

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**РАССЕЯНИЕ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ *)***В. Л. Гинзбург*

Изучение рассеяния света находилось, как известно, в центре внимания Г. С. Ландсберга. Его работы посвящены исследованию рассеяния света и в газах, и в жидкостях, и в твердых телах. Но наиболее важные результаты были получены для кристаллов и, конкретно, кристаллического кварца. Так, в 1927 г. Г. С. Ландсберг впервые отделил молекулярное рассеяние света в твердом теле от рассеяния на посторонних неоднородностях путем измерений интенсивности рассеяния в кварце при различных температурах. В 1928 г. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам, используя кристаллы кварца, открыли комбинационное рассеяние света. На кварце же ими были получены первые результаты, касающиеся тонкой структуры линии рэлеевского рассеяния света (подробнее см. доклад И. Л. Фабелинского на стр. 649). Наконец, в 1929 г. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам в небольшой заметке¹ сообщили об изменении интенсивности и формы линий комбинационного рассеяния в кварце при нагревании его выше точки $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения.

Это фазовое превращение происходит при температуре 846° К, причем «низкотемпературный», ромбоэдрический α -кварц переходит в гексагональную «высокотемпературную» фазу, называемую β -кварцем. В спектре комбинационного рассеяния α -кварца среди прочих имеются линии (сателлиты) с частотами $\tilde{\nu}_i = \frac{\Omega_i}{2\pi c}$, равными 207 и 466 см^{-1} ; именно эти линии и изучались при температурах, достигающих 900° К. При этом оказалось, что линия $\tilde{\nu}_i = 466 \text{ см}^{-1}$ с ростом температуры становится несколько более диффузной и широкой, но остается еще ясно выраженной и в β -кварце. Наоборот, линия $\tilde{\nu}_i = 207 \text{ см}^{-1}$ с повышением температуры сильно размывается, и при 800° К на местах, где при комнатной температуре находились совершенно четкие сателлиты (красный и фиолетовый), можно обнаружить лишь максимумы интенсивности. При 900° К, т. е. в β -кварце, не остается и следа линии 207 см^{-1} .

В цитированной работе Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама¹ был, по существу, поставлен вопрос об изучении особенностей в рассеянии света при фазовых переходах в твердом теле. Однако эта проблема в течение долгих лет не привлекала к себе внимания или, во всяком случае, не была решена. Можно думать, что такое положение объясняется двумя причинами. Во-первых, единственным доступным объектом исследования долгое время оставался кристаллический кварц, в котором переход происходит при весьма высокой температуре. Поэтому эксперимен-

*) Доклад на заседании Ученого совета ФИАН СССР 12 февраля 1962 г., посвященном памяти Г. С. Ландсберга.

тальные исследования были сильно затруднены. Во-вторых, насколько известно автору настоящего доклада, вплоть до его работы 1955 г.² не было обращено внимания на возможность наблюдения при некоторых фазовых переходах в твердом теле интересного явления критической опалесценции. Именно такая опалесценция должна иметь место вблизи критической точки Кюри, в которой на p, T -диаграмме линия фазовых

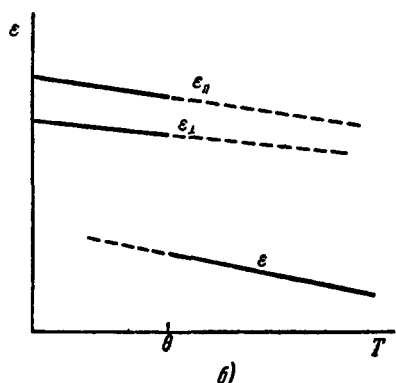
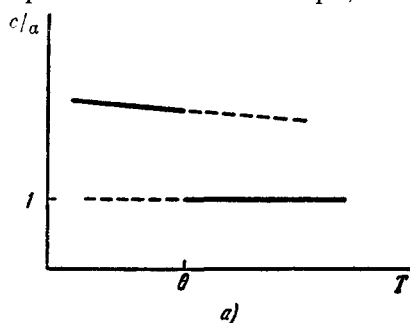


Рис. 1. Переход I рода.

переходов II рода переходит в линию переходов I рода³.

Довольно странно, что это обстоятельство не привлекло внимания значительно раньше. Действительно, существование критической точки Кюри для переходов в твердых телах известно сравнительно давно. Указывалось также на появление дополнительного рассеяния рентгеновских лучей вблизи точки фазового перехода II рода⁴. Еще раньше было известно появление опалесценции вблизи других критических точек — критической точки в системе жидкость — пар⁵ и критической точки для смешения двух жидкостей^{6,7}. Вместе с тем нужно отметить, что экспериментальное исследование⁸ рассеяния света вблизи точки $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения в кварце было начато не под влиянием работы², а из независимых соображений.

