

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЖИДКОСТЯХ

И. Л. Фабелинский

СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Теория молекулярного рассеяния света в чистых жидкостях	356
а) Термодинамическая теория	356
б) Нетермодинамическая теория	360
в) Интенсивность света, рассеянного на флуктуациях анизотропии	364
§ 2. Абсолютные измерения интенсивности молекулярного рассеяния света в жидкостях. Сопоставление с выводами теории	365
§ 3. Спектральный состав релеевского рассеянного света	378
§ 4. Дисперсия скорости звука и скорость гиперзвуковых волн	381
§ 5. Поляризация компонент Манделъштама — Бриллюэна в жидкостях	391
§ 6. Соотношение интенсивностей в компонентах тонкой структуры линии рассеянного света	396
§ 7. Ширина компонент тонкой структуры линии рассеянного света	404

Молекулярное рассеяние света представляет собой одну из центральных проблем молекулярной оптики. Экспериментальное и теоретическое изучение этого явления за последние 30 лет привело к результатам большого значения для статистической физики вообще и для важнейших вопросов молекулярной оптики, молекулярной динамики и кинетики тепловых флуктуаций в особенности.

Внутренняя связь между явлениями рассеяния света и дебаевским представлением о тепловом движении, указанная Л. И. Манделъштамом, позволила глубоко проникнуть в проблему распространения упругих волн в молекулярной среде, приведя к созданию релаксационной теории распространения ультразвука и дав единственный пока оптический метод изучения распространения ультразвуковых волн с частотой $\sim 10^{10}$ гц (гиперзвук) в конденсированной среде.

Несмотря на крупные успехи, достигнутые при изучении молекулярного рассеяния света, многие важные вопросы остаются неясными до настоящего времени. Это, в особенности, относится к проблеме молекулярного рассеяния света в жидкостях.

В настоящем обзоре сообщаются основные результаты, полученные при изучении суммарного релеевского рассеяния света и тонкой структуры линии рассеянного света в чистых жидкостях.

Обширный круг вопросов, возникающий при изучении деполяризованного рассеяния света в жидкостях (крыло линии Релея), рассеяние света в растворах и стеклах и рассеяние света вблизи критической температуры в этот обзор не включены вовсе. Все эти вопросы заслуживают отдельного рассмотрения.

При изложении затронутых в статье проблем был сделан в ряде мест упор на результаты, полученные в оптической лаборатории им. академика Г. С. Ландсберга Физического института АН СССР.

С именем Г. С. Ландсберга связано начало плодотворного изучения проблемы молекулярного рассеяния в конденсированной среде, вообще, и исследования тонкой структуры линии Релея, в особенности. Развитие этих работ привело Ландсберга и Мандельштама также к открытию комбинационного рассеяния света. Работы Г. С. Ландсберга по молекулярному рассеянию света и его личное участие в обширном цикле работ по молекулярному рассеянию света в конденсированной среде много способствовали прогрессу этой области в целом.

§ 1. ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

а) Термодинамическая теория. Статистический характер теплового движения молекул среды приводит к возникновению в такой среде флуктуаций плотности и ориентаций в объемах, малых по сравнению с длиной световой волны. Оба вида флуктуаций служат причиной оптической неоднородности среды, вызывающей светорассеяние.

Оптическая неоднородность эта характеризуется тем, что в объеме флуктуации v^* диэлектрическая проницаемость отличается от среднего значения $\epsilon_0 \equiv n^2$ на величину $\Delta\epsilon$. Учитывая, что флуктуации создают анизотропию в малых объемах v^* , необходимо эту величину отклонения диэлектрической проницаемости от среднего значения считать тензором $\Delta\epsilon_{ik}$.

Следуя В. Л. Гинзбургу², разделим $\Delta\epsilon_{ik}$ на две части:

$$\Delta\epsilon_{ik} = \Delta\epsilon \cdot \delta_{ik} + \Delta\epsilon'_{ik}, \quad (1.1)$$

где δ_{ik} — единичный тензор Кронекера и $\Sigma \Delta\epsilon_{ii} = 0$. Флуктуации плотности и температуры или давления и энтропии не приводят к нарушению изотропии веществ в объеме флуктуаций и поэтому с ними может быть связан лишь первый член правой части (1.1). Свет, рассеянный на этих флуктуациях, будет полностью поляризован. Флуктуации $\Delta\epsilon'_{ik}$ должны определяться внутренними параметрами жидкости, характеризующими ее в неравновесном состоянии, и остающимися пока неизвестными. Очевидно, что свет, рассеянный на флуктуации $\Delta\epsilon'_{ik}$, будет деполаризованным³. Суммарная интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности и анизотропии, определяется $\overline{\Delta\epsilon_{ik}^2}$, т. е. величинами типа

$$\overline{(\Delta\epsilon \cdot \delta_{ik} + \Delta\epsilon'_{ik})^2} = \overline{\Delta\epsilon^2} + \overline{(\Delta\epsilon_{ik}^{(s)})^2} + \overline{(\Delta\epsilon_{ik}^{(a)})^2}, \quad (1.2)$$

где $\Delta\epsilon'_{ik}$ разделен естественным образом на симметричную $\Delta\epsilon_{ik}^{(s)}$ и антисимметричную $\Delta\epsilon_{ik}^{(a)}$ части. Часть $\Delta\epsilon_{ia}$, обусловленная флуктуацией плотности и температуры, поддается термодинамическому расчету⁴).

Интенсивность света, рассеянного на флуктуациях $\Delta\epsilon$ при освещении объема жидкости V естественным светом, может быть выражена следующим образом¹:

$$I = I_0 \frac{\omega^4 v^* V}{(4\pi c^2 r)^2} \overline{\Delta\epsilon^2} (1 + \cos^2 \theta), \quad (1.3)$$

где I_0 — интенсивность падающего света, ω — частота света, c — скорость света, r — расстояние от рассеивающего объема V до точки наблюдения и θ — угол рассеяния.

^{*)} Согласно² $\Delta\epsilon = \Delta\epsilon(p, s) + \Delta\epsilon'$, где $\Delta\epsilon'$ — часть $\Delta\epsilon$, не зависящая от p и s . При отсутствии специальных оговорок мы будем считать $\Delta\epsilon' = 0$.

Из (1.3) ясно, что вычислить интенсивность рассеянного света можно только в том случае, если $\overline{\Delta \varepsilon^2}$ будет выражено через параметры среды, поддающиеся экспериментальному определению, либо через универсальные константы. Результаты таких вычислений могут быть сопоставлены с опытом. Полный молекулярный теоретический расчет удалось провести только для газов. В случае жидкостей детальная молекулярная теория рассматриваемого явления пока невозможна, что, как известно, связано с общей трудностью построения молекулярной теории жидкости. Поэтому приходится прибегать к феноменологическому рассмотрению вопроса.

Один из возможных путей термодинамического расчета таков:

Пусть $\Delta \varepsilon$ есть функция давления p и энтропии s (выбор таких переменных соответствует естественным условиям задачи); тогда

$$\Delta \varepsilon(p, s) = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_s \Delta p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s} \right)_p \Delta s. \quad (1.4)$$

В силу независимости p и s , $\overline{\Delta p \Delta s} = 0$. При статистическом усреднении $\overline{\Delta \varepsilon(p, s)^2}$ получим, что

$$\overline{\Delta \varepsilon(p, s)^2} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_s^2 \overline{\Delta p^2} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s} \right)_p^2 \overline{\Delta s^2}. \quad (1.5)$$

Таким образом, $\overline{\Delta \varepsilon(p, s)^2}$ сразу распадается на две части. Первая — $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_s^2 \overline{\Delta p^2}$ характеризует интенсивность света, рассеянного на адиабатических флуктуациях плотности, вторая — $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s} \right)_p^2 \overline{\Delta s^2}$ характеризует интенсивность света, рассеянного на изобарических флуктуациях плотности.

Вычисление интенсивности света, рассеянного на адиабатических и изобарических флуктуациях плотности, можно провести следующим образом: из простого расчета следует, что

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial s} \right)_p &\equiv \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right) = \frac{C_p \rho v^*}{T}, \\ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_s &= \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s \beta_s \end{aligned} \right\} \quad (1.5a)$$

с другой стороны⁴,

$$\overline{\Delta p^2} = \frac{kT}{\beta_s v^*} \quad (1.6)$$

и

$$\overline{\Delta s^2} = kC_p \rho v^*. \quad (1.6a)$$

Здесь β_s — адиабатическая сжимаемость, k — постоянная Больцмана, C_p — теплоемкость при постоянном объеме, T — абсолютная температура и ρ — плотность. Подставляя (1.5a), (1.6) и (1.6a) в (1.5), получаем при статистическом усреднении:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta \varepsilon(p, s)^2} &= \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s^2 \beta_s^2 kT \frac{1}{v^*} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \frac{kT^2}{C_p \rho v^*} = \\ &= \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s^2 \beta_s^2 kT \frac{1}{v^*} + \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \frac{b^2 kT^2}{C_p \rho v^*}, \end{aligned} \quad (1.7)$$

где b — коэффициент расширения. Подставляя (1.7) в формулу (1.3),

получим (полагая $\Delta \varepsilon'_{ik} = 0$):

$$I = B \left[\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s^2 \beta_s k T + \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \frac{b^2 k T^2}{\rho C_p} \right], \quad (1.8)$$

где

$$B = I_0 \frac{\omega^2 V}{(4\pi r c^2)^2} (1 + \cos^2 \theta). \quad (1.9)$$

Из (1.8) ясно, что интенсивность света, рассеянного на изобарических (I_{is}) и адиабатических (I_{ad}) флуктуациях плотности, и соответствующие коэффициенты рассеяния $R = \frac{I}{I_0} \frac{r^2}{V}$ равны

$$\left. \begin{aligned} I_{is} &= B \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \frac{b^2 k T^2}{\rho C_p}, \\ R_{is} &= \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \frac{b^2 k T^2}{\rho C_p}, \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

$$\left. \begin{aligned} I_{ad} &= B \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s^2 \beta_s k T, \\ R_{ad} &= \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s^2 \beta_s k T. \end{aligned} \right\} \quad (1.11)$$

В теории Эйнштейна⁵ интенсивность света, рассеянного на изобарических и адиабатических флуктуациях плотности, выражена через изотермическую сжимаемость и изотермическое значение $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T$. Согласно Эйнштейну

$$I = B \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \beta_T k T. \quad (1.12)$$

В нашем выводе формулы для интенсивности рассеянного света (1.8), эквивалентном эйнштейновскому выводу формулы (1.12), не сделано никаких пренебрежений, и поэтому формула (1.8) более полная, чем (1.12), при выводе которой Эйнштейн полагает $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = 0$. В этом предположении формула (1.8) переходит в (1.12).

Действительно, как легко получить на основании простого термодинамического расчета^{6,7},

$$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T - \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p \frac{b T}{C_p \beta_T \rho}, \quad (1.13)$$

или, что то же самое,

$$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T - \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s = - \frac{b^2 T}{\rho C_p \beta_s} \left[\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p + \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \right]. \quad (1.14)$$

Полагая в формуле (1.13) $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = 0$, получаем:

$$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s = \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T,$$

а на основании (1.14) получаем

$$\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p = - \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T.$$

Таким образом, пренебрегая $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\rho$, находим из (1.13), (1.14) и (1.8), что интенсивность света, рассеянного на адиабатических и изобарических флуктуациях плотности, равна

$$I = B \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 kT \left[\beta_s + \frac{b^2 T}{\rho C_p} \right]. \quad (1.15)$$

Пользуясь известным термодинамическим соотношением⁸

$$\beta_T = \beta_s + \frac{b^2 T}{\rho C_p}, \quad (1.16)$$

приходим к написанной раньше формуле Эйнштейна (1.12). Таким образом, ясно что, с точностью до $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\rho$ формула Эйнштейна описывает интенсивность света, рассеянного на адиабатических и изобарических флуктуациях плотности. Далее, из вывода следует, что формула (1.12) действительно должна содержать изотермическую сжимаемость жидкости. Это бесспорное обстоятельство², однако, было подвергнуто сомнению в работе Сунанды Бай⁹. Она пришла к заключению, что формула (1.12) должна содержать только адиабатическую сжимаемость. Мы не будем входить в подробности рассуждения С. Бай, поскольку В. Л. Гинзбург² уже было показано, что она пришла к своему выводу благодаря ошибкам в расчете.

В приведенном выводе мы не прибегали ни к каким модельным представлениям о строении жидкостей, но основывались на самых общих положениях термодинамики и статистической физики; поэтому нет никаких оснований сомневаться в правильности полученных соотношений в рамках термодинамики.

Из соотношений (1.13) и (1.14) вытекает условие применимости формулы Эйнштейна. Это условие таково: формула Эйнштейна применима, если выполнено неравенство

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho \frac{bT}{C_p \beta_T \rho} \ll \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \quad (1.16')$$

или эквивалентное ему неравенство, вытекающее из (1.14),

$$k' \left[\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho + \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \right] \ll \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T, \quad (1.17)$$

где

$$k' = \frac{b^2 T}{C_p \beta_s \rho}.$$

Все величины, входящие в критерий (1.17), могут быть определены из опыта, и таким образом, в любом случае можно судить о применимости формулы Эйнштейна⁵.

Левую часть неравенства (1.17) нетрудно вычислить. Приведем для примера некоторые численные данные. Для воды $k' \left[\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho + \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \right]$ равно $\sim 1,6 \cdot 10^{-2}$, для эфира $\sim 1,9 \cdot 10^{-2}$, для бензола $\sim 5 \times 10^{-2}$, для метилового спирта $\sim 10^{-3}$.

Правая часть неравенства (1.17) близка к единице. Поэтому на основании сделанной оценки можно утверждать, что с точностью приблизительно до 2% формула Эйнштейна (1.12) и формула (1.8) дадут согласующиеся между собой результаты.

Различие это становится, однако, существенным, когда сравниваются отношения интенсивностей света, рассеянного на адиабатических и изобарических флуктуациях плотности. В этом случае отношение, рассчитанное из (1.10) и (1.11), больше рассчитанного при пренебрежении величиной $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$ в N раз, где

$$N = \frac{\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s^2}.$$

Для ряда жидкостей это отношение заметно больше единицы.

Следует еще отметить, что величина $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$, входящая в критерий (1.13), не может быть непосредственно найдена из опыта^{10, 11}. Величина эта рассчитывается, например, из соотношения (1.13). Такой расчет дает лишь порядок величины $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$, поскольку значения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$ и $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$ очень близки между собой, и, следовательно, небольшие ошибки в значениях каждой из них приводят к большой погрешности в разности.

Оценка $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$ по порядку величины, сделанная из (1.13), дает следующие значения для различных жидкостей: вода $\sim 6 \cdot 10^{-3}$, эфир $\sim 8 \times 10^{-5}$, бензол $\sim 2 \cdot 10^{-4}$, толуол $\sim 7 \cdot 10^{-5}$, метиловый спирт $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ и этиловый спирт $\sim 10^{-4}$. Нужно, однако, иметь в виду, что когда речь идет о расчете суммарной интенсивности, пренебрегают, по сравнению с величиной порядка 1, не производной $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$, а величиной, значительно большей:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p \frac{bT}{C_v \beta_T \rho}.$$

б) Нетермодинамическая теория. Выше получены термодинамические формулы, выражающие абсолютную интенсивность света, рассеянного на адиабатических и изобарических флуктуациях плотности, в функции измеряемых на опыте термодинамических параметров.

Строго говоря, формула Эйнштейна и полученное выше выражение для абсолютной интенсивности не могут быть применены к вопросам рассеяния света, поскольку термодинамика предполагает весьма медленные (бесконечно медленные, обратимые) изменения параметров, между тем как в явлении рассеяния изменения происходят чрезвычайно быстро (во всяком случае, для адиабатических флуктуаций). Пока не было установлено, что некоторые параметры, определяющие рассеяние, являются функциями частоты, применение термодинамических соотношений можно было, тем не менее, считать правомерным, хотя в принципе и тогда можно было предполагать, что зависимость от частоты, например, у сжимаемости, должна иметь место², поскольку адиабатические флуктуации плотности «рассасываются» со скоростью упругих волн частоты 10^{10} герц. Однако после того, как в ряде жидкостей обнаружена дисперсия скорости звука^{6, 12, 13}, применение термодинамических формул становится необоснованным.

В выводе соотношения (1.8) термодинамика используется при определении величины $\overline{\Delta p^2}$ и $\overline{\Delta s^2}$. Получение соответствующих выражений для этих величин проводится при естественном предположении, что заданием величин p, s (в отличие от \bar{p}, \bar{s}) может характеризоваться

состояние неполного равновесия. Другими словами, время релаксации для этих величин должно быть велико по сравнению со временем релаксации других процессов приближения к равновесию, возможных в рассматриваемой системе⁴. В этом предположении мы получаем выражение для полной флуктуации p или s или другой термодинамической величины.

Для рассеяния света существенно знание спектральной плотности соответствующей флуктуации $\overline{\Delta p_\omega^2}$ и $\overline{\Delta s_\omega^2}$, а эти величины выразятся через параметры, которые могут быть функциями частоты. Полное решение этой задачи должно составить предмет специального теоретического исследования. Такое исследование выполнено в самое последнее время С. М. Рытовым. Оно пока не опубликовано и не сопоставлено с экспериментальными данными. Поэтому мы не будем излагать результаты этой общей теории, а используем другой способ расчета, который применялся раньше^{6, 7}.

В связи с этим следует указать на иной, отличный от изложенного выше, подход к рассмотрению явления рассеяния света в веществе. Этот иной подход в смысле получения общей формулы для суммарной интенсивности света, рассеянного на адиабатических флуктуациях плотности, совершенно эквивалентен ранее рассмотренному.

Дебай¹⁴ для вычисления теплоемкости твердого тела рассматривал это последнее как континуум, а тепловое движение в нем представлял в виде совокупности упругих волн, распространяющихся во всевозможных направлениях. Нижний предел длины дебаевских упругих волн определяется расстоянием между атомами или молекулами вещества. Флуктуации плотности при дебаевской интерпретации теплового движения будут представляться как результат интерференции тепловых волн¹.

Представление о тепловом движении как о совокупности упругих волн, использованное Л. И. Мандельштамом¹⁵ и Бриллюэном¹⁶ для рассмотрения важных физических вопросов, оказалось весьма плодотворным. Оно позволяет понять и объяснить целый ряд явлений, в том числе и рассеяния света.

Этот подход дает возможность получить много ценных сведений о кинетике флуктуаций. Явление рассеяния света в этом случае рассматривается как дифракция света на упругих тепловых волнах. В изучаемом теле существует набор упругих волн всевозможной длины и направлений распространения. Если рассеивающий объем осветить параллельным пучком света с длиной волны λ , а наблюдать под углом θ к направлению распространения падающего света, то рассеянный свет в направлении θ есть результат дифракции света на упругой тепловой волне длины Λ , удовлетворяющей условию Брегга¹⁷:

$$2\Lambda n \sin \frac{\theta}{2} = \lambda,$$

где n — показатель преломления среды. Отсюда

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n \sin \frac{\theta}{2}}.$$

При освещении синей линией ртутного спектра $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ и при наблюдении под углом $\theta = 90^\circ$ $\Lambda = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ ($n = 1,5$) или частота $f_{90} = 0,75 \cdot 10^{10} \text{ гц}$ (полагая скорость $v = 1,5 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$). При наблюдении по направлению распространения падающего света $\theta = 0^\circ$, $f_0 = 0$, а при наблюдении в противоположном направлении $\theta = 180^\circ$, $f_{180} = 1,05 \cdot 10^{10} \text{ гц}$. Таким образом, $1,05 \cdot 10^{10} \text{ гц}$ является предельно высокой частотой упругой тепловой волны, сказывающейся на процессе рассеяния света

с длиной волны $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Изучение более коротких упругих волн можно осуществить, переходя к более коротким длинам волн света, но и здесь нельзя продвинуться слишком далеко. Для некоторых веществ (например кристаллов кварца) f_{180} может оказаться больше приведенного здесь значения всего лишь раз в пять.

В реальном опыте из-за немонохроматичности возбуждающего света и конечности апертуры падающего на рассеивающий объем светового пучка используется некоторый набор упругих волн $\Delta\lambda$. Однако $\Delta\lambda$ — очень малая величина, и практически можно говорить об определенной частоте упругих волн, изучаемых в конкретном опыте.

Из сказанного видно, что процесс рассеяния определяется частотами $f \sim 10^{10} \text{ гц}$, а все остальные частоты упругих волн в процессе рассеяния видимого света не играют роли (при наблюдении под углом 90°).

