1376 (1971).

- 79. P. A. Fleury, J. M. Worlock, H. L. Carter, Phys. Rev. Lett. 30, 591 (1973). 80. H. S. Gabelnick, H. L. Strauss, J. Chem. Phys. 49, 2334 (1968).

- 50. Н. 5. Саветніск, н. г. 5 ггацзя, 3. Спет. Риуз. 49, 2534 (1906).
 81. Г. А. Стюарт, Структура молекул, Харьков, ГНТИУ, 1937.
 82. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 10, 263 (1939).
 83. В. Н. Zimm, J. Chem. Phys. 13, 141 (1945).
 84. Л. И. Комаров, И. З. Фишер, ЖЭТФ 43, 1927 (1962).
 85. Н. Вепоіt, W. Н. Stokmayer, J. Phys. et Radium 17, 21 (1956).
 86. J. A. Prins, W. Prins, Physica 23, 253 (1957).
 87. М. И. Шахпаронов, ДАН СССР 137, 1162 (1961); УФЖ 7, 782 (1962); инт. в ⁸ сборных, стр. 3. цит. в ⁸ сборник, стр. 3.
- 88. S. Kielich, Acta Phys. Polon. 19, 149 (1960); J. Chem. Phys. 46, 4090 (1967).
- 89. К.А. Валиев, Л.Д. Эскин, Онт. испектр. 12, 758 (1962); К.А. Валиев, ibid. 13, 505.
- 90. В. С. Старунов, ДАН СССР 153, 1055 (1963); Опт. и спектр 18, 300 (1965); Тр. ФИАН СССР 39, 151 (1967).
 91. К. А. Валиев, Е. Н. Иванов, УФН 109, 31 (1973); Опт. и спектр. 34,
- 157 (1973).
- 137 (1973).
 92. W. A. Steele, J. Chem. Phys. 38, 2404 (1963).
 93. В. С. Вихренко, Л. А. Ротт, В. Б. Немцов, Опт. и спектр. 28, 266 (1970); В. С. Вихренко. ДАН БССР 14, 606 (1970); В. С. Вихренко, М. И. Кулак, Изв. АН БССР, сер. физ.-матем., № 4, 67 (1973).
 94. R. Pecora, W. A. Steele, J. Chem. Phys. 42, 1872 (1965).
 95. L. Jansen, P. Mazur, Physica 21, 193, 208 (1955); P. Mazur, M. Mandel, ibid. 22, 289 (1956); P. Mazur, Adv. Chem. Phys. 1, 309 (1958).
 96. H. B. Levine, G. Birnbaum, Phys. Rev. Lett. 20, 439 (1968).

- 96. H. B. Levine, G. Birnbaum, Phys. Rev. Lett. 20, 439 (1968).
 97. M. Thibeau, B. Oksengorn, B. Vodar, J. Phys. 29, 287 (1968).
 98. M. Thibeau, B. Oksengorn, Mol. Phys. 15, 579 (1968).
 99. J. C. Lewis, J. van Kradendonk, Phys. Rev. Lett. 24, 802 (1970).

- 100. H. B. Levine, G. Birnbaum, J. Chem. Phys. 55, 2914 (1971).
 101. A. D. Buckingham, Trans. Farad. Soc. 52, 1035 (1956).
 102. J. Heinrichs, Chem. Phys. Lett. 1, 467 (1967); 4, 151 (1969).
 103. B. Linder, R. A. Kromhourt, J. Chem. Phys. 52, 1615 (1970).
 104. R. A. Pasmanter, R. Samson, A. Ben-Reuven, Chem. Phys. Lett. 16, 470 (1972).
- 105. R. A. Hаггіs, ibid. 19, 49 (1973).
 106. М. М. Сущинский, Спектры комбинационного рассемния кристаляов, М., «Наука», 1969; П. П. Шорыгин, УФН 109, 103 (1973).
 107. М. Weinberg, I. Оррепheim, Physica 61, 1 (1972).
 108. J. De Boer, V. Van der Maezen, C. A. Ten Seldam, ibid. 19-205 (1072).
- 265 (1953).

- 109. В. Браун, Диэлектрики, М., ИЛ, 1961. 110. J. D. Ramdshaw, Physica 62, 1 (1972). 111. Р. Кубо, сборник «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», М., ИЛ. 1961.