Сравнение экспериментальных данных⁸ с результатами расчетов^{2,9} свидетельствует о хорошем согласии теории с опытом и не оставляет сомнений в том, что вблизи точки $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода в кварце наблюдается именно некоторая критическая опалесценция. Аналогичное явление

должно наблюдаться и в других случаях, в частности для некоторых сегнетоэлектрических переходов^{2,10}.

В перечисленных работах^{2,8-10} внимание было обращено лишь на обсуждение вопроса об интенсивности, а также о поляризации рассеянного света. То же относится и к обзору¹¹. Между тем представляет также интерес выяснение спектрального состава света, рассеянного вблизи точек фазового перехода¹². Более того, именно эта проблема оказывается тесно связанной с комбинационным рассеянием света в кристаллах и, в частности, с уже цитированной работой Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама¹. Поэтому ниже нам хотелось бы особое внимание уделить именно вопросу о спектральном составе рассеянного света. Представляется, однако, целесообразным остановиться здесь и на других моментах с тем, чтобы характер рассеяния света при фазовых переходах в твердом теле был освещен в достаточно широком плане, хотя и без углубления в некоторые подробности и детали вычислений.

1. При «обычном» фазовом переходе I рода, переходе, далеко от критической точки Кюри, кристалл резко изменяется, например превращается из кубического в тетрагональный. При этом длина ячейки вдоль оси 4-го порядка с уже в самой точке перехода существенно отличается от длины ячейки в кубической фазе α (рис. 1, а). В точке равновесного перехода I рода (при $T = \theta$) термодинамические потенциалы обеих фаз равны, но в некоторой области температур вблизи θ обе фазы могут суще-

ствовать как метастабильные (соответствующие состояния, отвечающие перегреву или переохлаждению, указаны на рис. 1 пунктиром). Показатели преломления (точнее, их квадраты $n^2 = \epsilon$) в области перехода кубического кристалла в тетрагональный ведут себя, например, так, как показано на рис. 1, б (все рисунки, за исключением рис. 7 и 9,

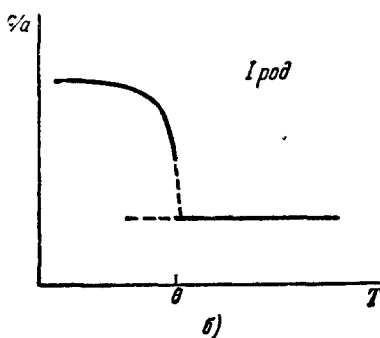
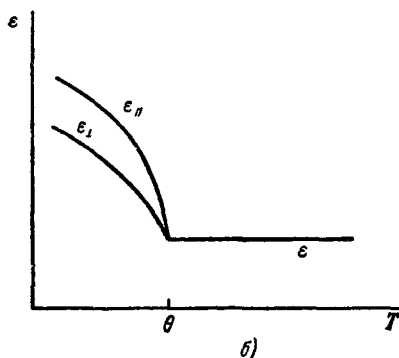
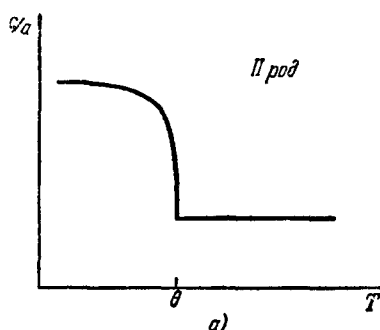
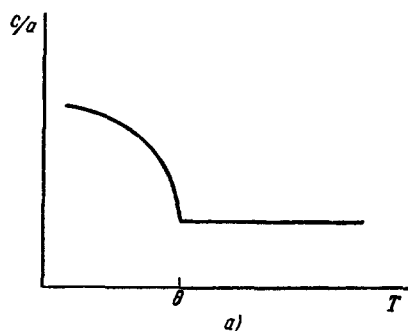


Рис. 2. Переход II рода, далекий от критической точки Кюри.

Рис. 3. Переходы, близкие к критической точке Кюри.

являются схематическими). При переходе I рода выделяется (или поглощается) скрытая теплота перехода, а также меняется удельный объем кристалла. По последней причине кристалл при переходе, как правило, должен растрескиваться. Даже если отвлечься от этого обстоятельства, препятствующего изучению одного монокристаллического образца по обе стороны от точки перехода, изучение рассеяния света при «обычном» переходе I рода не представляет особого интереса. Действительно, в обоих фазах рассеяние будет различным, но примерно таким же, как в этих же фазах на некотором расстоянии от точки перехода. Поэтому нет никаких оснований стремиться подойти как можно ближе к точке перехода, если, конечно, не интересоваться, например, кинетикой фазового превращения и т. п.