Опираясь на дебаевское представление о тепловом движении, Л. И. Мандельштам на одном из своих семинаров на физическом факультете МГУ вычислил интенсивность рассеянного света. Идея этого вывода состоит в следующем:

Положим, что изменение диэлектрической проницаемости ϵ вследствие распространения упругой тепловой волны невелико; диэлектрическая проницаемость в присутствии звуковой волны запишется тогда как сумма значения $\epsilon = \epsilon_0$ и изменения $\Delta\epsilon$, вызванного гиперзвуком: $\epsilon = \epsilon_0 + \Delta\epsilon$. Соответственно, электрическое и магнитное поле световой волны можно представить в виде $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1$ и $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$, где \mathbf{E}_1 и \mathbf{H}_1 — поле рассеянной световой волны. Ограничиваясь первым приближением, получим уравнения Максвелла в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} c \operatorname{rot} \mathbf{H}_1 &= \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} (\Delta\epsilon \mathbf{E}_0), \quad \operatorname{div} \mathbf{E}_1 = -\frac{1}{\epsilon_0} \operatorname{div} (\Delta\epsilon \mathbf{E}_0), \\ -c \operatorname{rot} \mathbf{E}_1 &= \frac{\partial \mathbf{H}_1}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathbf{H}_1 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (1.18)$$

Зададим падающую волну в виде $\mathbf{E}_0 = \mathbf{a} e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}$ (\mathbf{r} — расстояние от центра рассеивающего объема до любой из его точек), \mathbf{k} — оптический волновой вектор. Уклонение от среднего значения диэлектрической постоянной в гиперзвуковой волне с циклической частотой Ω запишется как функция времени и координаты в следующей форме:

$$\Delta\epsilon = \frac{\Delta\epsilon_0}{2} \{ e^{i(\Omega t - \mathbf{K}\mathbf{r})} + e^{i(-\Omega t - \mathbf{K}\mathbf{r})} \},$$

где \mathbf{K} — акустический волновой вектор.

Из уравнений Максвелла (1.18) при заданных \mathbf{E}_0 и $\Delta\epsilon$ найдем поле рассеянной световой волны, поляризованной в плоскости рассеяния, для сателлита с частотой $\omega + \Omega$:

$$\mathbf{E}_1 = \frac{\Delta\epsilon_0 \mathbf{a}}{8\pi c^2} (\omega + \Omega)^2 \frac{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} e^{i(\omega + \Omega)t} \mathbf{V}.$$

Аналогичное выражение получим для сателлита частоты $\omega - \Omega$. Плоская волна, поляризованная перпендикулярно к плоскости рассеяния, (вектор \mathbf{E} колеблется в плоскости рассеяния), в рассматриваемом направлении ($\theta = 90^\circ$) рассеиваться не будет, что непосредственно следует из расчета. Интенсивность рассеянного света $I_{ad} = |\mathbf{E}_1|^2$, причем $I_0 = a^2$, откуда

$$I = I_0 \frac{\Delta\epsilon_0^2}{64\pi^2 c^4} \cdot \frac{V^2}{r^2} (\omega + \Omega)^4.$$

Суммарный коэффициент рассеяния $R = \frac{I}{I_0} \frac{r^2}{V}$ для обоих сателлитов (полагая, что их длины волн очень мало различаются между собой) будет равен

$$R = \frac{\pi^2 V}{2\lambda^4} \Delta \epsilon_0^2 \quad (1.19)$$

Амплитуду изменения диэлектрической постоянной можно представить следующим образом:

$$\Delta \epsilon_0 = \left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_s \frac{\Delta \rho_0}{\rho} \quad (1.20)$$

Адиабатическое значение $\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_s$ взято потому, что процесс распространения звука частоты $f \sim 10^{10}$ гц является адиабатическим. Распространение звука в жидкости становится изотропическим при частоте $f \sim \frac{v^2}{\chi}$ (χ — коэффициент температуропроводности, v — скорость звука); таким образом $f \sim 10^{12}$ гц¹⁸. Гиперзвуковые волны, участвующие в процессе рассеяния, имеют частоты $\sim 10^{10}$ гц, следовательно, являются адиабатическими.

Согласно гидродинамической теории звука¹⁹

$$\left(\frac{\Delta \rho_0}{\rho} \right)^2 = \frac{u^2}{v^2} = \frac{V \rho u^2}{V \rho v^2},$$

где u — скорость колебаний частицы жидкости. Приравняв энергию звуковой волны kT и учитывая что $\beta_s = \frac{1}{\rho v^2}$, получаем окончательное выражение для коэффициента рассеяния

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_s^2 kT \beta_s \quad (1.21)$$

Из сопоставления формулы (1.21) с полученной термодинамическим путем формулой (1.11) (если последнюю выразить через коэффициент рассеяния при $\theta = 90^\circ$) видно, что эти выражения формально совпадают, но по существу различаются.

Здесь по самому характеру вывода ясно, что $\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_s$ и β_s суть величины, соответствующие частоте той звуковой волны, дифракция света на которой рассматривается. Таким образом, для определения интенсивности рассеянного света получена формула, свободная от термодинамических ограничений. Для вычисления интенсивности по формуле (1.21) в качестве $\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_s$ и β_s следует брать их значения, отвечающие соответствующей частоте процесса. Различие в значениях, вычисленных по (1.21) и (1.11), выступает особенно сильно, когда в жидкости обнаруживается заметная дисперсия скорости звука. Примером могут служить такие жидкости, как бензол, сероуглерод и четыреххлористый углерод, в которых была обнаружена заметная дисперсия скорости звука $\sim 10\%$ (см. § 4) и в которых поэтому интегральная интенсивность смещенных компонент тонкой структуры должна быть примерно на 20% ниже вычисленной из термодинамических параметров.

Поскольку флуктуации энтропии возникают и рассасываются гораздо медленнее, чем флуктуации давления, можно, с известным приближением, для коэффициента рассеяния на флуктуациях энтропии воспользо-

зоваться термодинамическим расчетом (формула (1.10)). (Этим замечанием мы обязаны В. Л. Гинзбургу). В какой мере такое предположение допустимо, будет рассмотрено подробнее в § 6.

в) Интенсивность света, рассеянного на флуктуациях анизотропии. В результате проведенных выше расчетов получены соотношения, выражающие интенсивность света, рассеянного на адиабатических и изобарических флуктуациях плотности, в функции измеряемых на опыте параметров. Подвергнуть соотношение (1.8) и (1.12) опытной проверке нельзя, поскольку еще остается неучтенной интенсивность света, рассеянного на флуктуациях анизотропии.

Опыт показывает, что интенсивность света, рассеянного на флуктуациях анизотропии, в большом количестве случаев дает существенный вклад в общий поток рассеянного света.

Провести вычисление $|\overline{\Delta\epsilon'_{ik}}|^2$ так, как это было сделано для $\overline{\Delta\epsilon^2}$, нельзя, поскольку неизвестны параметры, характеризующие $\overline{\Delta\epsilon'^2_{ik}}$ при неравновесном состоянии жидкости.

В литературе известен ряд попыток произвести такие вычисления^{20, 21, 22, 23, 24, 25}. Особый интерес представляют теории М. А. Леонтовича²³ и А. И. Ансельма²⁵, однако в настоящее время и эти теории не могут быть использованы для точных количественных расчетов интенсивности. Поэтому для расчета интенсивности света, рассеянного на флуктуациях анизотропии, поступим иначе.

Выше уже упоминалось, что рассеяние на флуктуациях плотности в случае жидкости приводит к полностью поляризованному рассеянному свету. Этот результат очевиден, поскольку флуктуации плотности, связанные с флуктуациями давления и энтропии, не нарушают изотропии среды.

Следовательно, наблюдающаяся деполяризация рассеянного в жидкости света всегда обусловлена деполяризованным рассеянным светом, вызванным флуктуациями $\Delta\epsilon'_{ik}$.

Для учета интенсивности света, рассеянного на флуктуациях анизотропии, поступим следующим образом: обозначим интенсивность суммарного света, рассеянного на флуктуациях плотности и анизотропии, через $J_1 = J + I$, где J — интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности, а I — интенсивность света, рассеянного на флуктуациях анизотропии.

Если теперь принять, что падающий естественный свет распространяется вдоль оси x , наблюдение производится в направлении оси y , а ось z перпендикулярна к плоскости рассеяния, тогда, очевидно, $J = J_z$ и $I = I_x + I_z$. Таким образом, суммарная интенсивность рассеянного света будет:

$$J_1 = J_z + I_x + I_z. \quad (1.22)$$

С другой стороны, по определению деполяризация суммарного рассеянного света равна

$$\Delta = \frac{I_x}{J_z + I_z} \quad (1.23)$$

и деполяризации света, рассеянного на флуктуациях анизотропии

$$r = \frac{I_x}{I_z}. \quad (1.24)$$

Выразим теперь J_1 через измеряемую на опыте величину Δ , вычислен-

ное раньше значение $J = J_z$ и r . Исключив I_x и I_z из (1.22), (1.23) и (1.24), получим:

$$J_1 = J_z + J_z \left[\frac{\Delta(1+r)}{r-\Delta} \right]. \quad (1.25)$$

Таким образом, получено выражение для полной интенсивности света, рассеянного в жидкости.

Г. Плачеком³ выполнено подробное исследование тензора рассеяния и показано, что для чисто «анизотропного рассеяния» деполяризация r будет равна $6/7$ при условии, что $\Delta\epsilon_{jk} = \Delta\epsilon_{ki}$ и что рассеивающий объем освещается естественным светом. Этот вывод теории находится в хорошем согласии с опытом^{26, 27, 28}. Следует также обратить внимание на то, что в упомянутых выше работах М. А. Леонтовича²³ и А. И. Ансельма²⁵ также получается $r = 6/7$. Используем этот хорошо обоснованный теоретически и экспериментально вывод и подставим в формулу (1.25) значение r , равное $6/7$. Получим:

$$J_1 = J \left(\frac{6+6\Delta}{6-7\Delta} \right), \quad (1.26)$$

где множитель $\frac{6+6\Delta}{6-7\Delta}$ называется фактором Кабанна²⁹, который его впервые ввел. Из (1.26) и (1.22) следует также, что интенсивность света, рассеянного на флуктуациях анизотропии, равна

$$I = J \frac{13\Delta}{6-7\Delta}. \quad (1.27)$$

Таким образом, формула для интенсивности света, рассеянного на флуктуациях плотности и анизотропии, подлежащая опытной проверке, имеет вид

$$J = B \left[\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_s^2 \beta_s \rho k T + \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p^2 \frac{b^2 k T^3}{C_p} \right] \cdot \left[\frac{6+6\Delta}{6-7\Delta} \right], \quad (1.28)$$

где

$$B = J_0 \frac{\omega^2 V}{(4\pi r c)^2} (1 + \cos^2 \theta).$$

Если выполняется с достаточной точностью условие (1.17), то формула (1.28) переходит в формулу Эйнштейна — Кабанна

$$J = B \left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \beta_T k T \left(\frac{6+6\Delta}{6-7\Delta} \right). \quad (1.29)$$

Формула (1.29) неоднократно подвергалась опытной проверке. Однако прежде чем приступить к сопоставлению результатов расчета с результатами эксперимента, рассмотрим кратко методы и результаты измерения интенсивности рассеянного света или коэффициента рассеяния.

§ 2. АБСОЛЮТНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЖИДКОСТЯХ. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ВЫВОДАМИ ТЕОРИИ

Очень трудные экспериментальные измерения абсолютной интенсивности рассеянного света, начатые больше тридцати лет тому назад, продолжаются до настоящего времени.

Первые измерения абсолютной интенсивности рассеянного света были выполнены Мартином и Лерманом³⁰ (1922), затем последовали измерения Кабанна и Дора³¹, Рамана и Рао³² (1929), Пейро³³ (1938).

Вследствие больших экспериментальных трудностей абсолютные измерения не могли охватить большого количества жидкостей, и поэтому перечисленные выше авторы ограничились изучением одной, двух и, в редких случаях, большего количества веществ.

Особенно большое внимание уделяется измерениям абсолютной интенсивности рассеянного света теперь, когда вопрос этот приобрел не только научное, но и большое практическое значение. Практическое значение измерения R состоит в том, что, как показал Дебай³⁴, массы макромолекул (полимеры) могут быть определены путем измерения абсолютной интенсивности рассеянного света в растворах этих молекул. Метод Дебая стал эффективным и достаточно простым благодаря тому, что измерение абсолютной интенсивности рассеянного света в растворах было заменено относительными измерениями. Интенсивность света, рассеянного раствором, измерялась по отношению к интенсивности света, рассеянного эталонной жидкостью (бензол, эфир), для которой абсолютное значение интенсивности рассеянного света должно быть надежно определено. Поэтому были предприняты новые измерения абсолютной интенсивности рассеянного света, главным образом в тех жидкостях, которые применялись в качестве эталона в методе Дебая.

Среди новых измерений следует указать на измерения Баи³⁵ (1948), Вокулера³⁶ (1951), Карра и Цимма³⁷ (1950), Брис, Холвер и Спейсер³⁸ (1950), Доти и Стейнер³⁹ (1950), Стам и Бутон⁴⁰ (1953), Калвер, Ноттингга⁴¹ и Брас (1953), Марона и Лоу⁴² (1954), Краут и Дондликер⁴³ (1955), Харранд⁶⁰ и др.

Во всех работах, выполненных до 1939 г., а также в работах^{35, 36} применялся фотографический метод измерения коэффициента рассеяния и степени деполаризации рассеянного света.

Во всех остальных, более поздних работах применялся фотоэлектрический метод измерения этих величин. Фотографический и фотоэлектрический методы различаются главным образом тем, что в первом для определения R сравниваются яркости возбуждающего источника и рассеянного света, между тем как в фотоэлектрическом методе сравниваются световые потоки.

В фотографическом варианте метода коэффициент рассеяния^{33, 36, 123} равен

$$R = k_1 \frac{e_1}{e_2}, \quad (2.1)$$

где e_1 и e_2 — освещенности фотопластинки, вызванные соответственно рассеянным и возбуждающим светом, причем e_1 и e_2 пропорциональны яркостям рассеянного света и возбуждающего источника k_1 определяется известными параметрами установки.

В фотоэлектрическом методе R выражается через световые потоки следующим образом:

$$R = k_2 \frac{F_1}{F_2}, \quad (2.2)$$

где F_1 и F_2 — соответственно потоки рассеянного и возбуждающего света. k_2 как и k_1 , определяется параметрами установки. Таким образом, в формулы (2.1) и (2.2) входят измеряемые величины.

На рис. 1 дана схема установки для измерения фотографическим методом³⁶. Когда в установке находится сосуд с рассеивающим веществом, на фотографической пластинке получают одновре-

менно почернения, вызванные светом, рассеянным жидкостью и светом, ответвленным от падающего пучка и ослабленным в известное число раз.

Далее, вместо сосуда с рассеивающей жидкостью ставится под углом 45° к направлению падающего света пластинка, покрытая окисью магния, как это сделано на приведенной схеме установки рис. 1 (справа внизу), или ставится сосуд с той же жидкостью, в которую погружается

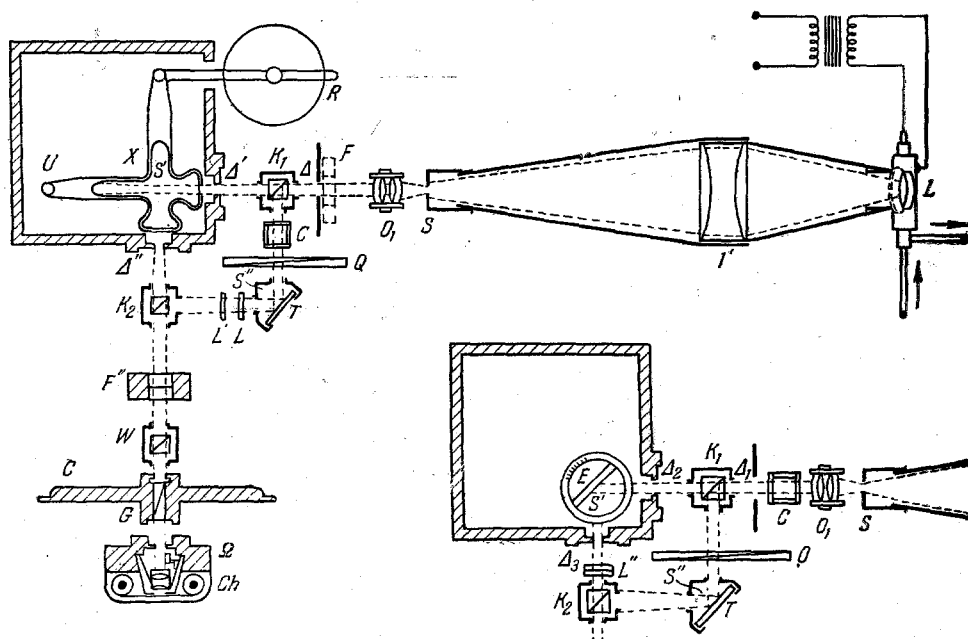


Рис. 1. Схема установки для измерения абсолютной интенсивности рассеяния света фотографическим методом (В) (по Ж. Вокулеру). L — источник света; $1'$ — конденсор; O_1 — объектив, изображающий S в центр сосуда, находящегося в термостате; Δ , Δ' , Δ'' , Δ_1 , Δ_2 и Δ_3 — диафрагмы; K_1 и K_2 — кубики, разделяющие световые пучки; Q — фотометрический клин, T — диффузная поверхность; L_1 , L_2 и L'' — эталонированные ослабители; E — эталонный диффузор, S — щель, S' — изображение щели; W — призма Волостана; G — анализатор с лимбом C ; Ch — фотокамера.

призма полного внутреннего отражения, поворачивающая падающий луч на 90° ³³. Этот луч, прежде чем попасть на фотопластинку, сильно ослабляется в известное число раз. На ту же фотопластинку теперь фотографируется прямой ослабленный свет и часть света, ответвленного от падающего пучка, как и при фотографировании рассеянного света. Из этих двух снимков могут быть получены отношения освещенностей фотопластинки, вызванные рассеянным и возбуждающим светом.

На рис. 2 приведена схема типичной фотоэлектрической установки³⁷ для определения коэффициента рассеяния R . На рис. 2,а показана схема осветительной части установки, на рис. 2,б — рассеивающий сосуд, диафрагма, ограничивающая апертуру, и система s , посылающая свет на фотоумножитель PM . На рис. 2,в показано, что фотометр может занимать положение I , при котором измеряется рассеянный свет или свет, отраженный от магниевой пластинки DR , или положение II , при котором фотометр регистрирует прямо прошедший свет.

В обоих типах установки должны, конечно, строго соблюдаться геометрические условия сравнения яркостей и световых потоков.

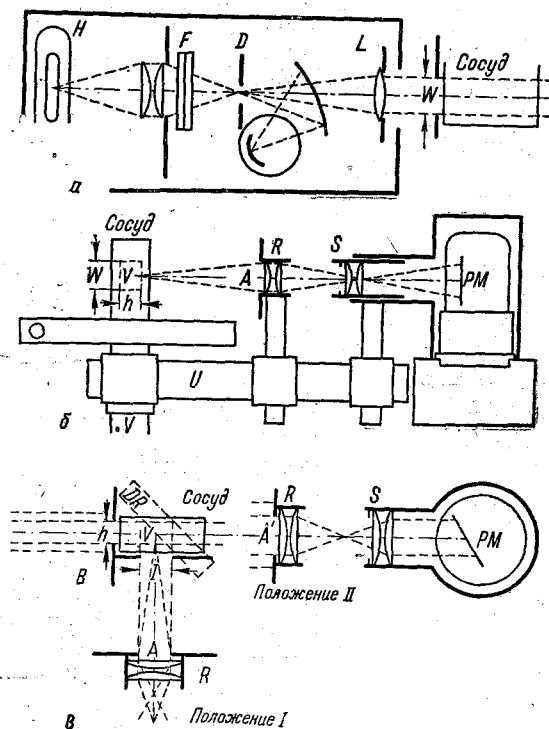


Рис. 2. Схема установки для измерения абсолютной интенсивности рассеянного света фотоэлектрическим методом (F) (по Карру и Цимму). H—источник света; L, R, S—объектив и конденсоры; A—апертура освещения фотоумножителя PM; D—диафрагма; F—светофильтр; h и W—сечение освещающего пучка; DR—магнетизованная пластинка (тело сравнения).

В таблицах I и II помечены результаты абсолютных измерений R фотоэлектрическим и фотографическим методами. Результаты измерения R , полученные путем сравнения яркостей (B), и результаты, полученные путем сравнения световых потоков (F), в большинстве случаев обнаруживают весьма значительное различие. В качестве стандарта при определении масс макромолекул методом Дебая почти всегда используется бензол³⁴, и поэтому ему посвящены особенно многочисленные измерения. Указанные расхождения в величине R для бензола составляют приблизительно 50%, что не может быть объяснено случайными погрешностями обоих экспериментов. По-видимому, здесь дело идет о какой-то грубой систематической ошибке.

Недавно в литературе возникла дискуссия по этой проблеме^{44, 45, 46}. Карр и Цимм³⁷ полагают, что правильны «высокие» значения R в бензоле ($R=48,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} t=25^\circ \text{ C}$), а не «низкие» ($R=31,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} t=20^\circ \text{ C}$). Подвергая критике прежние методы измерения, эти авторы указывают на то, что в работах с фотографической методикой, где получены «низкие» значения R , не принимались в расчет поправки на показатель преломления и видимый объем рассеивающей жидкости.

В ^{36, 42} показано, что соответствующие поправки будут иметь следующий вид:

поправка на показатель преломления

$$C_n = n^2 \left[1 - \frac{r' (n-1)}{rn} \right] \tag{2.3}$$

и поправка на видимый объем

$$C_v = 1 - \frac{r' (a+b)/(r-r')}{2 [nl + r' (a+b)/(r-r')]}. \tag{2.4}$$

Смысл входящих в (2.3) и (2.4) величин ясен из рис. 3. Согласно ^{34, 42} непосредственно измеренная величина должна быть умножена на $C_n \cdot C_v$.