- ИЛ. 1961.
 112. В. Б. Немцов, Изв. АН БССР, сер. физ.-матем., № 3, 114 (1972).
 113. Н. R. Carleton, Bull. Am. Phys. Soc. 14, 74 (1969).
 114. В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, В. С. Вихренко, ДАН БССР 13, 30 (1969); V. В. Nemtsov, V. S. Vikhrenko, E. T. Brook-Levinson, L. A. Rott, Phys. Lett. A34, 105 (1974).
 115. В. Б. Немцов, В. С. Вихренко, ДАН БССР 15, 18 (1971).
 116. Р. Кубо, сборник «Термолинамика необратимых процессов», М., ИЛ, 1962.
 117. Н. Могі, Progr. Theor. Phys. 33, 423 (1965).
 118. Н. Могі, ibid. 34, 399.
 119. В. U. Folderhof, I. Oppenheim, ibid. 54, 161 (1971).
 120. Р. А. Selvyn, I. Oppenheim, ibid. 54, 161 (1971).
 121. А. Ben-Reuven, N. D. Gershon, J. Chem. Phys. 54, 1049 (1971).
 123. A. Ben-Reuven, N. D. Gershon, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 340 (1971).

- 75, 340 (1971).
- 124. H. C. Anderson, R. Pecora, J. Chem. Phys. 54, 2584 (1971).

- 125. T. Keyes, D. Kivelson, ibid. 56, 1872 (1972).
 126. N. D. Gershon, I. Oppenheim, Phys. Lett. A38, 139 (1972).
 127. T. Keyes, D. Kivelson, J. P. McTague, J. Chem. Phys. 55, 4096 (1971).
 128. T. Keyes, D. Kivelson, ibid. 56, 1057 (1972).
 129. G. F. Mazenko, Phys. Rev. A7, 209, 222 (1973).
 130. D. N. Zubarev, S. V. Tischenko, Physica 59, 284 (1972).

- 131. H. C. Lucas, D. A. Jackson, J. G. Powles, B. Simic-Glavas k i, Mol. Phys. 18, 505 (1970). 132. H. Mori, Phys. Rev. 112, 1829 (1958).
- 133. J. J. Marcham, R. T. Beyer, R. B. Lindsay, Rev. Mod. Phys. 23, 353 (1951).
- 134. А. А. Бердыев, Н. Б. Лежнев, Письма ЖЭТФ 13, 49 (1971). 135. К. Н. Баранский, Г. А. Север, Т. С. Величкина, ibid., стр. 52. 136. В. С. Старунов, ЖЭТФ 61, 1583 (1971). 137. В. П. Романов, В. А. Соловьев, Л. С. Филатова, Опт. и спектр

- В. П. Романов, В. А. Соловьев, Л. С. Филатова, Опт. испектр 34, 539 (1973).
 М. Ф. Вукс, А. Н. Атаходжаев, ibid. 5, 51 (1958).
 S. L. Shapiro, H. P. Broida, Phys. Rev. 154, 129 (1967); Н. С. Сгад-dock. D. A. Jackson, P. G. Powles, Mol. Phys. 14, 1 (1968).
 W. H. Gelbart, J. Chem. Phys. 57, 699 (1972).
 B. J. Alder, J. J. Weis, H. L. Strauss, Phys. Rev. A7, 281 (1973).
 B. J. Alder, H. L. Strauss, J. J. Weis, J. Chem. Phys. 59, 4002 (1973).

- (1973).
- 143. N. D. Gershon, E. Zamir, A. Ben-Reuven, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 316 (1971); E. Zamir, N. D. Gershon, A. Ben-Reuven, J. Chem. Phys. 55, 3397 (1971).
 144. H. B. Levine, G. Birnbaum, Phys. Rev. 154, 86 (1967); H. B. Levi-
- n e, ibid. 160, 159.

- п.е. 1010. 100, 139.
 145. J. A. Bucaro, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys. 54, 3846 (1971).
 146. P. A. van Konynenburg, W. A. Steele, ibid. 56, 4776 (1972).
 147. Л. А. Зубков, Н. Б. Рождественская, В. П. Романов, ЖЭТФ 65, 1782 (1973).
 148. М. Weinberg, R. Kapral, R. C. Decai, Phys. Rev. A7, 1413 (1973).
 149. N. D. Gershon, I. Oppenheim, Physica 64, 247 (1973).
 150. В. J. Berne, M. Bishop, A. Ranham, J. Chem. Phys. 58, 2696 (1973).