Иная картина имеет место в случае переходов II рода и переходов I рода, близких к критической точке Кюри. В качественном отношении характер таких переходов ясен из рис. 2 и 3. На рис. 4 для напоминания приведена также линия фазовых переходов на p, T -диаграмме, причем критической точке Кюри отвечают значения p_k, θ_k . Физически довольно очевидно, что переход I рода, достаточно близкий к критической точке Кюри (это значит, что для такого перехода значения p, θ близки к p_k, θ_k), будет мало чем отличаться от перехода II рода, также близкого к критической точке (точнее, соответствующие отличия стираются, если

несколько отойти от самой точки перехода). Поэтому ниже мы будем для простоты говорить только о фазовых переходах II рода, разделяя их на «обычные» переходы, далекие от критической точки, и переходы, близкие к этой точке.

Проблема фазовых переходов II рода, происходящих преимущественно в твердых телах, еще не может считаться решенной, даже если

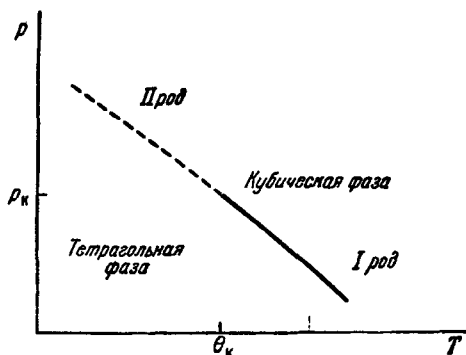


Рис. 4. Положение критической точки Кюри ($p = p_K$, $T = T_K$).

иметь в виду только принципиальную сторону дела. Несомненно, что после того, как в 1957 г. была окончательно выяснена природа сверхпроводимости, развитие теории фазовых переходов II рода является основной нерешенной задачей физики макроскопических тел. Эта задача состоит, в первую очередь, в установлении зависимости термодинамического потенциала системы (например, кристалла) от различных переменных — температуры, давления, степени упорядоченности и т. п. Например, в случае упомянутого выше перехода II рода, при котором кубический кристалл переходит в тетрагональный, нужно определить вблизи точки перехода зависимость параметра $\eta = c/a - 1$ от температуры.

Утверждение, что зависимость $\eta(T)$ остается неизвестной, может вызвать некоторое удивление, поскольку имеется немало экспериментальных исследований фазовых переходов и, кроме того, существует некоторая теория, на которую мы и ссылались³. Эта теория, однако, имеет ограниченную область применимости и может рассматриваться лишь в качестве известного приближения. Дело в том, что в существующей теории переходов II рода считается, что термодинамический потенциал вблизи точки перехода не имеет особенностей и поэтому разлагается в ряд по параметру η :

$$\Phi(p, T, \eta) = F + \alpha\eta^2 + \frac{\beta}{2}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^6 + \delta(\text{grad } \eta)^2. \quad (1)$$

Здесь F , α , β , γ и δ могут зависеть от p и T , а роль η играет величина $c/a - 1$, спонтанная поляризация (в случае сегнетоэлектрического перехода) или другая величина, характеризующая отличие одной из фаз кристалла («упорядоченной фазы») от другой фазы («неупорядоченной фазы»); вообще говоря, параметров η_i бывает несколько, но в (1) мы ограничиваемся случаем одного параметра, тем более, что для $\alpha \gtrless \beta$ -перехода в кварце именно это и имеет место.

Переходу II рода отвечает ситуация, когда коэффициент α в (1) обращается в нуль при некоторой температуре θ , причем $\alpha > 0$ при $T > \theta$, и в небольшой области температур можно положить

$$\alpha(T) = \alpha'_0(T - \theta), \quad \alpha'_0 = \text{const} > 0. \quad (2)$$

Потенциал (1) есть термодинамический потенциал неравновесного состояния, которому отвечает данное значение η (сейчас речь идет о пространственно однородной задаче, когда последний член в (1) равен нулю). В равновесии $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0$, $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0$ и, следовательно, в равновесии $\eta = \eta_0$, причем

$$T > \theta: \quad \eta_0 = 0, \quad T < \theta: \quad \eta_0^2 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma}}{\gamma}. \quad (3)$$

Вдали от критической точки Кюри коэффициент β в области перехода можно считать постоянным и равным β_0 , кроме того, в области перехода $\gamma \approx \gamma_0$. Другими словами, для «обычного» перехода II рода малым является лишь коэффициент α , и вблизи точки перехода (см. (2) и (3))

$$T < \theta: \quad \eta_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta_0} = \frac{\alpha'_0(\theta - T)}{\beta_0}. \quad (4)$$

В критической точке Кюри $\beta_0 = \beta_{0K} = 0$, а вблизи этой точки коэффициент β_0 мал; для переходов II рода при этом $\beta_0 > 0$ (кроме того, $\gamma_0 > 0$).

Итак, разложение (1) приводит к вполне определенной температурной зависимости η_0 от T , причем для «обычного» перехода II рода просто $\eta_0^2 \propto (\theta - T)$ и имеет место конечный скачок теплоемкости³. Кроме того, выше точки перехода (при $T > \theta$) параметр $\eta_0 = 0$ и связанная с переходом дополнительная теплоемкость отсутствует. Между тем из измерений известно, что для ряда переходов II рода (например, отвечающих упорядочению переходов в сплавах, для λ -точки в жидком гелии и др.) аномалия теплоемкости наблюдается и при $T > \theta$, а скачок теплоемкости больше теоретического и, видимо, бесконечен¹³.