Таблица I

Измеренные и вычисленные коэффициенты рассеяния R для бензола, приведенные к 20° С и λ 4358 Å

Авторы работ	Метод	Экспериментальные значения $R \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$	Вычислено $R \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$				
			статическая формула (2.6)	динамическая		формула (2.6)	формула (2.6)
				формула (2.6)	формула (2.5)		
Мартин и Лерман ³⁰ Раман и Рао ³² Кабани и Дор ³¹ Пейро ³³ Вокулер ³⁶	Метод сравнения яркостей (B)	32,8 55,1 35,6 33,8 31,8	37,6	36,0	31,8	38	42,4
Суванда Бай ³⁵ Блекер, Баджер и Гильмон ¹²⁰ Карр и Цимм ³⁷ Брис, Хальвер, Спейсер ³⁸ Доти и Штейнер ³⁹ Дестрио ¹²¹ Стамм и Бутон ⁴⁰ Трапп и Германс ⁶¹ Марон и Лоу ⁴² Кальвер, Ноттинг и Брис ⁴¹ Остер ¹²² Харранд ⁶⁰	Метод сравнения световых потоков (F)	29,14 46,8 46,8 46,8 46,5 46,7 44,4 40,0 48,1 48,3 45,5 27,02					

Мы не говорим здесь о других поправках, которые должны быть внесены при окончательном определении R и которые не вызывают недоумений и возражений. Поправка C_n при обычных условиях эксперимента, когда $r' \ll r$, стремится к значению $C_n \rightarrow n^2$, между тем как при том же условии $C_v \rightarrow 1$.

В упомянутой дискуссии Руссе и Лоше ^{44, 46} показали, что при фотографическом методе измерения R , когда сравниваются величины яркостей,

вносить поправку C_n не следует. Их рассуждения приблизительно следующие. Предположим, что рассеивающий объем ограничен диафрагмой D (рис. 4), помещенной в жидкости, и показателем преломления n . Обозначим яркость диафрагмы D в направлении OA через B_1 . Яркость изображения этой диафрагмы будет уже не B_1 , а B_1/n^2 и освещенность

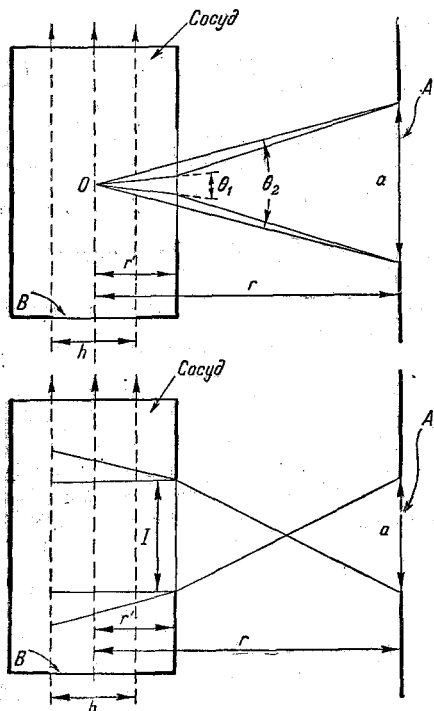


Рис. 3. К поправкам на коэффициент преломления (3а) и действующему объему (3б) (по Карру и Цимму).

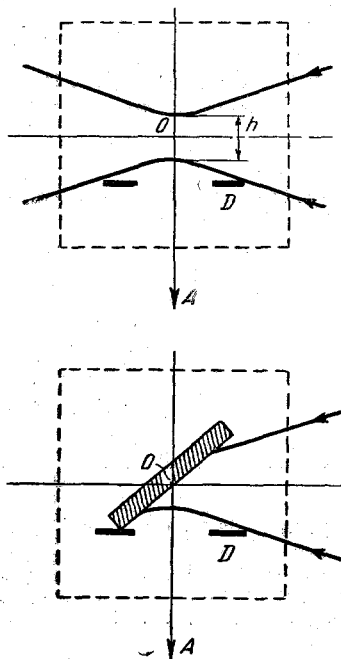


Рис. 4. К обсуждению поправок на коэффициент преломления (по Руссе и Лёше).

фотографического изображения будет уменьшена в n^2 раз. Если теперь в рассеивающую жидкость погрузить магниевую пластинку, то яркость диафрагмы в направлении OA будет B_2/n^2 и отношение освещенностей двух изображений на фотопластинке будет по-прежнему равняться B_1/B_2 и мы получим правильное значение R . Однако в некоторых фотографических установках тело сравнения (магниевая пластинка) помещалось не в ту же жидкость, а находилось в воздухе. Если вместо рассеивающего сосуда поместить магниевую пластинку в воздухе, то источник не будет на ней сфокусирован и о ее освещенности нельзя сделать определенных заключений. Для фокусировки источника в точке O нужно менять положение конденсора или источника света.

Если в результате юстировки теперь телесный угол в точке O оказывается таким же, как в случае, когда вместо пластинки стояла рассеивающая жидкость, то яркость магниевой пластинки уменьшается в n^2 раз, а яркость изображения диафрагмы, помещенной в воздухе, увеличивается в n^2 раз по сравнению с яркостью изображения диафрагмы D , освещенной магниевой пластинкой, погруженной в жидкость. Таким образом, и в этом случае результат остается прежний. Анализ установок, описанных в^{31, 33, 36}, приводит авторов^{44, 46} к выводу, что измерения, полученные на этих установках, не нуждаются ни в каких

Таблица II

Измеренные и рассчитанные значения коэффициента рассеяния для разных жидкостей $R \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$

Вещество	Вода				Эфир		Четыреххлористый углерод		Сероуглерод		Толуол	
Длина волны возб. света в Å	3650	4047	4358	5641	4358	5641	4358	5461	4358	5461	4356	5461
Авторы измерений												
Мартин и Лерман ³⁰	—	—	2	—	—	9,2 (20°)	—	—	—	—	—	—
Раман и Рао ³²	—	—	3,08 (32°)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Вокулер ³⁶	—	—	—	—	10,1 (20°)	4,1 (20°)	—	—	—	—	—	—
Кроут и Дандликер ⁴²	6,8	4,05	2,89	1,05	—	—	—	—	—	—	—	—
Стамм и Бутон ⁴⁰	—	—	—	—	—	—	15,40 (25°)	5,79 (25°)	—	—	32,2 (28°)	11,8 (25°)
Карр и Цимм ³⁷	—	—	—	—	—	—	15,5 (30°)	5,78 (30°)	—	—	—	—
Марон и Лоу ⁴²	—	—	—	—	—	—	14,9 (25°)	5,32 (25°)	—	—	60,3 (25°)	20,5 (25°)
Блекер, Боджер и Гильман ¹²⁰	—	—	—	—	—	—	—	—	151 (25°)	47 (25°)	—	—
Формула (2,6)	—	—	2,3	—	11,6	—	—	—	166	—	41,9	—
Формула (2,6)	—	—	2,0	—	9,75	—	—	—	—	—	44,1	—
Формула (2,5)	—	—	2,1	—	10,3	—	—	—	147,11	—	46,0	—

Расчет теоретических значений R сделан для 20° С и λ 4358 Å. Температура указанная в скобках в градусах Цельсия.

дополнительных поправках и к результату этих измерений нужно относиться с полным доверием.

Таким образом, наблюдающиеся расхождения не могут в настоящее время найти убедительного объяснения, и несомненно необходимы новые фотографические и фотоэлектрические измерения с подробным обсуждением эксперимента в целом.

Существенное значение имеет сопоставление измеренных значений R с вычисленными из теоретических соотношений (в частности и для установления того, какому значению R следует отдать предпочтение). Однако при расчете R из формул, приведенных в § 1, встречаются определенные трудности.

Формула (1.8), написанная для коэффициента рассеяния при угле наблюдения в 90° , имеет следующий вид:

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left[\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s^2 \beta_s k T \rho + \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \frac{b^3 k T^2}{C_p} \right] \left[\frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} \right]. \quad (2.5)$$

При выполнении условий (1.16) и (1.17) формула (2.5) переходит в формулу Эйнштейна

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \beta_T k T \left(\frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} \right). \quad (2.6)$$

Это последнее выражение, как было сказано, многократно подвергалось опытной проверке.

При этом возникает вопрос, какие из данных измерений величин β_s или β_T и $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s$ или $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T$ должны быть использованы при вычислении R . Из изложенного в § 1 ясно, что β и $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)$ должны быть измерены на частоте тепловых волн, существенных для рассеяния света, т. е. частоте $f \sim 10^{10}$ гц. Раньше дисперсия скорости звука не была обнаружена и поэтому использовались статические значения β . Однако использование статических значений $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T$ и β_T для вычисления R привело к расхождению измеренных и вычисленных значений²⁸. Это расхождение теории и опыта заставило предположить, что измеренные в статических условиях величины $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s$ и $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T$ не могут быть использованы для вычисления интенсивности рассеянного света²⁹, за которую ответственны процессы, меняющиеся с частотой $\sim 10^{10}$ гц. Однако для изменения оптической диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = n^2$), для которой существенны процессы с частотой $\sim 10^{15}$ гц, вряд ли статическое значение $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)$ может заметно отличаться от этой величины, измеренной на частоте $\sim 10^{10}$ гц, если, конечно, нет не известных нам пока процессов, релаксирующих на частоте более низкой, чем 10^{10} гц.

Эта проблема обсуждалась мало^{29,7}. Можно указать, в частности, на замечание Кабанна²⁹ о том, что статическое измерение $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)$, выполненное в большом объеме, не может годиться для характеристики $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)$ в точке (объем флуктуаций). Смысл этого замечания можно видеть в том, что в принципе значения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)$, измеренные статически и динамически, могут различаться, если считать, что эта величина есть функция неко-

торой области⁴⁸. Эта область должна иметь порядок величины, определяемый межмолекулярным взаимодействием. Учитывая это обстоятельство, мы можем написать, что при измерении $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)$ на звуковой частоте, которой соответствует длина волны Λ ,

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_0 \left\{1 + k \left(\frac{a}{\Lambda}\right)^2\right\}, \quad (2.7)$$

где $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_0$ — статическое значение этой величины, a — константа, имеющая размерность длины и равная по порядку величины 10^{-7} см, k — безразмерная константа ~ 1 , знак которой заранее не определен. Для частот 50, 10^7 и 10^{10} *гц* дополнительный член в фигурной скобке имеет порядок $\sim 10^{-20}$, $\sim 10^{-10}$ и $\sim 10^{-4}$ соответственно. Таким образом, учет этого обстоятельства не объясняет эффекта, и вопрос нуждается в дальнейшем рассмотрении.

Кабанн и целый ряд других авторов, после сопоставления R , вычисленного на основании статических данных, с опытом, отказываются от использования статических значений $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)$ и обращаются к вычислению этой величины из формул типа Лоренц — Лорентца⁴⁹ или Гладстона и Дила⁵⁰.

Основное в расчете зависимости ε от ρ , или, что то же самое, величины $\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}$, состоит в отыскании величины внутреннего или действующего на молекулу поля. Решение этого вопроса А. Г. Лоренцом⁴⁹ известно. Он пришел к выражению

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = c' \rho, \quad (2.8)$$

где c' — константа. Эйнштейн воспользовался соотношением (2.8) для вычисления $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$, определяющего наряду с другими параметрами интенсивность рассеянного света согласно формуле (2.6'). Из формулы (2.8) получаем:

$$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T = (\varepsilon - 1) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right). \quad (2.9)$$

Тогда формула для коэффициента рассеяния света принимает вид

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\varepsilon - 1)^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 k T \beta_T \left(\frac{6 + \Lambda}{6 - 7\Lambda}\right). \quad (2.10)$$

Вычисленные из (2.10) коэффициенты рассеяния оказываются значительно больше, чем измеренные на опыте по методу (B), и во многих случаях больше, чем вычисленные из (2.6) с использованием статических значений $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$.

Рокар⁵¹ подверг критике эйнштейновский способ вычисления $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$ из формулы (2.8) простым дифференцированием. Он указал, что выражение $\varepsilon + 2$ в формуле (2.8) появляется благодаря учету действия молекул, расположенных вне физически бесконечно малой сферы (сферы Лоренца), окружающей рассматриваемую молекулу. Флуктуации ε в веществе вне выбранной сферы окажут весьма малое влияние на изменение поля

внутри сферы, поэтому ε в члене $\varepsilon + 2$ нужно считать практически постоянным. Следовательно, дифференцированию нужно подвергать только множитель $\varepsilon - 1$, обусловленный молекулами, заключенными внутри малой сферы, где флуктуации плотности оказываются существенными.

В таком случае, полагая $\varepsilon + 2 = \text{const}$, получим:

$$\varepsilon - 1 = c' \rho. \quad (2.11)$$

Тогда

$$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T = \varepsilon - 1 \quad (2.12)$$

и формула (2.6) примет следующий вид:

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} (\varepsilon - 1)^2 kT \left(\frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} \right). \quad (2.13)$$

Вычисления по (2.13) для некоторых веществ находятся в удовлетворительном согласии с опытом, однако для целого ряда других веществ расхождение по-прежнему очень велико. Расхождение экспериментальных данных с вычисленными из (2.13) истолковывается до самого последнего времени как недостаток эйнштейновской теории рассеяния света в жидкости. В частности, Вокулер⁵² и Рокар⁵³ полагают, что теория не учитывает медленных термодинамических флуктуаций плотности, и делают попытку вычислить эти флуктуации из молекулярных соображений. Нам представляется, что из приведенного в § 1 вывода формулы рассеяния видно, что все флуктуации $\Delta\varepsilon$ (медленные и быстрые) «термодинамического» характера полностью учитываются в формулах (1.8) и (1.12).

Единственно, о чем здесь могла бы идти речь, — это о рассеянии света на флуктуациях $\Delta\varepsilon'$, которые, согласно В. Л. Гинзбургу², в принципе могут иметь место и не сводятся к флуктуациям анизотропии и плотности. Однако из расхождения формулы (2.13) с опытом вряд ли можно делать какие-нибудь выводы о несовершенстве термодинамической теории рассеяния света в жидкостях, прежде всего потому, что применение формул (2.8) и (2.11) к расчету $\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}$ в жидкости совершенно не обосновано, несмотря на некоторые усовершенствования, введенные⁵¹ в формулу (2.8). Неприменимость формул (2.8) и (2.11) к жидкостям вытекает из недопустимости предположения, что молекулы жидкости расположены полностью хаотически. Тем более неправильно пренебрежение в случае жидкости размерами молекул (как это предполагается при выводе (2.8)), ибо расстояние между молекулами порядка их размеров.

Поэтому расхождение или согласие формул (2.10) и (2.13) с опытом не может служить ни опровержением, ни подтверждением рассматриваемой статистической теории рассеяния света в жидкости. Существует еще целый ряд соотношений эмпирического характера типа соотношений (2.8) и (2.11), однако и они столь же неудовлетворительны, как только что рассмотренные, и поэтому мы не будем говорить о них подробнее.

Современное состояние теории жидкого состояния таково, что решить задачу о связи оптической диэлектрической проницаемости с плотностью среды не представляется возможным. С другой стороны, формулы (2.8) и (2.11), которые в применении к жидкости нужно считать эмпирическими, оказываются неудовлетворительными в применении к вопросам рассеяния света.

Поэтому представляется, что при создавшемся положении лучше всего пользоваться экспериментальными значениями $\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}$, выбрав, однако, такой метод определения этой величины, который осно-

ываается на явлении, по природе своей близком к явлению рассеяния света.

Исходя из этого, был разработан метод определения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$ из явления дифракции света на ультразвуке^{54, 55, 56}. Искусственно генерировать звуковые волны на частоте 10^{10} гц пока не представляется возможным, поэтому использовался звук частоты 10^7 гц.

Полученные результаты измерений $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$ были использованы для вычисления R из формулы (2.61) и опубликованы в работах^{57, 58}. Последующие ультраакустические исследования⁵⁹ позволили весьма грубо оценить влияние акустического ветра на измеряемую величину $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$. В результате такой оценки были получены исправленные значения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$ на частоте 10^7 гц. Значения эти приведены в таблице III, откуда видно, что для бензола и толуола разница между статическими и динамическими значениями $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)$ практически отсутствует. Нужны дальнейшие уточнения сделанной оценки влияния акустического ветра. В остальных изученных случаях различие между статической и дипольной величинами заметно уменьшилось, но сохранилось. Поскольку, как это неоднократно указывалось^{57, 58}, физическая причина дисперсии $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)$ на частотах $\sim 10^7$ гц не ясна, можно думать, что оставшаяся разница определяется неучтенными систематическими ошибками статического и динамического опытов или неточным учетом влияния акустического ветра.

Вычисление R по формуле (2.6) для бензола с использованием статических значений $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$, β_T дает значения, заметно большие, чем это следует из наиболее точных фотографических измерений коэффициента рассеяния³⁶. Однако, если для расчета R использовать более точную формулу (2.5) и учесть дисперсию скорости звука (см. § 4), заметно меняющую значение β_s на частотах $\sim 10^{10}$ гц, то оказывается, что результат расчета находится в очень хорошем согласии с результатом фотографических измерений.

Ниже обсуждаются результаты различных измерений и расчетов коэффициента рассеяния R для бензола и некоторых других жидкостей.

В таблице I были приведены все известные нам измерения абсолютного значения коэффициента рассеяния R в бензоле. На основании данных³³ о температурной зависимости $R\left(\frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} = 0,007\right)$ все результаты приведены к 20°C и к длине волны 4358 \AA (на основании закона Релея). Результаты измерения R по методу сравнения яркостей (B) группируются вокруг значения 32 — 34, за исключением данных Рамана и Рао³², по-видимому, связанных с экспериментальной ошибкой³³. Большинство результатов, полученных по методу сравнения световых потоков (F), с удивительно малым отклонением приводят к величине 46,5. Исключение составляют данные С. Бай³⁵, Трапа и Германса⁶¹ *) и Харранда⁶⁰, которые по величине ближе к результатам, полученным по методу (B). Результаты абсолютных измерений R для других жидкостей были приведены в таблице II.

*) Автор данного обзора знаком с результатами⁶¹ по работе⁴⁷.

Некоторые параметры для расчета коэффициентов рассеяния для 20°С и 4358 А

Вещество	ρ г/см ³	n	$10^5 b = \frac{1}{V} \frac{dv}{dT}$, град ⁻¹	$C \cdot 10^{-7}$ град	$\beta_s \cdot 10^{-12}$, бар ⁻¹	$\beta_T \cdot 10^{-12}$, бар ⁻¹	$\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$	$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)$ динам.		Статич. $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T$ **)	$\Delta \cdot 10^3$
								$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s$	$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T$		
Вода	0,997	1,340	20,70	4,18	45,7	45,7	—1,075	0,82	0,82	0,868	8,8
Метиловый спирт	0,791	1,338	119	2,56	100,5	127,1	—0,875	0,82	0,83	0,902	6,0
Этиловый спирт	0,789	1,369	110,1	2,39	92,8	109,5	—1,031	0,95	0,96	1,041	6,7
Эфир	0,713	1,364	162	2,27	138,7	184,2	—0,98	0,89	0,91	0,989	9,2
Бензол	0,879	1,527	121,5	1,70	52,6*)	93,6	—1,635	1,56	1,58	1,62	42
Сероуглерод	1,262	1,697	118	1,0	49,5*)	92,0	—2,33	2,39***)	—	2,37	62
Толуол	0,865	1,521	106	1,68	70,0	88,4	—1,78	1,60	1,645	1,602	48

*) Вычислено из скорости гиперзвука.

) $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T = 2n \left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T$ — величина взята для D-линии натрия.*) $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s$ для сероуглерода получено из статических измерений пересчетом.

Сравнение полученных экспериментальных результатов с теоретическим расчетом (формулы (2.5) и (2.6)) возможно только в том случае, если известны из опыта $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$, $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$, β_s , β_T и другие параметры, определяющие R .

Выше уже было сказано, что вычисление R с использованием значения $\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}$, вычисленного из соотношений Лоренц — Лорентца, Гладстона и Дила или других подобных соотношений, не может быть оправдано. Значение $\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}$ должно быть взято из статических или, еще лучше, динамических измерений этой величины.

Ряд авторов^{37, 42}, однако, вместе $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$ использует значение $\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$. Как видно из соотношения (1.14), это может быть сделано, если различие между $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$ и $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$ очень мало, или же для грубой оценки R , если нет других возможностей. Строго говоря, ни $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$, ни $\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$ не определяют интенсивности рассеянного света. Как это ясно видно из формулы (2.5), интенсивность J_p света, рассеянного на изобарических флуктуациях плотности, определяется $\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$, b и c_p , а интенсивность J_s света, рассеянного на адиабатических флуктуациях плотности, определяется величинами $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$ и β_s .

Таким образом, на основании формулы (2.5) можно написать отдельные выражения для R_s и R_p (коэффициентов рассеяния, соответствующих J_s и J_p), а также R_a — коэффициента рассеяния, обусловленного флуктуациями ориентации анизотропных молекул:

Таблица IV

Коэффициенты рассеяния света на адиабатических и изобарических флуктуациях плотности и флуктуациях анизотропии для некоторых жидкостей

Вещество	$R_s \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$	$R_p \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$	$R_a \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$	$R \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$
	1	2	3	4
Вода	1,70	0,02	0,365	2,08
Метиловый спирт	3,68	0,96	0,65	5,19
Этиловый спирт	3,90	1,105	0,79	5,80
Эфир	6,04	2,59	1,67	10,30
Бензол	7,05	4,39	20,4	31,8
Толуол	9,66	4,15	32,6	46,48

$$R_s = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s^2 \beta_s kT, \quad (2.14)$$

$$R_p = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p^2 kT \frac{b^2 T}{\rho c_p}, \quad (2.15)$$

$$R_a = (R_s + R_p) \cdot \frac{13\Delta}{6 - 7\Delta}. \quad (2.16)$$

В таблице IV приведены для примера результаты расчета R_s , R_p и R_a

для некоторых жидкостей, для которых было измерено $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$, и для сероуглерода, для которого $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$ вычислено из $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$ и $\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$ по формуле (1.14).

Значения констант, использованных для вычисления R , а также используемых в дальнейшем, были приведены в таблице III.

Нужно специально отметить, что скорость звука в бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде, измеренная по компонентам тонкой структуры (см. § 4), заметно отличается от значений, получаемых при ультразвуковых измерениях. Это сказывается и на значениях адиабатической сжимаемости для этих жидкостей.

Ясно, что для подсчета R нужно использовать адиабатическое значение сжимаемости, определяемой по скорости v гиперзвука $\left(\beta_s = \frac{1}{\rho v^2}\right)$. Поэтому часть общего R , выраженная в R_s , будет для бензола на 20% меньше, чем при использовании статического значения β_s .

Расчет R для бензола (таблица I) производился по формуле (1.6), причем были использованы статические значения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$ и β_T (столбец 4). В столбце 5 приведен расчет по той же формуле с использованием динамического значения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$ и статического значения β_T . В столбце 6 приведен расчет по формуле (2.5) с использованием динамического значения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s$ и значения β_s , рассчитанного по гиперзвуковой скорости в бензоле. В последующих двух столбцах приведены расчеты соответственно Карра и Цимма³⁷ и Марона и Лоу⁴². Расчет по наиболее точной формуле (2.5) с использованием значения β_s , соответствующего опыту по рассеянию света, дает результат, находящийся в прекрасном согласии с наиболее точными измерениями по методу (B). Расчет по (2.6) дает близкие значения к данным метода (B). Сильно отличающиеся значения R получены в расчете⁴², где использованы величины $\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$, сильно преувеличенные⁶² по сравнению с данными^{11, 63, 64, 65}, и расчет проведен по формуле (2.6) с заменой $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$ на $\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$.

Не вызывает никаких сомнений, что данные расчета R , помещенные в столбце 6 таблицы I, являются наиболее точными. Поэтому следует сделать вывод, что измерения, полученные по методу (F), не согласуются с результатами расчета. Этот вывод, однако, не может служить однозначным доказательством ошибочности данных, полученных по методу (F).

Измерения R в бензоле одновременно по методу (B) и (F) показали, что оба метода дают согласующиеся между собой значения⁶⁰. Однако эти значения столь низки (см. табл. I), что вызывают недоумение.

§ 3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РЕЛЕЕВСКОГО РАССЕЯННОГО СВЕТА

Спектральный состав релеевского рассеянного света гораздо богаче спектрального состава возбуждающего света. Если рассеивающий объем жидкости освещать монохроматическим светом, то в спектре рассеянного света, помимо возбуждающей частоты, будут присутствовать смещенные частоты и сплошной спектр, простирающийся на 100—150 см⁻¹ в обе стороны от возбуждающей линии. В спектре рассеянного света появляются

также линии комбинационного рассеяния. Сплошной спектр и линии комбинационного рассеяния в этом обзоре не рассматриваются вовсе.

Сложный состав спектра релеевского рассеяния обязан своим происхождением изменениям, претерпеваемым во времени тепловыми флуктуациями; вследствие изменения флуктуаций во времени (возникновение и рассасывание) световая волна, взаимодействующая с флуктуацией, окажется промодулированной^{15, 70}, причем в зависимости от характера флуктуаций промодулированная световая волна будет иметь различный спектральный состав.

Каждый вид флуктуации накладывает на частотное изменение рассеянной волны свой характерный отпечаток. Это обстоятельство позволяет изучать тонкие вопросы кинетики различных флуктуаций. Л. И. Мандельштам¹⁵ и Л. Бриллюэн¹⁶ теоретически показали, в частности, что адиабатические флуктуации плотности (тепловые упругие волны) в кристалле дают в спектре рассеянного света дублет, каждая линия которого отстоит от несмещенной частоты на расстоянии $\Delta\nu$, причем

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = 2n \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (3,4)$$

где ν — частота падающего света. Таким образом, величина расщепления $\Delta\nu$ совпадает с частотой модулирующей упругой волны.

В работе¹⁵ рассмотрен также вопрос о рассеянии света на изобарических флуктуациях плотности. В этом случае в рассеянном свете будет наблюдаться несмещенная компонента.

Ширина компонент, обусловленных рассеянием света на адиабатических флуктуациях, и ширина несмещенной компоненты будут определяться соответственно коэффициентом поглощения звука рассматриваемой частоты и коэффициентом температуропроводности^{66, 67, 2}.

Ширина спектра, вызванного изменением во времени флуктуаций ориентаций определяется временем релаксации анизотропии^{23, 68, 69}. Величина расщепления $\Delta\nu$ очень мала ($0,1-1,5 \text{ см}^{-1}$), но вполне обнаружима на приборах высокой разрешающей силы, хотя опыты такого рода сопряжены с трудностями главным образом из-за незначительной интенсивности рассеянного света.

Эффект расщепления релеевской линии в кристаллах (кварц), предсказанный Л. И. Мандельштамом¹⁵, был обнаружен в опытах и Г. С. Ландсберга, Л. И. Мандельштама и в опыте Е. Ф. Гросса⁷¹, который по предложению Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама и параллельно с ними⁷⁰ исследовал тонкую структуру линии Релея на спектроскопе высокой разрешающей силы.

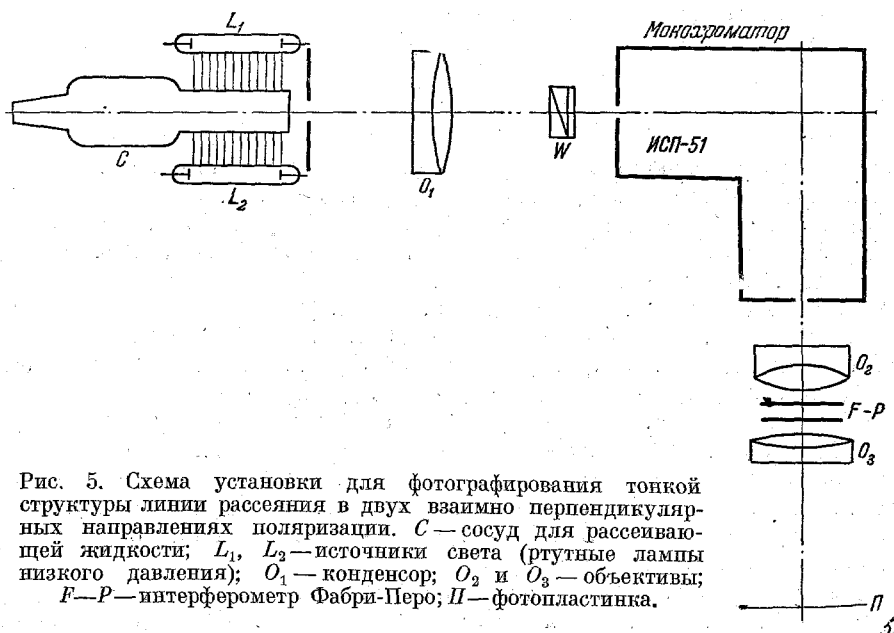
В последующих опытах Е. Ф. Гросса^{71, 72} была обнаружена тонкая структура линии рассеяния в жидкостях. Результат этих опытов показывает, что затухание тепловых волн в жидкости не так велико, чтобы сделать невозможным наблюдение тонкой структуры. В жидкости был обнаружен триплет, в котором центральная компонента отличалась значительной интенсивностью по сравнению со смещенными линиями.

Л. Д. Ландау и Г. Плачек⁷³ нашли формулу, выражающую отношение интегральных интенсивностей центральной компоненты к интенсивности компонент Мандельштама — Бриллюэна через термодинамическое значение теплоемкостей.

Вследствие больших трудностей количество экспериментальных работ, посвященных исследованию тонкой структуры, сравнительно невелико. Их число не превышает 15. Основные теоретические исследования тонкой

структуры выполнены Л. И. Мандельштамом^{15, 66, 74}, Г. С. Ландсбергом^{74, 75}, М. А. Леонтовичем^{23, 66, 67, 74}, В. Л. Гинзбургом^{2, 76, 77}, Л. Д. Ландау⁷³, В. В. Владимирским^{78, 79, 80}, Г. П. Мотулевич⁸¹, Г. Плачеком^{3, 73}, и Л. Бриллюэном¹⁶. Экспериментальные исследования с качественной стороны подтвердили основные предвидения теории. В тех же случаях, когда от эксперимента требовались сколько-нибудь уверенные количественные данные, упомянутые опыты, за редким исключением, таких данных дать не могли. В результате количественного сопоставления теории с опытом получались столь значительные расхождения, что они ставили под сомнение либо теорию, либо опыт, либо и то и другое вместе.

Такая ситуация возникает, например, при сравнении с опытом соотношения Ландау — Плачека, в некоторой степени это относится к проверке соотношения (3.1) и к измерению поляризации линий тонкой структуры.



Проведенный анализ экспериментальных и теоретических исследований этого вопроса показал, что экспериментальные установки и методы обработки экспериментальных данных, а также теория явления нуждаются в существенном усовершенствовании^{6, 7}. Поэтому были предприняты новые исследования экспериментального и теоретического характера, в некоторых пунктах принесшие разъяснение вопроса⁷.

На рис. 5 изображена принципиальная схема светосильной установки^{6, 7}, позволяющей одновременно производить снимки тонкой структуры линии Релея для двух взаимно перпендикулярных направлений поляризации. На снимках, полученных в такой установке, может быть изучено соотношение интегральных интенсивностей в компонентах тонкой структуры и ряд других вопросов (см. ниже).

По расщеплению компонент тонкой структуры линии рассеянного света на основании формулы Л. И. Мандельштама (3.1) может быть определена скорость упругой тепловой волны v частоты $\sim 10^{10}$ гц (гиперзвука). Достаточно точные определения скорости гиперзвука имеют несомненный интерес, поскольку их сопоставление со скоростью ультразвука ($10^6 - 10^8$ гц)

дает возможность судить о величине дисперсии скорости звука, если она только вообще может быть обнаружена.

В последующих параграфах этого обзора будут изложены основные результаты, полученные при изучении дисперсии скорости звука, и другие вопросы, связанные с проблемой тонкой структуры.

§ 4. ДИСПЕРСИЯ СКОРОСТИ ЗВУКА И СКОРОСТЬ ГИПЕРЗВУКОВЫХ ВОЛН

Поискам дисперсии скорости звука в ультразвуковой области посвящено большое количество работ, с достаточной полнотой представленных в книге Л. Бергмана⁸². В большей части исследований в интервале частот от нескольких килогерц до 200 *Мгц* получены отрицательные результаты. В некоторых исследованиях получены положительные результаты: найдена дисперсия скорости звука. В целом ряде случаев оказывается, что найдены малые значения дисперсии скорости звука, объясняемые не зависимостью скорости звука от частоты, а местными нагреваниями жидкости в звуковом поле⁸³ или другими причинами⁸².

Впервые в ультразвуковом диапазоне частот дисперсия скорости звука в уксусной кислоте была найдена Б. Г. Шпаковским⁸⁴, результаты которого подтверждены Лембом и сотрудниками⁸⁵. Лембом⁸⁶ была обнаружена дисперсия в пропионовой кислоте. Величина дисперсии скорости звука в этих веществах $\frac{\Delta v}{v} \sim 1\%$. Уонг-Те-Чао⁸⁷ обнаружил падение скорости звука в сероуглероде при переходе от частоты $4 \cdot 10^5$ *гц* до $1,36 \cdot 10^6$ *гц* на 2,2%. Отрицательная дисперсия была также найдена Шелломахом⁸⁸ для гераниевого масла и ди-дигридолимоннокислого эфира в интервале температур от +15 до -75°С. На частотах от $6,89 \cdot 10^5$ до $2,943 \cdot 10^6$ *гц* обнаружена отрицательная дисперсия $\frac{\Delta v}{v} \sim 0,65\%$ при -50°С. При дальнейшем понижении температуры дисперсия меняет знак. В исследованиях В. Л. Гинзбурга⁸⁹ и В. В. Владимирского⁷⁸ показано, что отрицательная дисперсия $\left(\frac{\partial v}{\partial f} < 0\right)$ теоретически возможна. Однако в дальней-

ших экспериментальных исследованиях результаты Уонг-Те-Чао не подтвердились. Прежде чем сделать окончательный вывод о реальности отрицательной дисперсии, эти результаты должны быть тщательно проверены.

Измерений скорости звука на ультразвуковых частотах, как сказано, выполнено очень много и с достаточной точностью. Между тем только для уксусной и пропионовой кислот была найдена небольшая положительная дисперсия скорости звука. Во всех остальных случаях результаты опытов оказались отрицательными или вызывающими сомнение и нуждающимися в тщательной проверке. Представляется поэтому целесообразным перенести исследование дисперсии скорости звука в области весьма высоких частот, где эффект дисперсии должен выступать особенно отчетливо.

Наибольшая частота искусственных ультразвуковых колебаний, достигнутая в настоящее время, $\sim 10^9$ *гц*. Трудности генерирования и работы на частоте $\sim 10^9$ *гц* так велики, что до настоящего времени на этой частоте удалось измерить только поглощение в жидкой ртути⁹⁰. Применение частоты $\sim 10^9$ *гц* к изучению других жидкостей в настоящее время встречает большие трудности главным образом из-за огромного поглощения звука в жидкости на высоких частотах. С другой стороны, как уже упоминалось, метод исследования тонкой структуры линии релеевского рассеяния открывает возможность изучить скорость распространения упругих колебаний частоты $\sim 10^{10}$ *гц*. Изучение гиперзвука по расщеплению компонент тонкой структуры рассеянного света — это пока единственный

способ изучения упругих колебаний таких высоких частот, который по этому и должен быть целесообразно реализован.

Первая попытка обнаружить дисперсию скорости звука по смещению компонент тонкой структуры линии Релея принадлежит Рао⁹¹. Им было найдено, что в ацетоне существует отрицательная дисперсия $\frac{\Delta v}{v} \sim 20\%$, а в четыреххлористом углероде примерно такая же, но положительная дисперсия скорости звука. Если результаты, относящиеся к четыреххлористому углероду, можно было считать естественными, то отрицательная дисперсия $\sim 20\%$ для ацетона казалась совершенно необъяснимой. Попытки объяснения этого результата тем, что на частотах $\sim 10^{10}$ гц распространение звука есть уже не адиабатический, а изотермический процесс⁹², несостоятельны, как было показано в § 1 этой работы, а также в⁸⁹.

Таким образом, результаты Рао вызвали недоумение. Дело осложнилось еще больше, когда Венкатесваран⁹³ опубликовал специальную работу, посвященную измерению скорости гиперзвука в 17 жидкостях. Ни в одной из исследованных им жидкостей, в том числе в ацетоне и четыреххлористом углероде, скорость гиперзвука, определенная по компонентам тонкой структуры, не отличалась от соответствующей скорости, измеренной в ультразвуковом диапазоне частот.

Анализируя создавшееся здесь положение, автор настоящей статьи пришел к выводу, что, во всяком случае для некоторых жидкостей, скорость гиперзвука, измеренная по тонкой структуре линии рассеяния, должна заметно отличаться от скорости звука в этих жидкостях^{6,7}. Вывод этот основывался на следующих соображениях.

Гидродинамическая теория¹⁹ приводит к выражению для коэффициента поглощения звука α (пренебрегая членом, определяющимся коэффициентом теплопроводности и несущественным для изучаемых жидкостей)

$$\alpha = \alpha_{\eta} + \alpha_{\eta'} = \frac{\omega^2}{2\rho v_0^3} \left\{ \frac{4}{3} \eta + \eta' \right\}, \quad (4.1)$$

где ω — циклическая частота звука, v_0 — скорость звука в жидкости, измеренная на низкой частоте, η и η' — первый и второй коэффициенты вязкости, α_{η} — часть общего поглощения, обусловленная сдвиговой вязкостью, $\alpha_{\eta'}$ — часть коэффициента поглощения, вызванная объемной вязкостью.

Формула (4.1) многократно подвергалась экспериментальной проверке. Установлено, что, за исключением двух случаев, $\frac{\alpha}{\omega^2}$ остается постоянной величиной вплоть до самых высоких ультразвуковых частот. Если измеренные коэффициенты поглощения α для таких жидкостей, как бензол, сероуглерод, четыреххлористый углерод, экстраполировать к частоте $\sim 10^{10}$ гц по квадратичному закону (формула (4.1)), то окажется, что $\alpha\Delta \gg 1$ (Δ — длина волны звука). Между тем отчетливые линии тонкой структуры могут наблюдаться только в том случае, когда затухание звука на протяжении длины волны мало (много штрихов в дифракционной решетке), т. е. при условии, что $\alpha\Delta \ll 1$.

Для бензола, например, экстраполяция коэффициента поглощения по квадратичному закону к частоте 10^{10} гц дает $\alpha\Delta = 12$. С другой стороны, в бензоле при тех же условиях наблюдается отчетливая тонкая структура линии релеевского рассеяния, следовательно, нужно сделать вывод, что $\alpha\Delta \ll 1$. Это противоречие и послужило основанием для создания релаксационной теории поглощения звука в жидкости М. А. Леонто-

вичем и Л. И. Мандельштамом⁸⁴. Согласно релаксационной теории

$$\alpha_{\eta'} = \frac{\omega^2 \tau (v_{\infty}^2 - v_0^2)}{2v_0^3 (1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (4.2)$$

где v_{∞} — скорость при бесконечно высокой частоте, τ — время релаксации второго коэффициента вязкости.

Из формулы (4.2) видно, что при частотах, удовлетворяющих условию $\tau^2 \omega^2 \gg 1$, $\alpha_{\eta'}$ перестает зависеть от частоты и становится постоянной величиной. Поскольку в таких веществах, как бензол, сероуглерод и четыреххлористый углерод, основное поглощение приходится на долю $\alpha_{\eta'}$, ясно, что в интервале частот, лежащих за областью релаксации, поглощение будет значительно меньше, чем величина, полученная экстраполяцией по квадратичному закону. Таким путем, естественно, объясняется существование тонкой структуры в жидкостях с большим коэффициентом поглощения, в которых зависимость α от ω остается квадратичной до самых высоких ультразвуковых частот, достигнутых в настоящее время. Релаксационная теория не дает возможности получить численную величину дисперсии скорости звука, если не измерены независимо α , $\alpha_{\eta'}$, и τ . Оценить же, в каком случае следует ожидать значительной дисперсии, с помощью релаксационной теории, измерений α и зависимости α от частоты оказывается возможным. Действительно, в ультразвуковой области, или, точнее, в области частот до релаксации η' , гидродинамическая и релаксационная теории дают одинаковую зависимость α от частоты. В этой области $\omega^2 \tau^2 \ll 1$. Комбинируя выражения (4.1) и (4.2), находим:

$$\tau = \frac{\eta'}{\rho (v_{\infty}^2 - v_0^2)}. \quad (4.3)$$

Здесь η' — второй коэффициент вязкости, впервые определенный экспериментально Бажулиным⁸⁵ из превышения измеренного значения α над вычисленным по формуле (4.1) при учете только η .

Из (4.3) непосредственно следует, что дисперсия скорости $\frac{\Delta v}{v}$ определяется следующим образом:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{2v_0^2 \rho} \frac{\eta'}{\tau}. \quad (4.4)$$

Скорость звука v_0 для различных жидкостей варьирует немного, следовательно, дисперсия будет определяться главным образом отношением $\frac{\eta'}{\tau}$.

Чем больше η' и чем меньше время релаксации τ , тем более значительной дисперсии следует ожидать.

Оценку величины ожидаемой дисперсии в бензоле по формуле (4.4) можно сделать, используя определение η' и тот факт, что α растет с повышением частоты пропорционально квадрату частоты, вплоть до $f = 1,65 \cdot 10^8$ гц⁸². Это означает, что из условия $\tau^2 \omega^2 \ll 1$ время релаксации $\tau \ll \frac{1}{2\pi f} = 9,6 \cdot 10^{-10}$ сек. $\sim 10^{-9}$ сек. С другой стороны, как уже указывалось раньше, в бензоле наблюдается отчетливая тонкая структура ($\alpha \lambda \ll 1$). Следовательно, частота 10^{10} гц, ответственная за образование тонкой структуры, лежит за областью релаксации η' , т. е.

$$\tau \gg \frac{1}{2\pi \cdot 10^{10}} \simeq 10^{-11} \text{ сек.}$$

Учитывая, что для бензола $\eta' = 0,866$ пуаза, находим $\frac{\Delta v}{v} > 3\%$ или что $\Delta v > 40$ м/сек. Следовательно, измерения скорости звука по тонкой структуре линии рассеяния должны выявить дисперсию скорости звука во всяком случае большую 3%.