Несоответствие теории, основанной на разложении (1), с данными опыта указывает на недопустимость разложения потенциала Φ в ряд по η вблизи точки перехода, т. е. свидетельствует о том, что точка перехода является особой точкой термодинамического потенциала. На то же указывает неограниченный рост флуктуаций параметра η при приближении к точке перехода, что следует из самого же выражения (1). Действительно, флуктуации любой термодинамической величины (в частности, параметра η) определяются значением второй производной потенциала Φ по этой величине. Конкретно, для флуктуаций $\Delta\eta = \eta - \eta_0$ имеем^{3, 9}

$$\overline{(\Delta\eta)^2} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0} \Delta V}, \quad (5)$$

где черта сверху указывает на статистическое усреднение, k — постоянная Больцмана и ΔV — элемент объема, для которого определяется значение $\overline{(\Delta\eta)^2}$. Согласно (1) и (3)

$$\left. \begin{aligned} T > \theta: \quad & \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0} = 2\alpha, \\ T < \theta: \quad & \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0} = -4(2\alpha + \beta\eta_0^2) = 4\sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma}\eta_0^2. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Из (5) и (6) ясно, что в точке перехода $\overline{(\Delta\eta)^2} \rightarrow \infty$, так как $\alpha \rightarrow 0$. Для перехода, близкого к критической точке Кюри, при $T < \theta$ рост флуктуаций особенно велик, поскольку при $T \rightarrow \theta$ не только $\alpha \rightarrow 0$, $\eta_0 \rightarrow 0$, но и параметр β_0 мал и равен нулю в самой критической точке Кюри (при $\theta = \theta_K$).

Возрастание флуктуаций параметра η отвечает как бы «размыванию» той регулярной картины перехода, которая следует из (1). Поэтому результаты (3)—(4) оказываются неверными в некоторой окрестности, содержащей саму точку перехода. Определить ход $\eta_0(T)$ в этой окрестности из экспериментальных данных также пока не представляется возможным, как в силу технических трудностей, так и по причинам более общего характера: из опытных данных, относящихся к макроскопическим телам, вообще очень трудно найти предельные законы, например значение производной $\frac{d\eta_0}{dT}$ при $T \rightarrow \theta$. Можно думать, что лишь создание

последовательной теории переходов II рода внесет ясность в вопрос о характере особенности потенциала Φ при $\eta=0$, а также о зависимости η_0 , $(\Delta\eta)^2$ и других величин от температуры.

Какова же роль теории, базирующейся на разложении (1), и в каком смысле соответствующие результаты могут считаться приближающимися к действительности? Однозначный ответ на этот вопрос также будет получен только после построения точной теории, но ситуация представляется нам довольно ясной уже сейчас. Наличие особой точки потенциала Φ при $\eta=0$ не препятствует разложению Φ в ряд вблизи значений η , хотя и малых, но отличных от нуля. Кроме того, при $\eta_0 \neq 0$ флуктуации $(\Delta\eta)^2$ конечны. Отсюда и становится ясным, что разложение (1) и вытекающие из него результаты могут быть справедливы в некоторой области вблизи точки перехода, за исключением самой этой точки и ее ближайших окрестностей. Весь вопрос состоит только в том, существует ли и, если существует, насколько широк интервал значений η , в котором можно пользоваться разложением (1) с учетом только членов $\alpha\eta^2 + \frac{\beta}{2}\eta^4$

или в крайнем случае также члена $\frac{\gamma}{6}\eta^6$. Естественнее считать¹⁴, что чем меньше флуктуаций, тем ближе к точке перехода можно использовать разложение (1) и тем шире область, где параметр η относительно мал и допустимо ограничение членами порядка η^4 или η^6 (при учете более высоких степеней η разложение (1) содержит так много неизвестных коэффициентов, что из него, вообще говоря, нельзя получить никаких конкретных следствий). Мы не можем здесь подробнее останавливаться на этом довольно интересном вопросе и ограничимся еще только несколькими замечаниями¹⁴. Для нахождения области применимости разложения (1) в силу сказанного нужно сравнить значения η_0^2 и $(\Delta\eta)^2$. При этом, как можно думать, разложение заведомо справедливо, пока $(\Delta\eta)^2 \ll \eta_0^2$. В качестве $(\Delta\eta)^2$ здесь нельзя использовать выражение (5), так как оно содержит произвольный объем ΔV и относится только к пространственно однородному случаю. Вычисление флуктуаций $(\Delta\eta)^2$, свободное от этих ограничений, приводит в качестве критерия справедливости разложения (1) к неравенству¹⁴

$$\frac{\Delta T}{\theta} \gg \zeta_T = \frac{k^2 \theta \beta_0^2}{\delta^3 \alpha'_0}. \quad (7)$$