Еще более надежная оценка дисперсии скорости звука может быть сделана для сероуглерода. Согласно данным работ^{96, 97} зависимость α от f в интервале частот $f = 10^7 - 2 \cdot 10^8$ гц отстывает от квадратичной и следует формуле (4.2) с $\tau = \frac{1}{2\pi f_c} = 2,2 \cdot 10^{-10}$ сек. ($f_c = 7,2 \cdot 10^7$ гц). Принимая во внимание, что для сероуглерода $\eta' = 5,5$ пуаза, находим согласно (4.4)

$$\frac{\Delta v}{v} \approx 9\% \quad \text{или} \quad \Delta v \approx 104 \text{ м/сек.}$$

Заметной дисперсией, по-видимому, следует также ожидать в случае четыреххлористого углерода. Тем же путем можно получить оценку дисперсии скорости звука для ряда других жидкостей. Нужно, однако, отметить, что среди изученных жидкостей немногие обладают большим коэффициентом объемной вязкости и малым временем релаксации. Поэтому исследовать дисперсию скорости звука по компонентам тонкой структуры, пока этот метод дает сравнительно малую точность, можно в ограниченном числе случаев.

Выполненная выше оценка показывает, что во всяком случае в сероуглероде и бензоле ожидаемый эффект так велик, что он должен быть обнаружен по компонентам тонкой структуры, если верна релаксационная теория и измерения α , на которых основана сделанная оценка.

Поэтому были предприняты новые измерения скорости гиперзвука в жидкостях^{12, 13}, в которых по проведенной оценке следовало ожидать заметной дисперсии скорости звука.

Отрицательный результат, полученный Венкатесвараном⁹³, вероятно, объясняется чисто экспериментальными условиями, которые уже отчасти обсуждались в литературе^{98, 99}. Результаты измерений скорости гиперзвука, выполненные автором, О. А. Шустыным и В. А. Молчановым^{12, 13}, помещены в таблицах V—VIII. Снимки тонкой структуры линии рассеяния

Таблица V

ТОЛУОЛ

Длина волны возбуждающего света $\lambda 4358 \text{ \AA}$.

Угол рассеяния 90° , коэффициент преломления $n = 1,519$.

Температурный коэффициент скорости $\frac{\Delta v}{\Delta t} = -4,5 \text{ см/сек}^{-1} \cdot \text{град}$.

Скорость ультразвука при 20°C $v_{20} = 1324 \text{ м/сек}$.

№ снимков	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta v, \text{ см}^{-1}$		$v_t, \text{ м/сек}$		$v_{20}, \text{ м/сек}$		$v_{20}, \text{ м/сек}$, среднее из стокса и антистокса
		стокс	антистокс	стокс	антистокс	стокс	антистокс	
1	7	0,223	0,217	1360	1295	1307	1242	1314 ± 34
3	17	0,226	0,214	1380	1310	1368	1292	
8	16	0,227	0,217	1390	1330	1374	1314	
10	16	0,213	0,224	1310	1375	1294	1359	
12	6	0,228	0,224	1395	1370	1311	1284	
Среднее						1330	1298	—

Т а б л и ц а VI

СЕРОУГЛЕРОД

Длина волны возбуждающего света λ 4358 Å.

Угол рассеяния 90° , коэффициент преломления $n = 1,675$.

Температурный коэффициент скорости $\frac{\Delta v}{\Delta t} = -3,2 \text{ м/сек} \cdot \text{град.}$

Скорость ультразвука при 20° С $v_{20} = 1153$ см/сек.

№ сним- ков	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta y, \text{см}^{-1}$		$v_t, \text{м/сек}$		$v_{20}, \text{м/сек}$		$v_{20}, \text{м/сек}$, среднее из стока и антистока
		сток	антисток	сток	антисток	сток	антисток	
2	23	0,233	0,217	1285	1200	1295	1210	1265 ± 22
4	21	0,232	0,223	1280	1230	1283	1233	
5	23	0,229	0,229	1265	1265	1275	1275	
6	23	0,223	0,234	1230	1290	1240	1300	
9	20	0,227	0,232	1255	1280	1255	1280	
Среднее						1270	1260	—

$$\frac{\Delta v}{v} = 0,088$$

Таблица VII

БЕНЗОЛ

Длина волны возбуждающего света $\lambda 4358 \text{ \AA}$.

Угол рассеяния 90° . Коэффициент преломления $n = 1,524$.

Скорость ультразвука при 20° С $v_{20} = 1324$ м/сек.

Температурный коэффициент скорости $\frac{\Delta v}{\Delta t} = -4,6 \text{ м/сек} \cdot \text{град.}$

№ сним- ков	t, °C	$\Delta v, \text{см}^{-1}$		$v_i, \text{м/сек}$		$v_{20}, \text{м/сек}$		$v_{20}, \text{м/сек}$, среднее из стокса и антистокса
		СТОКС	АНТИСТОКС	СТОКС	АНТИСТОКС	СТОКС	АНТИСТОКС	
1	17	0,249	0,232	1510	1415	1407	1402	1470 ± 20
2	20	0,250	0,232	1520	1410	1520	1410	
4	14	0,250	0,233	1520	1420	1498	1397	
5	12	0,259	0,241	1575	1470	1528	1423	
6	12	0,255	0,243	1550	1480	1528	1443	
13	10	0,262	0,244	1590	1490	1544	1444	
14	10	0,252	0,235	1535	1430	1490	1384	
15	10	0,248	0,248	1510	1510	1464	1404	
16	10	0,255	0,252	1550	1535	1504	1489	
22	12	0,256	0,242	1560	1470	1514	1424	
Среднее						1507	1423	—

$$\frac{\Delta v}{v} = 0,10$$

Таблица VIII

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД

Длина волны возбуждающего света $\lambda 4358 \text{ \AA}$.Угол рассеяния 90° . Коэффициент преломления $n = 1,472$.Скорость ультразвука при 20°C $v_{20} = 920 \text{ м/сек}$.Температурный коэффициент скорости $\frac{\Delta v}{\Delta t} = -3,1 \text{ м/сек} \cdot \text{град}$.

№ снимков	$t, ^\circ \text{C}$	$\Delta\gamma, \text{см}^{-1}$		$v_t, \text{м/сек}$		$v_{20}, \text{м/сек}$		$v_{20}, \text{м/сек}$, среднее из стокса и антистокса
		стокс	антистокс	стокс	антистокс	стокс	антистокс	
3	10	0,173	0,156	1090	1015	1059	984	1040 ± 27
4	20	0,170	0,153	1070	1025	1070	1025	
5	26	0,176	0,160	1110	1010	1119	1119	
1	17	0,166	0,161	1045	1015	1036	1006	
Среднее						1071	1008	—
								$\frac{\Delta v}{v} = 0,12$

в различных жидкостях, соответствующие z-компоненте поляризованного света, были получены на установке, схема которой показана на рис. 5. Экспериментальные подробности этих измерений изложены в работах 7, 12, 13.

Особенно тщательно обследованию подвергались жидкости, у которых по оценкам, сделанным выше, ожидалась значительная дисперсия скорости звука. Таких жидкостей исследовано три: сероуглерод, бензол и четыреххлористый углерод. В остальных изученных случаях (маловязкие жидкости) ожидаемая по формуле (4.4) дисперсия оказалась так мала, что она лежит в пределах погрешности измерения.

Фотографирование спектров рассеяния производилось при различных температурах. Для приведения скорости гиперзвука к температуре 20°C использованы температурные коэффициенты скорости ультразвука⁸². Не было особых сомнений в том, что температурный коэффициент скорости, определенный для ультразвука, совпадает с температурным коэффициентом скорости гиперзвука. Однако, чтобы иметь полную уверенность, было проведено определение температурного коэффициента скорости гиперзвука в ацетоне¹³.

Фотографировался спектр тонкой структуры линии рассеяния при комнатной температуре и при температуре $-31,5^\circ \text{C}$. Результаты обработки снимков тонкой структуры при разных температурах приведены в таблице IX.

Таблица IX

Температурное изменение скорости гиперзвука в ацетоне
 $\theta = 90^\circ$, $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Скорость ультразвука $v = 1190 \text{ м/сек}$

$t = 20^\circ \text{C}$			$t = -31,5^\circ \text{C}$			$\Delta v/v$	
$\gamma_{\text{см}^{-1}}$	n	$v, \text{м/сек}$	$\Delta\gamma, \text{см}^{-1}$	n	$v, \text{м/сек}$	гиперзвук	ультразвук
0,175	1,367	1190	0,223	1,39	1483	$-5,7 \pm 0,5$	5,6

Хорошее согласие между гиперзвуковыми и ультразвуковыми температурными коэффициентами скорости свидетельствует о правомерности использования ультразвукового температурного коэффициента скорости для приведения к одной температуре измерений скорости гиперзвука.

В столбцах 3 и 4 таблиц V—VIII содержатся значения $\Delta\nu$, определенные с длинноволновой (стоксова) и коротковолновой (антистоксова) сторон от несмещенной линии при температуре опыта. В последующих двух столбцах таблицы приведены скорости гиперзвука, рассчитанные при температуре опыта для стоксового и антистоксового сателлитов. В столбцах 7 и 8 скорости гиперзвука приведены к температуре 20° C с помощью температурного коэффициента скорости, заимствованного из ультразвуковых измерений. Из таблиц V—VIII видно, что между скоростями, вычисленными по стоксовому и антистоксовому сателлитам, существует небольшая, но систематическая разница. Асимметрия эта не может быть объяснена асимметрией возбуждающей линии 4358 Å ртутного спектра. В самом деле, асимметрия возбуждающей линии такова, что антистоксова сторона линии менее интенсивна, чем стоксова. В результате наложения «хвостов» центральной линии, воспроизводящей форму возбуждающей линии, на смещенные компоненты эти последние изменяют видимое положение своих максимумов. Изменение видимого положения должно привести к тому, что $\Delta\nu$, измеренное со стоксовой стороны, окажется меньшим, чем с антистоксовой. В действительности наблюдается обратная картина. Поскольку в других изученных в ^{7, 12, 13} жидкостях этого эффекта нет, его нельзя приписать и дефектам установки. Кроме того, бензол исследовался на другой установке с другими объективами и другим спектрографом (построенной специально для проверки этого эффекта), чем толуол. Результат получился тот же самый. Следовательно, наблюдавшееся явление не связано с методикой исследований. В чем заключается настоящая причина асимметрии, остается пока не выясненным.

В таблице X представлены результаты измерений ультразвука и гиперзвука для восьми изученных ^{6, 12, 13} жидкостей.

Таблица X

Скорости ультразвука и гиперзвука, измеренные в различных жидкостях, приведенные к температуре 20° C

Вещество	Скорость ультразвука v , м/сек	Скорость гиперзвука v , м/сек	Дисперсия скорости звука $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^2$
Бензол	1324	1470 ± 20	10
Сероуглерод	1158	1265 ± 22	8,8
Четыреххлористый углерод	920	1040 ± 27	12
Толуол	1324	1314 ± 34	~0
Ацетон	1190	1190 ± 40	~0
Уксусная кислота	1144	1140 ± 35	~0

Заметная дисперсия, как и следовало ожидать, наблюдалась у трех жидкостей, в остальных случаях эффект дисперсии, по-видимому, существует, но он не обнаружен из-за недостаточной точности измерения и малости самого эффекта. В уксусной кислоте, например, $\frac{\Delta v}{v} \sim 1\%$, что лежит в пределах ошибки описанного опыта. В других случаях (спирты, углеводороды и т. д.) по теоретической оценке этот эффект еще меньше.

Из измеренной величины дисперсии скорости звука $\frac{\Delta v}{v}$ и определений второго коэффициента вязкости, выполненных П. А. Бажулиным и другими авторами^{95, 97}, по формуле (4.4) можно рассчитать время релаксации второго коэффициента вязкости τ . В таблице XI приведены результаты вычисления τ и f_c для бензола, четыреххлористого углерода и сероуглерода.

Таблица XI

Расчет времени релаксации и критической частоты

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	$\eta',$ пуаз	Скорость звука $v_0, \text{м/сек}$	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^3$	$\tau \cdot 10^{10} \text{ сек}$	$f_c = \frac{1}{2\pi\tau} \cdot 10^{-8} \text{ гц}$
Бензол	20	0,879	0,866	1324	10	2,44	6,58
Четыреххлористый углерод	20	1,594	0,355	920	12	0,78	20,5
Сероуглерод . .	20	1,263	6,01 5,52	1158	8,8	26,4 21,8	0,603 0,72

Из полученных результатов ясно, что только в случае сероуглерода критическая частота настолько низка, что релаксационная кривая в этой жидкости доступна непосредственному экспериментальному исследованию на ультразвуковых частотах. Такие исследования были осуществлены,

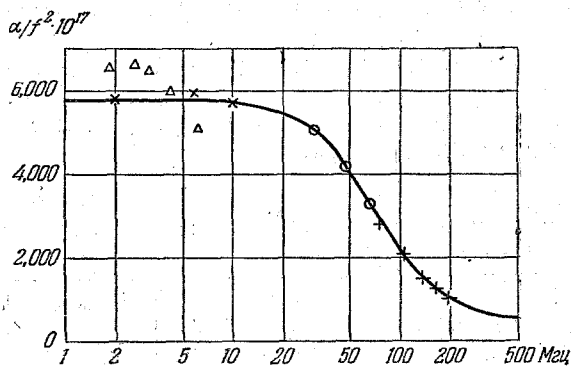


Рис. 6. Релаксационная кривая, полученная по данным поглощения в сероуглероде в ультразвуковой области частот (по Лембу и Андре).

и вся кривая релаксации приведена в работе Лемба и Андре⁹⁷ (рис. 6).
Если использовать значение η' , полученное по ультразвуковым измерениям⁹⁷, то дисперсия оказывается равной 9%, что находится в хорошем согласии с непосредственными измерениями скорости звука¹³. К сожалению, сопоставить измерения дисперсии скорости звука в бензоле и четыреххлористом углероде таким же путем, как это сделано для сероуглерода, невозможно. Измерения поглощения в бензоле и CCl_4 до частот $\sim 10^8 \text{ гц}$ показывают квадратичную зависимость коэффициента поглощения α от частоты ω . Этот результат, однако, находится в качественном согласии с полученными результатами¹². Действительно, критическая частота в бензоле $f_c = 6,53 \cdot 10^{-8} \text{ гц}$, а в CCl_4 $f_c = 14,5 \cdot 10^{-8} \text{ гц}$. До таких частот ультразвуковые измерения пока не продвинуты.

Используя $\frac{\Delta v}{v}$ и f_c и переписав формулу (4.2) в виде

$$\frac{\alpha_{\eta'}}{f^2} = \frac{\frac{\pi}{f_c} (v_\infty^2 - v_0^2)}{v_0^3 \left[1 + \left(\frac{f}{f_c} \right)^2 \right]}, \quad (4.5)$$

мы построили кривые α/f^2 в функции частоты f для бензола и четыреххлористого углерода (рис. 7 и 8). Кривая для сероуглерода, естественно, почти точно совпадает с кривой рис. 6.

Вертикальной линией слева отмечены предельные частоты ультразвука, на которых исследовалось данное вещество. Вертикальная линия

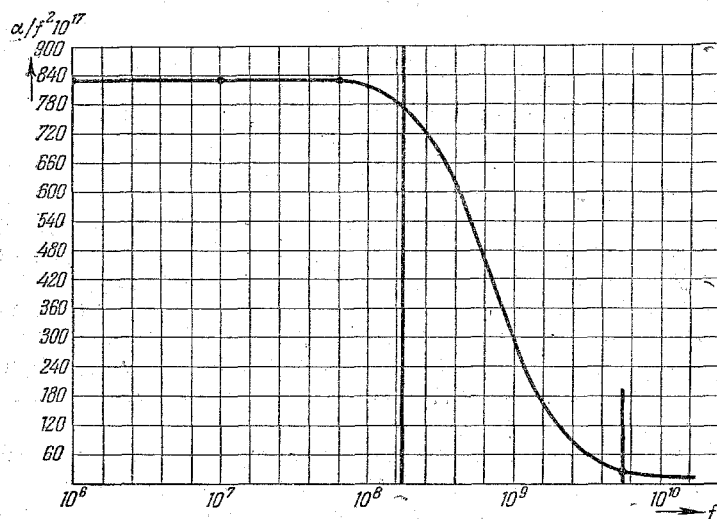


Рис. 7. Релаксационная кривая, построенная по данным поглощения ультразвука и гиперзвука в бензоле.

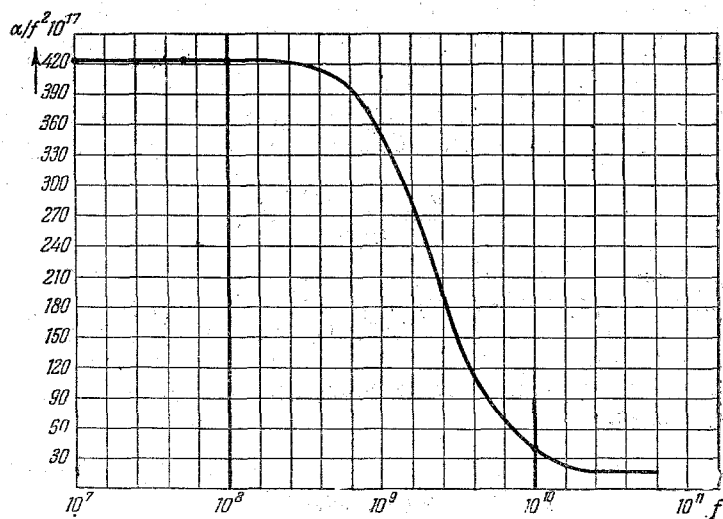


Рис. 8. Релаксационная кривая, построенная по данным поглощения ультразвука и гиперзвука в четыреххлористом углероде.

справа отмечает высокую частоту, изучение которой может быть осуществлено по тонкой структуре линий Релея. Промежуток между ультразвуковыми и гиперзвуковыми областями, а также более высокие частоты, чем 10^{10} гц, остаются пока неисследованными. Однако из релаксационной теории, хорошо согласующейся с опытом, и измерений дисперсий скорости звука согласно (4.5) можно оценить поглощение на любой

частоте, до области релаксации сдвиговой (обычной) вязкости. Эта последняя для обычных вязкостей должна происходить на частотах, гораздо больших 10^{10} гц. Исследование релаксации сдвиговой вязкости представляет несомненный интерес, но пока нельзя указать готового пути такого исследования в обычных маловязких жидкостях. Может быть, некоторые возможности представляются при дальнейшем изучении крыла линии Релея¹⁰⁰. В жидкостях большой вязкости наблюдалась релаксация сдвиговой вязкости, проявившаяся в дисперсии скорости звука в глицерине и касторовом масле, наблюдаемой по тонкой структуре линии рассеяния в этих жидкостях¹⁰¹. Обнаружить отступление от квадратичности в ходе коэффициента поглощения с частотой в четыреххлористом углероде, как показывает кривая рис 8, было невозможно до наивысшей применявшейся частоты $1,05 \cdot 10^8$ гц. В бензоле отступление от квадратичности в принципе могло быть обнаружено на частоте $1,65 \cdot 10^8$ гц (рис. 7), однако это отступление так мало, что лежит в пределах ошибок измерения и, естественно, не установлено с необходимой определенностью.

Можно надеяться, что небольшие изменения скорости в начале кривой релаксации в бензоле и в целом ряде других жидкостей удастся обнаружить при помощи весьма чувствительного метода, разработанного Зверевым¹⁰² специально для измерения малой дисперсии скорости звука.

Полученные экспериментальные значения дисперсии скорости звука в бензоле, четыреххлористом углероде и сероуглероде могут быть использованы для экспериментального контроля правильности теоретических вычислений дисперсии, а также времени релаксации второго коэффициента вязкости.

К. Герцфельдом¹⁰³ были сделаны попытки вычислить время релаксации второго коэффициента вязкости из релаксационных представлений, учитывающих процессы кнезеровского характера¹⁰⁴. В результате расчета получена формула, выражающая время релаксации в функции термодинамических теплоемкостей C_p и C_v , внутренней теплоемкости C_i и коэффициента поглощения, обусловленного вторым коэффициентом вязкости

$$\tau = \frac{\nu_0 C_p (C_p - \Delta) 2\alpha_{\eta'}}{C_i \cdot \Delta \cdot \omega^2}, \quad (4.6)$$

где $\Delta = C_p - C_v$.

Вычисление C_i из спектроскопических данных делает оценку τ для жидкостей весьма приблизительной. Однако, по-видимому, сделанные пренебрежения не сильно отражаются на результатах расчета величины τ для бензола и четыреххлористого углерода, сероуглерода и некоторых других жидкостей.