Здесь $\Delta T = (\theta - T)$ — расстояние (по шкале температур) от точки перехода, на котором уже справедлива теория, базирующаяся на разложении (1). Мы видим, что значение ΔT тем меньше, чем больше коэффициент δ , характеризующий так называемую корреляционную энергию (см. (1)). Весьма любопытно, что значения δ в разных случаях совершенно различны. Удобнее и более последовательно, однако, сравнивать не значения δ , а сами характерные параметры ζ_T для разных переходов (см. (7)). Для сверхпроводников $\zeta_T \sim 3 \cdot 10^{-16}$, в жидком гелии $\zeta_T \sim 0,3$ и в твердом теле обычно $\zeta_T \sim 0,03$, но иногда существенно меньше (так, в сегнетоэлектриках $\zeta_T \sim 1 \div 3 \cdot 10^{-3}$). В этой связи для сверхпроводящих переходов разложение (1) и вся соответствующая теория переходов II рода применима фактически без ограничений. Для некоторых других переходов в твердом теле такие ограничения хотя и существуют, но иногда практически мало существенны. Например, в случае сегнетоэлектрических переходов речь идет о несправедливости формулы (4) в области с шириной в один или несколько градусов около точки перехода. В случае $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода в кварце положение остается недостаточно ясным, так как этот переход

близок к критической точке Кюри. Видимо, разложение (1) в кварце практически пригодно уже на расстоянии в несколько градусов от точки перехода*). Нужно также иметь в виду, что применимость той или иной теории, как правило, не носит универсального характера в том смысле, что сильно зависит от физической величины, о которой идет речь. В этом отношении для нашей темы весьма важно, что интенсивность рассеянного света принадлежит к числу величин, к которым теория (1) применима особенно хорошо (см.⁹ и примечание на стр. 635). Итак, не только за отсутствием более точной теории, но и с известными основаниями по существу дела можно рассматривать рассеяние света вблизи точек фазовых переходов II рода, основываясь на разложении (1).

2. Рассеяние света происходит, как известно, на флуктуациях диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ (речь идет, разумеется, об однородной среде, например монокристалле без посторонних включений). Точнее, флуктуации даже в изотропной среде носят тензорный характер, т. е. нужно рассматривать тензор $\Delta\epsilon_{ij}$. Однако для простоты мы ограничимся здесь случаем, когда с достаточной точностью можно положить $\Delta\epsilon_{ij} = \Delta\epsilon\delta_{ij}$. Кроме того, конечно, значения ϵ и $\Delta\epsilon$ должны быть взяты для частоты рассеиваемого света $\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$, причем можно записать $\epsilon = n^2$ и $\Delta\epsilon = 2n\Delta n$, где n — показатель преломления. В среде, состояние которой характеризуется плотностью ρ , температурой T и параметром η , имеем

$$\Delta\epsilon = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho}\right)_{T,\eta} \Delta\rho + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_{\rho,\eta} \Delta T + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta^2}\right)_{\rho,T} \Delta\eta^2. \quad (8)$$

Здесь учтено, что ϵ зависит только от η^2 , поскольку замена η на $-\eta$ отвечает двойникам и не может сказаться на значении ϵ (например, в случае сегнетоэлектрического кристалла, если $\eta = P_z$ — проекция поляризации на ось z , состояния P_z и $-P_z$ отличаются направлением поляризации по или против оси z). Заметим, что в (8) правильнее в последнем члене писать $\Delta\eta^2 - \overline{\Delta\eta^2}$ вместо $\Delta\eta^2$, но в интересующей нас области ниже точки перехода этот момент несуществен, и для простоты член $\overline{\Delta\eta^2}$ опускается (подробнее см.⁹).

Вблизи точки перехода II рода флуктуации величины η возрастают, в то время как флуктуации плотности и температуры не претерпевают каких-либо существенных изменений. Поэтому вблизи точки перехода можно положить

$$\Delta\epsilon = a\Delta\eta^2 = 2a\eta_0\Delta\eta, \quad (9)$$

где $a = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta^2}\right)_{\rho,T}$ и учтено, что $\Delta\eta = \eta - \eta_0$ и $\Delta\eta^2 = \Delta(\eta^2 - \eta_0^2) = 2\eta_0\Delta\eta + (\Delta\eta)^2$. Кроме того, член $(\Delta\eta)^2$ в (9), как и член $\overline{\Delta\eta^2}$ в (8), опущен — он существен лишь выше точки перехода, когда $\eta_0 = 0$. Интенсивность рассеянного света I пропорциональна $(\Delta\epsilon)^2$, и, как ясно из формул (5), (6) и (9),

$$I(T) \propto \frac{a^2\eta_0^2 T}{\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0}} \propto \frac{a^2 T}{\sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma}}. \quad (10)$$

*) В зависимости от значения параметра ζ_T температурный ход теплоемкости в области перехода сильно изменяется (при использовании одинакового масштаба на оси абсцисс, на которой отложено отношение $\Delta T/\theta$). Именно этим, на наш взгляд, и объясняется совершенно разный вид кривых теплоемкости (и других величин) для различных переходов¹⁴. С этой точки зрения все переходы II рода, по существу, однотипны и зависимость любой физической величины от отношения $\Delta T/\theta\zeta_T$ для них одинакова.

В самой точке перехода $\alpha_0 = 0$ и

$$I(\theta) \sim \frac{a^2 \theta}{\beta_0}. \quad (11)$$

Отсюда ясно, что для «обычных» переходов II рода, т. е. переходов, далеких от критической точки Кюри, рассеяние ниже точки перехода слабо зависит от температуры (рис. 5, а). Этот результат может на первый взгляд вызвать удивление, поскольку и для обычных переходов II рода флуктуации $(\Delta\eta)^2 \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow \theta$. Дело, одна-

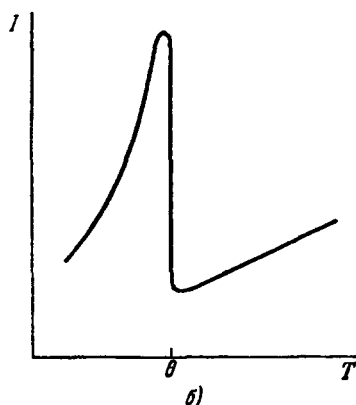
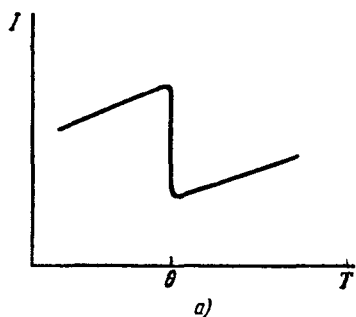


Рис. 5. Интенсивность рассеяния для «обычного» перехода II рода (а) и перехода II рода, близкого к критической точке Кюри (б).

На обоих рисунках помимо рассеяния на флуктуациях η учтено также рассеяние на флуктуациях плотности.

ко, в том, что интенсивность рассеяния пропорциональна $(\Delta\eta^2)$ и поэтому определяется произведением $\eta_0^2(\Delta\eta)^2$ (см. (9)). Что же касается этого произведения, то оно не возрастает, так как $\eta_0^2 \rightarrow 0$ при $T \rightarrow \theta$. Ситуация изменяется вблизи критической точки Кюри, в которой $\beta_0 = 0$. По последней причине, очевидно, для переходов, близких к критическому, интенсивность $I(T)$ зависит от температуры (рис. 5, б) и резко увеличивается с уменьшением β_0 , т. е. с приближением перехода к критическому. Именно в случае такой близости и должна наблюдаться критическая опалесценция в твердом теле.

Если воспользоваться выражениями (9)–(11), получается, что интенсивность I при $T = \theta$ скачком падает от значения (11) при $T < \theta$ к значению $I = 0$ при $T > \theta$ (под I понимается, конечно, только интенсивность рассеяния на флуктуациях $\Delta\eta$). Правда, учет отброшенных членов порядка $(\Delta\eta)^2$ приводит к появлению некоторого слабого рассеяния второго порядка и при $T > \theta$, но это обстоятельство не ликвидирует указанного вывода о скачке интенсивности рассеяния первого порядка (рассеяния на флуктуациях (9)).

В то же время из физических соображений ясно, что никакого «скачка» температурный ход интенсивности рассеяния претерпеть не может (это уже учтено на рис. 5). Кроме того, ограниченность формулы (11) очевидна и в связи с тем, что согласно этой формуле в самой критической точке Кюри

$I \rightarrow \infty$. В действительности же, конечно, интенсивность рассеяния всегда конечна. Для того чтобы получить выражения, свободные от отмеченных недостатков, нужно учитывать корреляцию между флуктуациями в соседних объемах. Этот вывод давно известен в случае флуктуаций вблизи критической точки в системе жидкость — пар⁵. В условиях переходов II рода учет корреляций производится автоматически, если не отбрасывать в выражении (1) градиентный член $\delta(\text{grad } \eta)^2$: такой член по самому своему смыслу приводит к связи между изменениями η в смежных областях. Мы не будем здесь останавливаться на соответствующих вычислениях⁹ и лишь напомним об используемом при их проведении и важном для дальнейшего подходе, восходящем к классической работе А. Эйнштейна по рассеянию света на флуктуациях плотности¹⁵.