Таблица XII

Расчет τ по формуле (4.6)

Жидкость	$(\alpha/f^2)_{\text{нзм}} - (\alpha/f^2)_{\text{класс}}$	C_p	$C_p - C_v$	C_i	$\tau \cdot 10^{10}$ сек
Бензол	850	32	9,8	10,6	4
Толуол	75	38	7,9	16,8	0,4
Ацетон	27	30	9,4	9,7	0,19
Четыреххлористый углерод	400	31	9,4	12,6	1,0
Сероуглерод	3500	18	6,4	3,9	15
Вода	17,8	18	0,087	0,05	1000

Результаты вычисления по формуле (4.6) и данным таблицы XI находятся в удовлетворительном согласии с нашими данными для бензола, четыреххлористого углерода и сероуглерода. Однако ограниченность теории Герцфельда особенно хорошо видна на примере воды. Расчет приводит к грубо ошибочным результатам, находящимся в противоречии с ультразвуковым опытом.

Оценка дисперсии по (4.4) с использованием данных времени релаксации, полученных Герцфельдом¹⁰³, дает для толуола $\frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 7\%$ и ацетона $\frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 6\%$, что явно сильно преувеличено. К. Герцфельд¹⁰⁵ рассчитал время релаксации второго коэффициента вязкости в бензоле, исходя из ленард-джонсоновского потенциала, и получил $\tau = 1,2 \cdot 10^{-10}$ сек. Полученные из такого расчета значения находятся в хорошем согласии с данными таблицы XI, но это — единственный расчет такого рода, и вполне возможно, что совпадение носит случайный характер. Недавно Номото¹⁰⁶ сопоставил наши результаты для τ в CCl_4 и бензоле с результатами своих ультразвуковых опытов и расчетов и нашел, что они находятся в хорошем согласии между собой. В таблице XIII приведены значения коэффициентов поглощения на частотах $\sim 10^{10}$ гц для разных жидкостей, причем в трех первых веществах определение произведено из данных тонкой структуры.

В уксусной кислоте дисперсия скорости звука была обнаружена в ультразвуковой области непосредственным изменением скорости.

Таблица XIII

 Коэффициенты поглощения звука в жидкости на частотах $\sim 10^{10}$ гц

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	$\eta \cdot 10^3$, пуаз	$\alpha_{\eta'}, \text{см}^{-1} 10^{-3}$	$\alpha_{\eta}, \text{см}^{-1} 10^{-3}$	$\alpha, \text{см}^{-1} 10^{-3}$
Бензол	20	0,879	6,5	3,65	4,4	8,05
Четыреххлористый уг- лерод	20	1,594	9,5	19,6	6,4	26
Сероуглерод	20	1,263	3,6	0,377	2,26	2,64
Уксусная кислота . .	20	1,049	12,2	0,006	11,3	11,3

Очень хорошее согласие экспериментальных результатов с выводами релаксационной теории, например, в случае сероуглерода и уксусной кислоты позволяет думать, что вариант релаксационной теории с одним временем релаксации вполне достаточен для описания реальных явлений, разыгрывающихся в маловязких жидкостях при распространении звуковой волны, частота которой не превосходит 10^{10} гц.

На основании измерений дисперсии скорости звука и формул релаксационной теории могут быть в отдельности вычислены коэффициенты $\alpha_{\eta'}$ и α_{η} на частоте 10^{10} гц. Результаты такого вычисления и приведены в таблице XIII.

§ 5. ПОЛЯРИЗАЦИЯ КОМПОНЕНТ МАНДЕЛЬШТАМА — БРИЛЛЮЭНА В ЖИДКОСТЯХ

Как уже указывалось, адиабатические и изобарические флуктуации плотности не нарушают изотропии вещества в объеме флуктуации. Поэтому свет, рассеянный на таких флуктуациях, будет полностью поляризованным. Более строгое рассмотрение вопроса о поляризации компонент

Мандельштама — Бриллюэна показывает, что при определенных условиях все же можно ожидать небольшой деполяризации смещенных компонент. Количественное исследование этого вопроса дано в работе М. А. Леонтовича²³, из которой следует, что деполяризация компонент Мандельштама — Бриллюэна даже при $\Omega_L \tau = 10$ (где Ω_L — частота компонент Мандельштама — Бриллюэна, а τ — время релаксации анизотропии) несколько меньше 0,5% (рис. 9). Для большей части жидкостей, исследованных

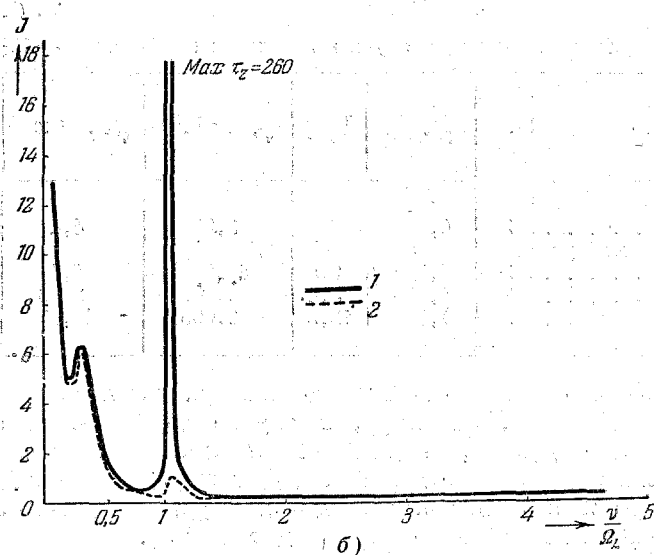
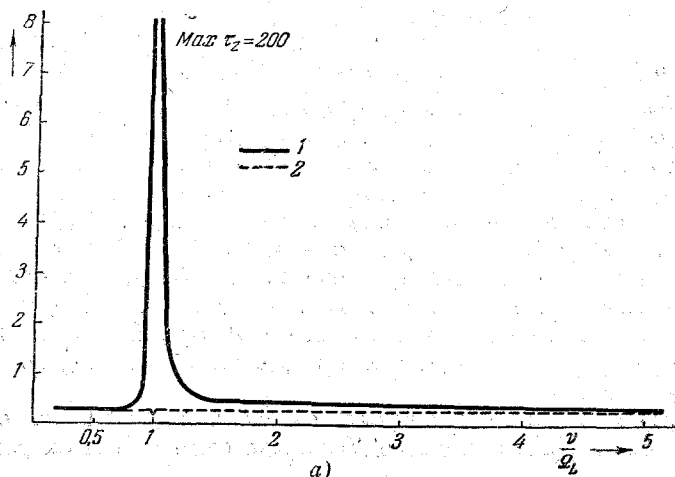


Рис. 9. Спектральное распределение интенсивности рассеянного света в двух взаимно-перпендикулярных направлениях поляризации (по М. А. Леонтовичу). 1 — J_x -компонента, 2 — J_z -компонента. а) $\Omega_L \tau = 0,1$. б) $\Omega_L \tau = 10$.

разными авторами, $\Omega_L \tau$ заключено в пределах между 0,7 и 0,5. Таким образом, с теоретической точки зрения в этих жидкостях нельзя ожидать заметной деполяризации компонент Мандельштама — Бриллюэна.

Экспериментальные данные, существующие по этому вопросу в литературе, не согласуются между собой. Первое измерение поляризации компонент тонкой структуры, выполненное Бирусом¹⁰⁷, убедительно показало, что в толуоле релеевский триплет полностью поляризован. Тот же

результат для толуола был получен еще раньше Раманом и Рао¹⁰⁸. Качественные исследования Е. Ф. Гросса и А. А. Сыромятникова¹⁰⁹ также показали, что не существует деполяризации компонент Мандельштама — Бриллюэна даже в таких вязких жидкостях, как *p*-крезол и фенол. К тем же выводам пришел Венкатесваран¹¹⁰ и Сунанда Бай¹¹¹. В последующих работах эти результаты были, однако, подвергнуты сомнению. Ранк, Маккарней и Зац⁹⁸ сообщили, что ими обнаружена заметная деполяризация дублета Мандельштама — Бриллюэна, достигающая, например, для ацетона 15%. После работы⁹⁸ Венкатесваран¹¹² сообщил, что пересмотр его старых материалов (по этим материалам опубликована работа¹¹⁰) показал, что имеется не замеченная им раньше деполяризация компонент Мандельштама — Бриллюэна, которую автор пытается объяснить на основании дырочной теории вязкости, развитой Я. И. Френкелем¹⁸.

Рассмотрение упомянутых выше работ с методической стороны показывает, что они в различных пунктах не свободны от недостатков, иногда очень существенных. Так, например, Ранк⁹⁸ и его сотрудники считают свои поляризационные измерения малонадежными. Недостаток своих измерений они видят в том, что в установке не был полностью устранен паразитный свет. Точность своих лучших поляризационных измерений смещенных компонент тонкой структуры Ранк оценивает в 25%. По-видимому, точность эта преувеличена. Нам представляется, что один из самых существенных источников ошибок в этой работе лежит в поляризационном методе, разработанном Дугласом и Ранком¹¹⁴ и требующем промеров фотографий спектров, сделанных одновременно. Хотя такие снимки делаются на одну и ту же фотографическую пластинку, но возможная нестабильность источника света может сильно отразиться на результате, особенно при малых экспозициях, употребляемых в этой работе, и малых деполяризациях, подлежащих измерению.

В подробной работе Венкатесварана¹¹⁰ поляризационные измерения проводились на установке с пластинкой Люмера — Герке; в работе указывается, что компоненты Мандельштама — Бриллюэна не были отделены от центральной линии из-за малой разрешающей силы установки. Из этого опыта, однако, делается вывод, что смещенные компоненты полностью поляризованы.

В последующей публикации Венкатесваран¹¹² на основании тех же материалов приходит к прямо противоположному выводу. Столь различные высказывания по поводу одних и тех же материалов вызывают недоумение. Обсуждать их подробно не представляется возможным.

В работах^{98, 110} приводятся также данные по деполяризации центральной линии тонкой структуры. Во всех рассмотренных авторами случаях коэффициент деполяризации центральной линии релеевского триплетта оказывается весьма существенным.

В таблице XIV приведены результаты измерений коэффициентов деполяризации компонент Мандельштама — Бриллюэна и центральной компоненты триплетта, выполненных различными авторами. Данными таблицы XIV ограничиваются все количественные измерения деполяризации компонент тонкой структуры, за исключением данных автора этой статьи, которые будут приведены ниже.

В работах Е. Ф. Гросса¹⁰⁹ и его сотрудников наблюдалась деполяризованная центральная компонента и ее сильная зависимость от температуры. В упомянутых работах количественных измерений не произведено, но из изложения результатов опыта вполне ясно, что коэффициент деполяризации центральной линии *p*-крезола и фенола очень велик. Такие же результаты вытекают из работы Рамана и Рао^{108, 113}.

Таблица XIV

Коэффициент деполяризации компонент тонкой структуры

Вещество	Коэффициент деполяризации $\Delta \cdot 10^3$		Авторы
	компоненты Мандельштама — Бриллюэна	центральная компонента	
Вода	4	46	Ранк ⁹⁸
Этиловый спирт	2,6	15	
Ацетон	15	25	
Бензол		10	Венкатесваран ¹¹⁰
Тетралин		38	
Фенол		42	
Глицерин		25	
Муравьиная кислота		39 (30° C) 24 (75° C)	Сунанда Бай ¹¹¹
Уксусная кислота		28 (45° C) 18 (75° C)	
n — масляная кислота		14 (120° C) 20 (45° C)	
Изо-масляная кислота		11 (120° C)	
Цикло-гексанол		6 (45° C)	
Сероуглерод		21 (45° C)	
Хлороформ		7 (45° C)	
Бензол		9 (70° C)	
Толуол		0	Бирус ¹⁰⁷

Из сказанного можно сделать вывод, что почти все авторы приходят к заключению, что центральная линия тонкой структуры как в маловязких жидкостях, так, в особенности, в жидкостях со значительной вязкостью в большей или меньшей степени деполяризована.

Такое состояние вопроса о поляризации центральной компоненты и компонент Мандельштама — Бриллюэна заставило автора поставить новый эксперимент^{6, 7}.

Схема использованной в этих опытах установки показана на рис. 5. При ее разработке были учтены методические недостатки прежних работ. В частности, установка обеспечивала: 1) одновременное фотографирование J_x - и J_z -компонент, 2) большую разрешающую силу, 3) большую линейную дисперсию и 4) большую светосилу. Снимки тонкой структуры линии релеевского рассеяния света в различных жидкостях, полученные на этой установке, приведены на рис. 10. Слева на снимке J_x -компонента, а справа J_z -компонента рассеянного света.

В сероуглероде, бензоле, толуоле, ацетоне и четыреххлористом углероде наблюдается широкое крыло, вызванное флуктуациями анизотропии. Полуширина крыла в названных жидкостях превосходит область дисперсии эталона Фабри — Перо. Поэтому в J_x -компоненте наблюдается равномерный фон. Далее приведены снимки тонкой структуры линии рассеяния в уксусной кислоте, триацетине, глицерине, салоле и бензофеноле. В этих жидкостях наблюдается совершенно другая картина. В уксусной кислоте

при четкой тонкой структуре линии рассеяния, соответствующей J_z -компоненте, ясно видна деполяризованная «центральная линия», соответствующая J_x -компоненте. Это же явление можно наблюдать в триацетине, хотя смещенные компоненты здесь менее отчетливы, чем в предшествующем случае, а деполяризованная линия выражена еще сильнее. Спектр рассеяния последних трех жидкостей (глицерина, салол и бензофенола) практически воспроизводит спектр возбуждающего света с той только

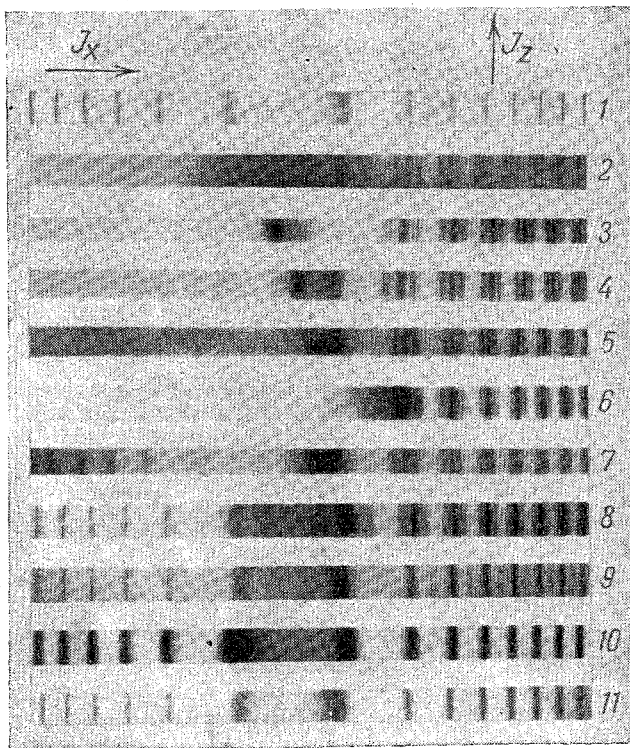


Рис. 10. Тонкая структура линии рассеянного света для некоторых жидкостей в двух взаимно-перпендикулярных направлениях поляризации J_x и J_z . 1 — спектр возбуждающей линии λ 4358 Å, 2 — сероуглерод, 3 — бензол, 4 — толуол, 5 — ацетон, 6 — четыреххлористый углерод, 7 — уксусная кислота, 8 — триацетин, 9 — глицерин, 10 — салол, 11 — бензофенол.

разницей, что возбуждающий свет естественный, а спектр рассеяния характеризуется деполяризацией, отличной от единицы. Таким образом, в представленных на рис. 10 фотографиях спектра рассеяния десяти различных жидкостей можно видеть всю гамму перехода от четкой тонкой структуры до ее исчезновения при наблюдении J_z -компоненты и от равномерного сплошного фона до узкой интенсивной линии при наблюдении в J_x -компоненте.

Тщательное рассмотрение J_x -компоненты в спектре таких жидкостей, как бензол, сероуглерод, толуол, ацетон и четыреххлористый углерод, показывает, что на сплошном фоне анизотропного рассеяния «проглядывает» очень слабый релеевский триплет. Проведенная фотометрическая обработка многих снимков тонкой структуры в этих жидкостях и расчет апертуры показывают, что следы релеевского триплета в J_x -компоненте

вызваны не его деполяризацией в рассеянном свете, а конечностью апертуры возбуждающего и рассеянного света.

Этот вывод относится ко всем трем компонентам тонкой структуры в бензоле, толуоле, сероуглероде, ацетоне и четыреххлористом углероде и к компонентам Мандельштама — Бриллюэна в уксусной кислоте и триацетине.

Нужно, однако, заметить, что, наблюдая J_z -компоненту в двух последних жидкостях, найти смещение компоненты не представляется возможным. Объяснение этого мы видим в том, что в уксусной кислоте и, особенно, в триацетине смещенные компоненты несколько шире, а главное, ближе к несмещенной линии, чем, например, в бензоле.

В глицерине и салоле в нашем снимке при температуре 20° С вовсе не наблюдается смещенных компонент, соответствующих как J_z , так и J_x -компонентам. В глицерине при температуре 0° С Рамаң и Венкатесваран⁹³ наблюдали слабую тонкую структуру при возбуждении рассеянного света линией $\lambda=4722$ Å — спектра цинковой дуги. В нашем опыте слабые смещенные линии в глицерине не были обнаружены, возможно, вследствие несколько большей ширины возбуждающей линии ($\lambda=4358$ Å спектра ртутной дуги).

Таким образом, результаты наших опытов по определению деполяризации линий триплета приводят к заключению, что в условиях описанного опыта все три линии триплета полностью поляризованы с точностью до 1%. Что касается деполяризации центральной компоненты тонкой структуры, полученной в работе Венкатесварана¹¹⁰ и Суанды Бай¹¹¹, работавших одним методом и, по-видимому, на одной установке, то они вполне понятны. Их установка обладала малой разрешающей силой и достаточной областью дисперсии. Поэтому на центральную компоненту накладывалась наиболее узкая и интенсивная часть крыла и, несомненно, должна была быть обнаружена деполяризация центральной части релеевского триплета. Однако из этого опыта совсем не следует, что часть рассеяния, связанная с изобарическими флуктуациями плотности деполяризована. Наблюдающаяся деполяризация «центральной компоненты» есть наложение на центральную компоненту (изобарические флуктуации) более или менее узкого крыла анизотропного рассеяния. Этот вопрос был нами детально рассмотрен в работах^{6,7}.

§ 6. СООТНОШЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В КОМПОНЕНТАХ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ РАССЕЯННОГО СВЕТА

Количественное выражение роли адиабатических и изобарических флуктуаций плотности, проявляющихся в рассеянии света, заключено в формуле Ландау — Плачека⁷³, согласно которой отношение интегральных интенсивностей центральной компоненты J_c и интенсивностей обеих компонент Мандельштама — Бриллюэна $2J_{M-B}$ выражается следующим образом *):

$$\frac{J_c}{2J_{M-B}} = \gamma - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v}. \quad (6.4)$$

При выводе (6.4) флуктуация диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ считается функцией двух независимых термодинамических переменных p и T .

*) Этот важный результат был приведен в статье Л. Ландау и Г. Плачека⁷³ без вывода. Соотношение (6.4) выведено в работе В. В. Владимирского⁷⁸ с учетом междомолекулярного влияния. В дальнейшем несколько иной вывод (6.4) дан в работах В. Л. Гинзбурга² и Е. Ф. Гросса¹¹⁵.

Тогда

$$\overline{\Delta \varepsilon^2} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \overline{\Delta \rho^2} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \overline{\Delta T^2}. \quad (6.2)$$

На основании ориентировочных данных Рамаиа и Венкатерамона¹¹ и Л. М. Левина¹⁰ в (6.2) обычно пренебрегают членом $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \overline{\Delta T^2}$ по сравнению с $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \overline{\Delta \rho^2}$. В § 1 показано, что такое пренебрежение приводит к ошибке в суммарной интенсивности света, рассеянного на изобарических и адиабатических флуктуациях плотности порядка 2% или даже меньше. При вычислении отношения интенсивностей $J_c/2J_{M-B}$ ошибка может оказаться гораздо большей, поскольку пренебрежение величиной $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \overline{\Delta T^2}$ приводит к изменению интенсивности только центральной компоненты, что, особенно сильно скажется при малых J_c (например у воды).

Воспользуемся уже сделанным в § 1 расчетом.

На основании (1.10) и (1.11) можно сразу написать, что отношение интегральных интенсивностей в компонентах Мандельштама — Бриллюэна равно

$$\frac{J_c}{2J_{M-B}} = \frac{J_{is}}{J_{ad}} = \frac{\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2}{\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s^2} \cdot \frac{b^2 T}{C_{pp} \beta_s}, \quad (6.3)$$

причем значения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_s$ и β_s должны удовлетворить частотам упругих тепловых колебаний.

Строго говоря, J_{is} , так же как J_{ad} , должно рассчитываться с учетом скорости «рассасывания» изобарических флуктуаций, как об этом было сказано в § 1. Но если флуктуации давления меняются быстро, что выражается в смещении компонент Мандельштама — Бриллюэна на величину $\sim 10^{10}$ гу, то изобарические флуктуации плотности изменяются несравненно более медленно. В рассеянном свете они проявляются в виде несмещенной линии, максимум которой соответствует $f=0$. Часть изобарических флуктуаций, вносящих свой вклад в окрестность максимума несмещенной линии, строго следует термодинамике. Однако несмещенная линия обладает конечной шириной, которая для различных жидкостей несколько варьирует, но в среднем немногим отличается от 10^7 гу. Таким образом, в формировании центральной компоненты принимают участие процессы, почти на три порядка более медленные, чем процессы, обуславливающие появление смещенных линий.