Из расчета следует, что при рассеянии света с частотой ω_0 в данном направлении роль играет только определенная фурье-компонента флуктуации $\Delta\epsilon(\mathbf{r})$, а именно интенсивность рассеянного света равна

$$\left. \begin{aligned} I &= \left(\frac{V}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 |\Delta\epsilon_q|^2 \sin^2 \varphi, \\ \Delta\epsilon_q &= \frac{1}{V} \int_V \Delta\epsilon(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad q = \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Здесь V — объем рассеивающей среды с показателем преломления $n(\omega_0)$; $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}$; φ — угол между электрическим вектором падающей волны и направлением наблюдения и θ — угол рассеяния (рис. 6). Таким образом, за рассеяние под углом θ ответственна только фурье-компонента функции $\Delta\epsilon(\mathbf{r})$, которой отвечает волновой вектор $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ (а также вектор $-\mathbf{q}$, поскольку $\Delta\epsilon_{-\mathbf{q}} = (\Delta\epsilon_{\mathbf{q}})^*$ в связи с вещественностью функции $\Delta\epsilon$). Иначе говоря, рассеяние происходит только на «волне неоднородности» диэлектрической проницаемости с длиной $\Lambda = \frac{2\pi}{q} = \frac{\lambda_0}{2n \sin \frac{\theta}{2}}$, что отвечает известному интерференционному условию

$$2\Lambda \sin \frac{\theta}{2} = \frac{\lambda_0}{n}.$$

Компонента $\Delta\epsilon_q$ пропорциональна, согласно (9), компоненте $\Delta\eta_q$. Значение же $|\Delta\eta_q|^2$ можно вычислить обычным в статистике способом, используя выражение (1) для термодинамического потенциала с учетом градиентного члена. В результате получаем⁹

$$I(T) = \frac{V}{(4\pi)^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \frac{\alpha^2 kT \sin^2 \varphi}{\sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma} + \frac{\delta\gamma q^2}{2(\sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma} - \beta)}}. \quad (13)$$

При $\delta = 0$, т. е. без учета в (1) «корреляционной энергии», выражение (13) переходит в (10), где был опущен не зависящий от температуры множитель, ясный из сопоставления с формулой (13). При $\delta \neq 0$ интенсивность всегда конечна, причем в точке перехода (при $\alpha = \alpha_0 = 0$) и, в частности, в критической точке Кюри (при $\alpha_{0K} = 0$, $\beta_{0K} = 0$) интенсивность $I(\theta) = 0$. Выше точки перехода (в области $T > \theta$) рассматриваемое рассеяние первого порядка также отсутствует и, таким образом, непрерывность функции $I(T)$ оказывается обеспеченной, как это и должно быть. Ширина области падения интенсивности определяется (вне самой критической точки Кюри) из условия

$$\frac{\delta q^2}{2\alpha'_0(\theta - T)} \sim 1. \quad (14)$$

Значение δ для большинства переходов неизвестно, но обычно в твердом теле (кроме сверхпроводящего перехода) характерная длина $l \sim \sqrt{\frac{\delta}{\alpha'_0\theta}} \sim$

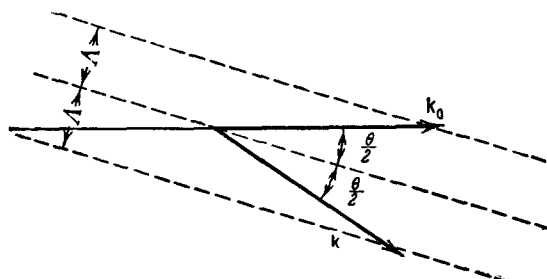


Рис. 6. Рассеяние света на угол θ .

$\sim 10^{-7} - 10^{-8}$ см. В подобных условиях ширина области спада интенсивности $\Delta T = (\theta - T) \sim 10^{-4} - 10^{-1}$ градуса. Таким образом, интенсивность рассеянного света практически падает лишь в самой «точке» перехода, которая фактически всегда бывает несколько размытой из-за напряжений, неоднородности температуры и т. п. Поэтому в первом приближении теорию с опытом можно сопоставлять, используя формулу (13) с $\delta = 0$. При этом удобно пользоваться не абсолютным значением интенсивности, а отношением интенсивности рассеяния на флуктуациях η к интенсивности рассеяния вдали от точки перехода I_0 . Для изотропного тела, при учете только рассеяния на флуктуациях плотности, для I_0 нужно использовать формулу Эйнштейна¹⁵:

$$I_0(T) = \frac{V}{(4\pi)^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \left(\epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 b_T kT \sin^2 \varphi, \quad (15)$$

где $b_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ — изотермическая сжимаемость.