Вообще говоря, b , $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho$ и C_p , входящие в формулу (6.3), могут зависеть от частоты. Согласно релаксационной теории изменение C_p будет определяться тем же временем релаксации, что и скорость звука. Тогда, во всяком случае для бензола, сероуглерода и четыреххлористого углерода, можно указать (см. § 4), какова величина частоты релаксации f_c . Оказывается, что для этих жидкостей f_c на один-два порядка выше значения полуширины центральной компоненты. Следовательно, в пределах полуширины центральной компоненты, где заключена основная часть интенсивности, можно пользоваться для расчета по (6.3) статическим значением C_p . Только на очень больших расстояниях от максимума центральной компоненты (~ 10 полуширин) статическое значение C_p может оказаться заметно больше динамического и соответствующая небольшая часть от общей интенсивности окажется преуменьшенной.

Релаксация коэффициента расширения b связана с релаксацией упругости. Поэтому соответствующая f_c здесь та же, что и для C_p .

Иначе может обстоять дело с частотным ходом $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$. Не исключено, что часть этой величины, вызванная изменением плотности, может отличаться от своего статического значения, но ошибка, вызванная этой частотной зависимостью, будет очень мала.

Соотношение (6.3) перейдет в формулу Ландау — Плачека, если положить $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p \frac{Tb}{C_p \beta_T \rho} = 0$ и считать, что дисперсия β_s отсутствует. Действительно, при этих предположениях согласно (1.13) и (1.14)

$$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s = \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$$

и, следовательно,

$$\frac{\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s^2} = 1.$$

С другой стороны, на основании (1.16) находим, что

$$\frac{b^2 T}{C_p \beta_s \rho} = \frac{\beta_T}{\beta_s} - 1 = \gamma - 1.$$

Для ряда жидкостей отношение $\frac{\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_s^2}$ существенно отлично от

единицы. Так, например, для воды это отношение равно 1,70, для других жидкостей оно колеблется между единицей и 1,50. Точно так же, если наблюдается заметная дисперсия скорости звука в жидкости, $\frac{b^2 T}{C_p \beta_s \rho}$ существенно отличается от $\gamma - 1$. Например, для бензола эти величины различаются почти в два раза.

К. Бирус¹⁰⁷ первый подверг экспериментальной проверке соотношение Ландау и Плачека. Опыт его осуществлялся на установке с эшеломом Майкельсона. Ввиду большой сложности этого эксперимента, длившегося почти два года, была изучена количественно только одна жидкость — толуол. Полученное им значение для $J_c/2J_{M-B} = 0,36$, что отличается от вычисленного по формуле (6.1) значения (0,40) всего на 12%. Автор полагает, что им получена цифра, хорошо согласующаяся с теорией Ландау — Плачека.

Более обширное исследование, затрагивающее также ряд других вопросов, связанных с тонкой структурой, выполнено Венкатесвараном¹¹⁰ и С. Бай¹¹¹. Венкатесвараном исследовано несколько жидкостей, причем, по его данным, во всех случаях результаты эксперимента не согласуются с (6.1).

Следует подчеркнуть, что во всех предыдущих работах при вычислении $J_c/2J_{M-B}$ использована формула (6.1). Для определения γ взяты данные Тейрера, отличающиеся в ряде случаев от современных данных для этой величины.

Последние измерения соотношения интенсивностей в компоненте тонкой структуры линии Релея сделаны Ранком, Маккортнеем и Зацем⁹⁸. Работа выполнена на интерферометре Фабри — Перо. Для увеличения

светосилы и повышения разрешающей силы установки Ранк и его сотрудники при исследовании тонкой структуры применили эталон толщины 10,5 мм. При этом длинноволновая компонента тонкой структуры одного порядка интерференции совпадает с коротковолновой компонентой другого порядка. Наложение удваивает интенсивность и сокращает экспозицию. Вызывает, однако, недоумение утверждение авторов этой работы, что при указанной толщине эталона накладываются компоненты в воде, бензоле, ацетоне и метиловом спирте. Известно, что в этих жидкостях различны скорости звука и показатели преломления; следовательно, если в одном случае есть совпадение в положении коротковолновой и длинноволновой компоненты, то в других случаях совпадения не будет или может быть, в лучшем случае, лишь частичным. Такая ситуация сильно осложняет исследование и может привести к большим погрешностям при фотометрической расшивке контуров линий. Снимки, к тому же, сделаны с малым фокусным расстоянием камерного объектива и недостаточным ограничением апертуры. Измерение по максимумам интенсивности в случае неполного совпадения смещенных линий невозможно. В таблице XV приведены результаты измерений отношения интенсивности цент-

Таблица XV

Измеренные и вычисленные значения $\frac{I_c}{2I_{M-B}}$ по данным разных авторов

Вещество	Вычисленные по Ландау — Плачеку	Наблюдаемое	Автор
Толуол	0,36	0,40	Бирус ⁷⁰⁷
Четыреххлористый углерод	0,48	0,84	Венкатесваран ¹¹⁰
Этиловый спирт	0,18	0,39	
Эфир	0,34	0,45	
Циклогексан	0,47	0,65	
Вода	0,01	0,36	
Ацетон	0,39	0,79	
Бензол	0,32	0,97	
Метиловый спирт	0,21	0,285	Сунанда Баи ¹¹¹
n — пропиловый спирт	0,34	0,60	
Изо-пропиловый спирт	0,24	0,45	
n — бутиловый спирт	0,30	0,70	
Изо-бутиловый спирт	0,40	0,66	
Вода	0,01	0,14	Ранк и др. ⁹⁸
Этиловый спирт	0,18	0,15	
Ацетон	0,39	0,42	

ральной компоненты тонкой структуры к сумме двух боковых. По данным Венкатесварана¹¹⁰ и Баи¹¹¹ во всех случаях теория существенно расходится с опытом. По данным Ранка и сотрудников в двух или трех приведенных в их работе случаях теория находится в удовлетворительном согласии с опытом.

Укажем еще, что Х. Е. Стерин⁹⁹ исследовал соотношение интенсивностей компонент тонкой структуры в бензоле. Не приводя численно

своего результата, он сообщил, что его данные, хотя и ниже данных ¹¹⁰, но они еще выше теоретического значения (формула (6.1)). Таким образом, все авторы прежних измерений отношения интенсивностей $J_c/2J_{M-B}$, кроме Бируса ¹⁰⁷, приходят к выводу, что теория не согласуется с результатами опыта. Теоретические соотношения, которыми они пользовались, во многих случаях существенно отличаются от уточненных формул ^{6, 7, 115}, но и методическая сторона их работ страдает некоторыми дефектами, которые могут весьма существенно исказить характер действительного соотношения интенсивностей компонент тонкой структуры. Отчасти об этих методических недостатках упоминалось выше. Другие существенные методические недочеты этих работ состоят в следующем: теоретическое соотношение Ландау — Плачека написано для интегральных интенсивностей компонент тонкой структуры. Как измерялось это соотношение в работе Бируса, выяснить невозможно, но в работе Венкатесварана ясно сказано, что измерялось соотношение не по интегральным, но по максимальным значениям и плотности почернения, а не интенсивности. В. Л. Гинзбургом ² уже было отмечено, что сопоставление таких измерений с теорией, вообще говоря, неправомерно. По природе своей центральная и боковые компоненты различны и обладают различной шириной; поэтому способ измерения Венкатесварана нуждается в специальном обосновании, которого автор не выполнил. В дальнейшем будет показано, что измерение максимальных интенсивностей вместо интегральных в определенных условиях опыта допустимо и не вносит существенных погрешностей. Но совершенно недопустимо пользоваться почернениями вместо интенсивностей. Такие измерения, в особенности при малых интенсивностях, сильно искажают картину явления. Те же замечания относятся к работе С. Бай ¹¹¹. Ранк ⁹⁸ и его сотрудники точно так же

не переводят почернения в интенсивности.

Однако самый серьезный методический недостаток всех предшествующих исследований состоит в том, что «линия фона» на фотометрических кривых проводилась произвольно. На снимке тонкой структуры никогда нет «полного» разделения компонент. В результате конечной ширины возбуждающей линии и близости компонент друг к другу всегда в большей или меньшей степени линии переналожены своими «хвостами». Нужно учесть еще, что на релеевский триплет накладывается сплошной фон лампы, а главное, «сплошной

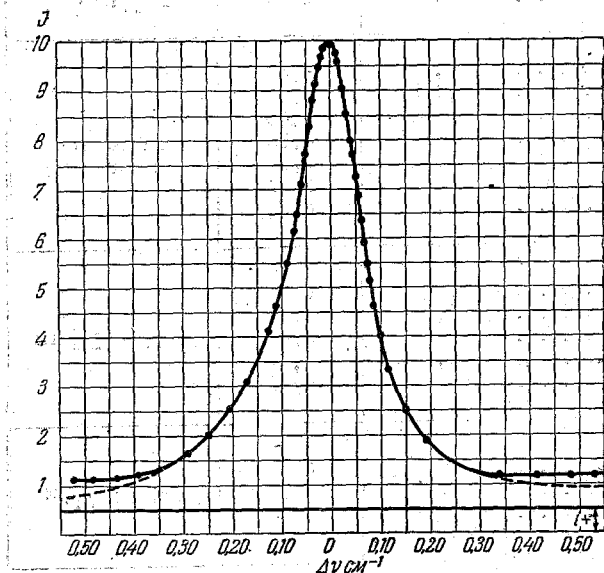


Рис. 11. Распределение интенсивности в возбуждающей линии $\lambda 4358 \text{ Å}$.

спектр» деполяризованного рассеяния. На спектрограмме релеевский триплет возвышается над более или менее значительным по интенсивности сплошным спектром. При обработке такого снимка перед экспериментатором стоит задача провести «линию фона», от которой следует отсчи-

тывать интенсивности линий релеевского триплета. В упомянутых работах задача эта фактически не решается, поскольку применявшаяся методика не дает объективного критерия для правильного проведения «линии фона». В какой мере в том или ином случае «линия фона» проведена правильно, определяется чутьем экспериментатора. Трудно согласиться с тем, чтобы таким способом можно было делать утверждения о согласии или расхождении теории с опытом. На основании сказанного мы приходим к выводу, что экспериментальные данные, полученные в результате названных исследований, нельзя признать вполне достоверными.

С другой стороны, соотношение интенсивности в компонентах релеевского триплета, измеренное на опыте, должно сопоставляться с уточненной формулой Ландау — Плачека. Ниже будет кратко изложен способ обработки экспериментальных данных, который позволил избавиться от произвола и получить достаточно надежные экспериментальные данные.

Получить достоверные экспериментальные данные для соотношения интенсивностей компонент тонкой структуры удалось после того, как был разработан метод, позволяющий избежать произвола при обработке экспериментальных данных. Метод основан на том, что на установке, схема которой изображена на рис. 5, одновременно фотографируется спектр рассеянного света в двух взаимно-перпендикулярных направлениях поляризации z и x (рис. 10; z -компоненты вектор электрического поля световой волны E перпендикулярен к плоскости рассеяния).

Кроме контура триплета, строится контур возбуждающей линии (линия ртутного спектра $\lambda 4358 \text{ \AA}$ (рис. 14)), по которому определяется часть интенсивности света, приходящаяся на долю сплошного фона источника. Отсюда может быть определена интенсивность сплошного фона источника света i_z для z -компоненты линии рассеянного света (рис. 12).

Из независимого опыта найдено, что коэффициент деполяризации «сплошного фона», вызванного рассеянием на флуктуациях анизотропии, равен $6/7$ и не зависит от частоты, что находится в согласии с теорией. Этот результат дает возможность, определив составляющую интенсивности анизотропного рассеяния i_x , найти долю интенсивности света, рассеянного на флуктуациях анизотропии, в z -компоненте i_z (рис. 12).

Между горизонтальным участком «хвоста» видимого контура z -компоненты и линией, соответствующей i_z , остается небольшой избыток интенсивности вследствие переналожения «хвостов» смежных компонент соседних интерференционных порядков. Поэтому можно определить интенсивность, приходящуюся на долю одного порядка, и по методу последовательных приближений¹¹⁷ выделить из общего контура все три компоненты тонкой структуры. На рис. 12 они изображены тонкими

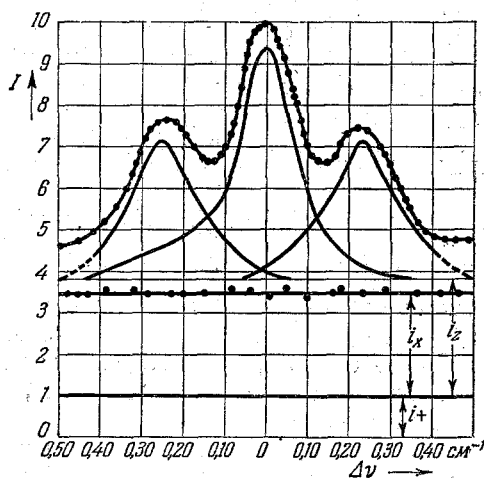


Рис. 12. Распределение интенсивности в компонентах тонкой структуры. i_+ — интенсивность сплошного фона, созданного источником возбуждения, i_z и i_x — интенсивность z - и x -компонент деполяризованного рассеянного света. — — — — — видимое распределение интенсивностей, — контур компонент триплета.

линиями. Планметрически определяется интегральная интенсивность компонент.

Измерение интегральных интенсивностей может непосредственно использоваться для определения соотношения интенсивностей в триплете. Измерение максимальных интенсивностей, вообще говоря, еще недостаточно, чтобы сопоставить теорию с опытом. Нужно знать, кроме того, ширины смещенных и несмещенных линий². Однако, если рассмотреть реальный случай, например бензола, то можно прийти к выводу, что вычисления отношения интенсивностей по интегральным и максимальным значениям мало отличаются друг от друга¹¹⁵. Действительно, если ширина возбуждающей линии $\delta\nu_b = 0,17 \text{ см}^{-1}$, а ширины компонент Мандельштама — Бриллюэна $\delta\nu_{М-Б}$ и центральной компоненты $\delta\nu_c$ соответственно $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ и $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, то различие интегральных и максимальных интенсивностей определяется множителем $\frac{\delta\nu_b + \delta\nu_{М-Б}}{\delta\nu_b + \delta\nu_c} = 1,046$, т. е. составляет всего 4,6%, что гораздо меньше фотометрических ошибок опыта.

Опыт показывает⁷, что при такой ширине возбуждающей линии результаты измерения интегральных и максимальных интенсивностей приводят к одинаковым значениям $J_c/2J_{М-Б}$. Таким образом, можно сделать вывод, важный в экспериментальном отношении, что при широкой возбуждающей линии соотношение интегральных интенсивностей практически не отличается от соотношения максимальных интенсивностей. Тот факт, что данные для максимальных и интегральных интенсивностей совпадают между собой в пределах фотометрической ошибки, ясно показывает, что собственная ширина линий триплетта гораздо меньше ширины возбуждающей линии (вместе с аппаратной функцией). Этот вывод находится в согласии с данными о ширинах линий триплетта, полученных на основании измеренной дисперсии скорости звука (см. таблицы V—VIII и X).

При расчете $\frac{J_c}{2J_{М-Б}}$ по формуле (6.3) для бензола и воды принимались во внимание наши измерения $\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_s$ (таблица IV), а для остальных жидкостей этот коэффициент определялся из формулы для суммарной интенсивности рассеянного света, найденной по методу (B) § 2. В случае бензола, сероуглерода и четыреххлористого углерода величина β_s вычислена из скорости звука, измеренного по тонкой структуре линии Релея.

Сопоставление опытных данных (таблица XVI, столбец 2) с результатами расчета по формулам (6.1) и (6.3) показывает, что (6.3) гораздо лучше согласуется с экспериментальными данными, чем (6.1). Учитывая сложность процедуры фотометрической обработки и приближенный характер соотношения (6.3), согласие с опытом нужно признать удовлетворительным.

Интересно отметить, что в спектре тонкой структуры линии релеевского рассеяния в воде отчетливо выраженной центральной компоненты нет. Если провести измерения максимальных интенсивностей, причем за интенсивность центральной компоненты принять интенсивность посередине между боковыми компонентами, то получается, что $J_c/2J_{М-Б} = 0,11$, т. е. величина, близкая к данным Ранка и сильно отличающаяся от данных Венкатесварана (таблица XV). Если же провести расшифровку контуров боковых компонент, как об этом рассказано раньше, то на долю интенсивности в промежутках между компонентами Мандельштама — Бриллюэна не остается ничего. Та интенсивность между смещенными

Таблица XVI
Соотношение интенсивностей компонент тонкой структуры

Жидкость	$\frac{J_c}{2J_M - B}$		
	измерено	вычислено	
		по формуле (6.1)	по формуле (6.3)
Бензол	0,98	0,46	0,62—0,70 *)
Ацетон	0,59	0,40	0,57
Сероуглерод	0,93	0,56	0,98
Четыреххлористый углерод	1,10	0,46	0,84
Вода	~0	0,0068	0,0117

*) Различие величин отношения для бензола объясняется разбросом значений $\left(\frac{1}{b} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p$.

компонентами, которая была обнаружена при измерении максимальных интенсивностей, в пределах точности целиком обязана переналожению «хвостов» линий Мандельштама — Бриллюэна.

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить об удовлетворительном согласии между теорией и опытом.

Заслуживает упоминания, что сравнительно недавно Ж. Вокулер⁵² из расхождения своих точных данных для абсолютной интенсивности рассеянного света в бензоле и эфире с формулой (2.6), с одной стороны, и данных Венкатесварана¹¹⁰, не согласующихся с неточной формулой (6.1), с другой стороны, делает вывод, что теория релеевского рассеяния недооценивает интенсивность центральной компоненты. В этом пункте Вокулер считает теорию релеевского рассеяния несовершенной и предлагает ее улучшить. Рокар⁵³ принимает это предложение и делает попытку найти дополнительный источник рассеяния света, учитывая корреляцию флуктуаций между соседними объемами, включающими в себя одну-две молекулы. В § 2 было, однако, показано, что противоречие теории и опыта вызвано не несовершенством феноменологической теории рассеяния света, а неправильной оценкой значений входящих в формулу (1.29) параметров.

Совершенно так же обстоит дело с проверкой соотношения интенсивностей в компонентах тонкой структуры. Уточнение теоретических соотношений и новые измерения показывают, что наши теоретические представления находятся в удовлетворительном согласии с опытом.

Следует указать на специальный случай, где непосредственные измерения соотношения интенсивностей в компонентах тонкой структуры заведомо разойдутся с данными формулы (6.3). Мы имеем в виду такие жидкости, как триацетин, в котором обнаруживается весьма узкое, сильно деполаризованное крыло. К таким же жидкостям относятся уксусная кислота, бензофенол, салол и некоторые другие жидкости.

При выводе соотношения (6.3) не принимались в расчет флуктуации анизотропии и поэтому (6.3) не может претендовать на описание явления в целом.

§ 7. ШИРИНА КОМПОНЕНТ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНИИ РАССЕЯННОГО СВЕТА

Компоненты Мандельштама—Бриллюэна в жидкости обладают конечной шириной вследствие заметного затухания акустической тепловой волны, модулирующей монохроматическую световую волну.

Если представить себе, что рассеивающий объем жидкости может быть освещен монохроматическим светом частоты ω , а направление наблюдения выбирается так, что свет модулируется тепловой упругой волной с частотой Ω и временным коэффициентом затухания δ , то результат модуляции может быть представлен следующим простым соотношением:

$$E(t) = A_0 E_0 e^{-\delta t} [\cos(\omega - \Omega)t + \cos(\omega + \Omega)t].$$

Для нахождения распределения интенсивности в компоненте Мандельштама—Бриллюэна с частотой $\omega \pm \Omega$ выберем:

$$E'(t) = A_0 E_0 e^{-\delta t} \cos \omega' t,$$

где $\omega' = \omega - \Omega$ или $\omega' = \omega + \Omega$.

Разложение $E'(t)$ в интеграл Фурье по монохроматическим волнам дает:

$$E'(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega,$$

откуда искомые коэффициенты Фурье

$$E(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E'(t) e^{-i\omega t} dt; \quad (7.1)$$

интегрируя (7.1), получим для интенсивности

$$(E(\omega))^2 = \frac{A_0 E_0}{16\pi^2} \left[\frac{1}{(\omega' - \omega)^2 + \delta^2} + \frac{1}{(\omega' + \omega)^2 + \delta^2} \right]. \quad (7.2)$$

Второе слагаемое в (7.2) можно опустить, принимая во внимание, что оно порядка $\sim \frac{1}{\omega'^2}$. Тогда для распределения интенсивности по частотам в компонентах Мандельштама—Бриллюэна получим выражение

$$J(\omega) = \frac{J_0}{(\omega' - \omega)^2 + \delta^2}. \quad (7.3)$$

Здесь $J_0 = \frac{H_0 E_0}{16\pi^2}$. Из соотношения (7.3) следует, что распределение интенсивности в смещенной компоненте будет иметь дисперсионный характер с полной полушириной $\Delta\omega = \delta$. Учитывая, что $\delta = \alpha v$, где α — коэффициент поглощения звука (в см^{-1}), а v — скорость звука, видим, что полуширина смещенной компоненты, выраженная в обратных сантиметрах, запишется следующим образом:

$$\delta_{\text{УМ}} - \text{Б} = \frac{\alpha v}{\pi c} \quad (7.4)$$

(c — скорость света).

Контур центральной компоненты релеевского триплета, так же как и контур смещенных компонент вблизи центра каждой линии, имеет дисперсионный характер⁶⁷. Полуширина центральной компоненты определяется коэффициентом температуропроводности χ и равна

$$\delta\nu_c = \left| \frac{2\pi}{\Lambda} \right|^2 \frac{\chi}{\pi c} \text{ см}^{-1}. \quad (7.5)$$

Здесь Λ — длина волны гиперзвука и $\chi = \frac{\kappa}{c\rho^2}$, где κ — коэффициент теплопроводности.

Исследование распределения интенсивности в возбуждающей линии показало¹¹⁶, что контур возбуждающей линии очень близок к дисперсионному. Из общей связи видимого контура исследуемой линии $I(\omega)$ и контура линии возбуждения, включающего аппаратную функцию $i(\omega)$

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) i(\omega - x) dx, \quad (7.6)$$

следует, что и данный контур исследуемой линии $I(\omega)$ будет также дисперсионный. Поэтому, если видимую ширину одной из линий релеевского триплета обозначить через $\delta\nu'$, а полуширину возбуждающей линии через $\delta\nu_b$, тогда искомая истинная полуширина $\delta\nu$ будет определяться выражением

$$\delta\nu = \delta\nu' - \delta\nu_b. \quad (7.7)$$

Заметим, что $\delta\nu'_b$ в свою очередь складывается из истинной полуширины возбуждающей линии и аппаратной полуширины¹¹⁸, причем связь между видимым контуром возбуждающей линии и ее истинной полушириной $\delta\nu$ определяется соотношением вида (7.7). Принимая в расчет, что вблизи максимума «аппаратный контур» имеет дисперсионный характер¹¹⁸, получим:

$$\delta\nu'_b = \delta\nu_b + \delta\nu_a. \quad (7.8)$$

Таким образом, все входящие в выражение (7.7) величины известны и, казалось бы, без труда может быть определена полуширина любой линии триплета. Практически при попытке определения ширины компонент возникает весьма существенная трудность, которая пока не преодолена. Трудность эта заключается в том, что истинные ширины линий триплета очень малы $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$ и даже меньше. Между тем полуширина возбуждающей линии вместе с аппаратной полушириной составляет $\sim 0,15 - 0,18 \text{ см}^{-1}$. Поэтому видимая ширина компонент релеевского триплета практически не отличается от видимой ширины возбуждающей линии. Сложная процедура расшифровки контура каждой составляющей релеевского триплета увеличивает ошибку, и, таким образом, истинная полуширина компонент триплета находится в пределах ошибки опыта. Уменьшение полуширины возбуждающей линии в два-три раза в рассматриваемом случае заметно не улучшит результата. Нужно более радикальное уменьшение полуширины возбуждающей линии. По-видимому, выход можно искать в применении источника света, работающего на изотопе ртути или цинка, где полуширина возбуждающей линии может быть сделана весьма малой. Расчет полуширины компонент Мандельштама — Бриллюэна все же может быть сделан для жидкостей, у которых наблюдается дисперсия скорости звука. В остальных случаях пока возможна лишь грубая оценка.

Действительно, в таблице XIII (§ 4) приведены результаты расчета коэффициента поглощения α гиперзвуковых волн на частоте $\sim 10^{10}$ гц. Используя эти данные, можно по формуле (7.4) определить полуширины смещенных компонент релеевского триплета. Формула (7.5) дает возможность подсчитать полуширину центральной компоненты. Для этого расчета использованы литературные данные для коэффициента теплопроводности.

Вычисленные величины ширин компонент Мандельштама—Брюллюна (столбец 6 таблицы XVII) показывают, что практически для всех

Таблица XVII

Полуширина компонент Мандельштама—Брюллюна

Вещество	$\tau \cdot 10^{10}$ сек.	$\alpha_T \cdot 10^{-3}$ см ⁻¹	$\alpha_T' \cdot 10^{-3}$ см ⁻¹	$\alpha \cdot 10^{-3}$ см ⁻¹	$10^3 \delta\nu_{M-B}$ см ⁻¹
Бензол	2,44	3,65	4,4	8,05	8,5
Сероуглерод . . .	21,3	0,377	2,26	2,64	8,58
Четыреххлористый углерод . .	0,78	19,6	6,4	26	28,7
Уксусная кислота	397	0,006	11,3	11,306	13,7

жидкостей величина $\delta\nu_{M-B}$ лежит за пределами возможности экспериментального определения этой величины, что качественно подтверждено опытом.

К сожалению, оценить ширину центральной компоненты таким же путем пока нельзя. Учитывая ранее высказанные соображения о медленности процессов, приводящих к появлению центральной компоненты, подкрепленные опытными данными, можно надеяться, что использование термодинамических величин для расчета ширины по формуле (7.5) дает близкие к действительности результаты.

Результаты такого вычисления для нескольких жидкостей помещены в таблице XVIII.

Таблица XVIII

Ширина центральной компоненты тонкой структуры

Вещество	ρ , г/см ³	$\frac{\chi \cdot 10^6}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}$, кал	C_p , $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$	$\frac{\chi \cdot 10^4}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}}$	$\Lambda \cdot 10^5$ см	$\delta\nu_c \cdot 10^4$ см ⁻¹
Бензол	0,879	33,3	0,417	9,1	2,02	6,5
Сероуглерод . . .	1,262	38,5	0,24	12,6	1,9	3,1
Четыреххлористый углерод . . .	1,598	28	0,202	8,8	1,98	6,3
Уксусная кислота	1,049	43	0,483	8,5	2,26	3,75
Ацетон	0,792	42,3	0,514	10,5	2,27	4,26
Толуол	0,866	34,5	0,400	9,7	2,03	4,26

По абсолютной величине ширина центральной компоненты приблизительно на порядок меньше, чем ширина смещенных компонент.

Связь между отношением интегральных интенсивностей и отношением интенсивностей в максимумах компонент тонкой структуры выражается следующим образом ²:

$$\frac{J_c}{2J_{M-B}} = \left(\frac{J_c}{2J_{M-B}} \right)_{\text{макс}} \cdot \frac{\delta\nu_c}{\delta\nu_{M-B}}. \quad (7.9)$$

На основании данных таблиц XVI—XVIII и соотношения (7.9) можно легко получить, что для бензола, например, истинное отношение $\left(\frac{J_c}{2J_{M-B}}\right)_{\text{макс}} = 15,5$, между тем как при ширине возбуждающей линии в $0,17 \text{ см}^{-1}$ измеренное экспериментально

$$\frac{J_c}{2J_{M-B}} = 0,97.$$

Выявленное искажение не имеет практически никакого значения для определения соотношения интенсивностей компонент тонкой структуры, но делает практически невозможным экспериментальное определение полуширины компонент релеевского триплета. С этой точки зрения становится понятным результат работы Х. Е. Стерина⁹⁹, пытавшегося обнаружить уширение компонент Мандельштама — Бриллюэна при добавлении к бензолу небольших количеств толуола.

В опытах П. А. Бажулина⁹⁵ наблюдалось сильное падение коэффициента поглощения звука α при добавлении к бензолу толуола. М. А. Леонтович¹¹⁹ этот эффект объясняет уменьшением времени релаксации τ .

Понижение τ в гиперзвуковой области действует таким образом, что увеличивает α и, следовательно, должно привести к уширению смещенных компонент.

В смеси бензол — толуол при концентрации последнего, равной 20% (максимальное содержание толуола в смеси, исследованной в⁹⁹), наблюдалось⁹⁵ уменьшение коэффициента поглощения α в три раза. Согласно сказанному выше во столько же раз следует ожидать изменения ширины компонент Мандельштама — Бриллюэна.

Истинная полуширина этих компонент в бензоле (см. табл. XVII) равна $0,008 \text{ см}^{-1}$; следовательно, ожидаемая ширина компонент в 20%-ной смеси бензол — толуол должна составить $0,024 \text{ см}^{-1}$. С другой стороны, ширина возбуждающей линии была около $0,17 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, видимая ширина линий в чистом бензоле составит $0,178 \text{ см}^{-1}$, а в смеси она должна стать равной $0,194 \text{ см}^{-1}$. Отсюда видно, что эффект влияния примеси на видимую ширину компонент Мандельштама — Бриллюэна составляет 8—10%. Такое малое изменение ширины очень трудно обнаружить, вероятно, именно этой трудностью объясняется результат работы⁹⁹.

В настоящем обзоре подведен некоторый итог исследования суммарного релеевского рассеяния и тонкой структуры спектральной линии рассеянного света. Обширный круг вопросов, относящийся к изучению деполаризованного рассеянного света (крыло линии Релея) по рассеянию света в вязких жидкостях и стеклах, как было упомянуто, здесь не обсуждался и заслуживает отдельного обсуждения.

Интенсивное исследование, особенно в последнее время, рассмотренных в обзоре вопросов привело к разъяснению целого ряда проблем.

С другой стороны, возникли новые важные в теоретическом и практическом отношении вопросы, которые еще ждут своего решения.

В результате тщательного изучения тонкой структуры линии релеевского рассеяния была обнаружена в ряде маловязких жидкостей большая дисперсия скорости звука, недоступная пока для обнаружения другими методами, это же исследование поставило вопрос о замене термодинамической теории рассеяния света новой теорией, свободной от термодинамических ограничений, предусматривающей дисперсию параметров, определяющих интенсивность рассеянного света (сжимаемость и др.).

В последнее время возникла чисто экспериментальная проблема, состоящая в том, что фотографические и фотоэлектрические методы измерения коэффициента рассеяния дают количественные результаты, очень

сильно отличающиеся друг от друга. В чем причина таких рассуждений, все еще остается не выясненным.

Между тем решение этого вопроса важно не только в научном, но и в практическом отношении, поскольку для метода определения масс макромолекул по рассеянию света в растворах полимеров необходим эталон, для которого должен быть точно определен коэффициент рассеяния света.

Дальнейшее развитие рассмотренной здесь области молекулярной оптики, несомненно, окажется существенным не только для проблемы рассеяния света в жидкостях, но и для физики полимеров и молекулярной акустики.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Леонтович, Статистическая физика, М. — Л., ОГИЗ, 1944.
2. В. Л. Гинзбург, Изв. АН СССР, серия физич. 9, 174 (1945).
3. Г. Плачек, Релеевское рассеяние и Раман-эффект. ГНТИ Украины, 1935.
4. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ, 1951.
5. А. Эйнштейн, Ann. d. Phys., 33, 1275 (1910).
6. И. Л. Фабелинский, Изв. АН СССР, серия физич. 17, 538 (1953).
7. И. Л. Фабелинский, Труды ФИАН 9 (1957).
8. М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, ГИТТЛ, 1950.
9. Sunanda Bai, Proc. Indian Acad. Sci. 15, 338 (1942).
10. Л. М. Левин, Изв. АН СССР, серия физич. 4, 111 (1940).
11. C. V. Raman and K. S. Venkataraman, Proc. Roy. Soc. (A), 171, 137 (1939).
12. И. Л. Фабелинский и О. А. Шустин, ДАН СССР 92, 285 (1953).
13. В. А. Молчанов и И. Л. Фабелинский, ДАН СССР. 105, 248 (1955).
14. P. Debye, Ann. d. Phys. 39, 789 (1912).
15. Л. И. Мандельштам, ЖРФХО 58, 381 (1926).
16. L. Brillouin, Ann. de Phys. 17, 88 (1922).
17. Г. С. Ландсберг, УФН 36, 284 (1948).
18. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
19. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошной среды, Гостехиздат, 1953.
20. R. Gans, N. d. Exp. Phys. 19 (1923).
21. Ramathan, Indian Journ. Phys. 1, 413 (1927).
22. S. V. Raman and Krishnan, Phil. Mag. 5, 498 (1928).
23. М. А. Леонтович, Journ. of Phys. 4, 499 (1941).
24. М. А. Леонтович, Изв. АН СССР, серия физич. 5, 148 (1941).
25. А. И. Ансельм, ЖЭТФ 17, 489 (1947).
26. B. Trumpp, Zeits. Phys. 88, 226 (1924).
27. A. Russet, Ann. de Phys. 5, 1 (1936).
28. И. Л. Фабелинский, Изв. АН СССР, серия физич. 9, 186 (1945).
29. T. Cabannes, La diffusion moléculaire de la Lumière, Paris, 1929.
30. W. H. Martin et S. Lerman, Journ. Phys. Chem. 26, 75 (1922).
31. T. Cabannes et P. Daure, C. R. 184, 520 (1927).
32. C. V. Raman and S. Rao, Phil. Mag. 45, 625 (1929).
33. Peyrot, Ann. de Phys. 9, 335 (1938).
34. P. Debye, Journ. Appl. Phys. 15, 468 (1944).
35. Sunanda Bai, Proc. Indian Acad. Sci. 15, 357 (1942).
36. G. Vauculeur, Ann. de Phys. 6, 213 (1951).
37. C. I. Carr and B. H. Zimm, Journ. Chem. Phys. 18, 1616 (1950).
38. B. A. Brice, M. Halwer and R. Speiser, J. Opt. Soc. Am. 40, 768 (1950).
39. P. Doty and R. F. Steiner, J. Chem. Phys. 18, 1211 (1950).
40. R. F. Stamm and P. A. Button, J. Chem. Phys. 21, 1304 (1953); 23, 2456 (1955).
41. M. Holwer, G. G. Natting a. B. H. Brice, J. Chem. Phys. 21, 1425 (1953).
42. S. H. Maron and R. L. H. Lou, J. Polymer Sci. 24, 273 (1954).
43. J. Kraut and W. B. Dandliker, J. Chem. Phys. 23, 1554 (1955).
44. A. Rousset et R. Lochet, J. Polymer Sci. 10, 319 (1953).
45. B. H. Zimm, J. Polymer Sci. 10, 351 (1953).
46. A. Rousset et R. Lochet, J. Chim. Phys. 51, 13 (1954).

47. S. Guinand et T. Tonnelat, *J. Chim. Phys.* **51**, 539 (1954).
48. Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский, *ДАН СССР* **83**, 203 (1952).
49. А. Г. Лоренц, *Теория электронов*, ОНТИ, 1935.
50. М. В. Волькенштейн, *Молекулярная оптика*, Гостехиздат, 1951.
51. M. J. Roscard, *Ann. de Phys.* **10**, 154 (1928).
52. G. Vauculeur, *C. R.* **229**, 35 (1949).
53. M. J. Roscard, *C. R.* **229**, 1137 (1949).
54. Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский, *Изв. АН СССР, серия физич.* **14**, 542 (1950).
55. Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский, *ДАН СССР* **71**, 787 (1951).
56. Г. П. Мотулевич, И. Л. Фабелинский и Л. Н. Штейнгауз, *ДАН СССР* **70**, 29 (1950).
57. Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский, *ДАН СССР* **73**, 203 (1952).
58. Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский, *ДАН СССР* **106**, 337 (1956).
59. F. E. Borgnis, *JASA* **25**, 546 (1953).
60. M. Harraud, *Ann. de Phys.* **8**, 646 (1953).
61. Trar and Hermans, *Rec. Trav. Chim. Pays—Bas* **73**, 168 (1954).
62. R. R. Drisbach, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2269 (1948); **41**, 2875 (1949); W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **61**, 287 (1892).
63. J. Timmermans and F. I. Martin, *J. Chim. Phys.* **23**, 747 (1926).
64. J. Timmermans and F. I. Martin, *J. Chim. Phys.* **25**, 411 (1928).
65. M. J. Timmermans and Hennaut-Roland, *J. Chim. Phys.* **27**, 401 (1930).
66. М. А. Леонтович и Л. И. Мандельштам, *ДАН СССР* **12**, 111 (1936).
67. М. А. Леонтович, *Zeits. Phys.* **72**, 247 (1931).
68. И. Л. Фабелинский, *Изв. АН СССР, серия физич.* **9**, 186 (1945).
69. Е. Ф. Гросс, *Изв. АН СССР, серия физич.* **5**, 19 (1941).
70. Г. С. Ландсберг, *Юбилейный сборник*. Изд-во АН СССР, 1947.
71. Е. Ф. Гросс, *Nature* **126**, 201, 400, 603 (1930); **129**, 722 (1932).
72. Е. Ф. Гросс, *Zeits. Phys.* **63**, 685 (1930).
73. Л. Д. Ландау и Г. Плачек, *Sov. Phys.* **5**, 172 (1934).
74. Г. С. Ландсберг, М. А. Леонтович и Л. И. Мандельштам, *Zs. f. Phys.* **60**, 334 (1930).
75. Г. С. Ландсберг, *УФН* **36**, 284 (1948).
76. В. Л. Гинзбург, *ДАН СССР* **42**, 171 (1944).
77. В. Л. Гинзбург, *ЖЭТФ* **13**, 243 (1943).
78. В. В. Владимирский, *ЖЭТФ* **9**, 1226 (1939).
79. В. В. Владимирский, *ДАН СССР* **31**, 866 (1941).
80. В. В. Владимирский, *ДАН СССР* **38**, 229 (1943).
81. Г. П. Мотулевич, *Изв. АН СССР, серия физич.* **11**, 390 (1947).
82. Л. Бергман, *Ультразвук*, М., ИЛ, 1956.
83. F. Matossi, *Phys. Zs.* **40**, 294 (1939).
84. Б. Г. Шпаковский, *ДАН СССР* **18**, 173, 177 (1938).
85. J. Lamb, J. H. Andeaе and R. Bird, *Nature* **162**, 993 (1948).
86. J. Lamb and D. H. A. Nuddart, *Trans. Farad. Soc.* **46**, 540 (1950).
87. Quang-Te-Tchao, *C. R.* **222**, 1165 (1946).
88. A. Schallamach, *Proc. Phys. Soc. (B)* **62**, 70 (1949).
89. В. Л. Гинзбург, *ДАН СССР* **36**, 9 (1942).
90. G. R. Ringo, J. W. Fitzgerald and B. G. Hurdle, *Phys. Rev.* **72**, 87 (1947).
91. R. Rao, *Nature* **139**, 885 (1937); *Proc. Indian Acad. Sci. (A)* **8**, 163 (1938).
92. R. Rao and S. Ramaya, *Phys. Rev.* **60**, 615 (1941).
93. C. S. Venkateswaran, *Proc. Indian Acad. Sci.* **15**, 371 (1942).
94. М. А. Леонтович и Л. И. Мандельштам, *ЖЭТФ* **7**, 438 (1937).
95. П. А. Вазулин, *Труды ФИАН* **5**, 261 (1950).
96. R. A. Rapuano, *Phys. Rev.* **72**, 78 (1947).
97. J. Lamb and J. Andreae, *Nature* **167**, 898 (1951).
98. D. H. Rank, J. S. McCortney and Szasz, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 284 (1948).
99. Х. Е. Стерин, *ДАН СССР* **62**, 219 (1948).
100. И. Л. Фабелинский, *Оптика и спектроскопия* **2**, 510 (1957).
101. C. S. Venkateswaran, *Proc. Indian Acad. Sci.* **15**, 362 (1942).
102. В. А. Зверев, *ДАН СССР* **91**, 791 (1953).
103. K. F. Herzfeld, *JASA* **13**, 33 (1941).
104. H. O. Kneser, *Ann. d. Phys.* **11**, 761 (1931).
105. K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.* **20**, 288 (1952).
106. T. Kishimoto and Otohiko Nomoto, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 620 (1954).
107. K. Birus, *Phys. Zs.* **35**, 756 (1939).
108. C. V. Raman and R. Rao, *Nature* **141**, 242 (1938).

109. Е. Ф. Гросс и А. А. Сыромятников, Изв. АН СССР, серия физич. 5, 362 (1942).
 110. C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. 15, 362 (1942).
 111. S. Bai, Proc. Indian Acad. Sci. 15, 349 (1942).
 112. C. S. Venkateswaran, Current Sci. 20, 14 (1951).
 113. C. V. Raman and C. S. Venkateswaran, Nature 142, 791 (1938).
 114. A. E. Douglas and D. H. Rank, J. Opt. Soc. Am. 38, 281 (1948).
 115. Е. Ф. Гросс, ЖЭТФ 16, 129 (1946).
 116. И. Л. Фабелинский, ДАН СССР 106, 822 (1956).
 117. С. Э. Фриш, Техника, спектроскопии, ЛГУ.
 118. С. Толанский, Спектроскопия высокой разрешающей силы, М., ИЛ.
 119. М. А. Леонтович, Изв. АН СССР, серия физич. 1, 633 (1936).
 120. R. H. Blaker, R. M. Badger and T. S. Hilman, T. Phys. Coll. Chem. 53, 794 (1949).
 121. A. Oth, T. Otha, V. Desreux, J. Polym. Sci. 10, 551 (1953).
 122. G. Oster, Analyt. Chem. 25, 1165 (1953).
-