Согласно (13) и (15), при $\delta = 0$

$$\frac{I(T_2)}{I_0(T_1)} = \frac{a^2 T_2}{\sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma} b_T \left(\epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 T_1}, \quad \frac{I(\theta)}{I_0(T_1)} = \frac{a^2 \theta}{\beta_\theta b_T \left(\epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 T_1}, \quad (16)$$

где значения a , β , α и γ нужно брать при температуре $T_2 \simeq \theta$, а значения b_T и $\left(\epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T$ — при температуре T_1 . Величины b_T и $\left(\epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T$ непосредственно измеряются или могут быть связаны с другими измеримыми величинами. Вне самой критической точки Кюри, но как вблизи, так и вдали от нее, скачок теплоемкости при переходе

$$\Delta c = \frac{\theta}{\beta_\theta} (\alpha'_\theta)^2. \quad (17)$$

Значение $a = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \eta^2} \right)_{\rho, T}$ можно определить из измерений $\epsilon = n^2$ вблизи точки перехода. В самом деле, вблизи точки перехода зависимость $\epsilon(T)$ фактически есть зависимость $\epsilon(\eta_0^2(T))$, где $\eta_0(T)$ — равновесное значение η , вблизи самого перехода определяемое формулой (4). Изменения ϵ за счет флуктуаций η или в связи с изменением равновесного значения $\eta = \eta_0$ с температурой имеют совершенно одинаковый характер, и поэтому вблизи точки перехода (в области $T < \theta$) в согласии с (9)

$$\epsilon(T) - \epsilon(\theta) = 2n\Delta n = a\eta_0^2 = \frac{a\alpha'_\theta(\theta - T)}{\beta_\theta}. \quad (18)$$

Отсюда следует, что (см. (17) и (18), причем $\Delta n = n(T) - n(\theta)$)

$$\frac{a^2}{\beta_\theta} = \frac{4n^2(\Delta n)^2 \beta_\theta}{(\alpha'_\theta)^2 (\theta - T)^2} = \frac{4n^2(\Delta n)^2 \theta}{\Delta c (\theta - T)^2}. \quad (19)$$

Для $\alpha \gtrless \beta$ -перехода в кварце:

$\theta = 846^\circ \text{ K}$, $n = 1,56$, $\Delta n = 1,2 \cdot 10^{-3}$ на интервале $(\theta - T) = 0,1^\circ$,

$$\Delta c = 0,4 \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{г}} = 4,2 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{град} \cdot \text{см}^3} \quad \left(\rho = 2,51 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right),$$

$$\left(\epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \approx 1,6, \quad b_T \approx 3,3 \cdot 10^{-12} \frac{\text{см}^2}{\text{дин}}. \quad (20)$$

Все эти значения взяты из источников, указанных в работах^{9,11}, и здесь мы ограничимся тем, что приведем заимствованную из статьи¹¹ кривую

$n(T)$ для кварца в области перехода (рис. 7). Кроме того, подчеркнем, что $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переход в кварце, по всей вероятности, является переходом II рода (а не переходом I рода, близким к критической точке Кюри). Близость этого перехода к критической точке Кюри несомненна, как это ясно из резкости функции $n(T)$ на рис. 7 и других данных¹¹. О том же наиболее ярко свидетельствует и наблюдающаяся в области $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода критическая опалесценция^{8,11}.

Используя значения (20) и выражение (19), мы можем найти отношение интенсивностей (16). В результате

$$\frac{I(\theta)}{I_0(20^\circ\text{C})} \approx 1,1 \cdot 10^4, \quad (21)$$

в то время как на опыте $\frac{I(\theta)}{I_0(20^\circ\text{C})} \approx 1,4 \cdot 10^4$. Как любезно сообщила автору Т. С. Величкина, точность этого экспериментального значения составляет 20—30% (интенсивность $I(\theta)$ на опыте определяется как средняя интенсивность в интервале $0,1^\circ$ около точки перехода). Учитывая величину ошибки и известную неточность значения (21), связанную с пренебрежением анизотропией и неточностью различных параметров (20), согласие между теорией и опытом нужно в настоящее время считать полным. Более детальное сравнение потребует здесь в первую очередь уточнения всех параметров и новых измерений интенсивности рассеяния в области $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения в кварце. Очень интересным было бы также наблюдение рассеяния вблизи других переходов II рода.

Особенно перспективными в этом отношении являются, по-видимому, измерения в области некоторых сегнетоэлектрических переходов.

3. Интенсивность рассеянного света является физической величиной, измерение которой представляет несомненный интерес. Однако выяснение спектрального состава рассеянного света позволяет получить значительно большую информацию о свойствах рассеивающей среды.

Спектр рассеянного света определяется кинетикой флуктуаций $\Delta \epsilon$, т. е. в интересующем нас случае области вблизи точек перехода II рода — кинетикой флуктуаций параметра η . Поскольку рассеяние на угол θ определяется волной (см. (12))

$$\Delta \epsilon = \Delta \epsilon_q e^{iqr} = 2a\eta_0 \Delta \eta_q e^{iqr} \quad \text{с} \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2},$$

спектральный состав света зависит от вида функции $\Delta \eta_q(t)$ — от изменения во времени амплитуды волны $\Delta \eta$ с волновым вектором q (этот момент, лежащий также в основе анализа спектра рэлеевского рассеяния, освещен и в докладе И. Л. Фабелинского (см. стр. 649). Конкретно, поле в рассеянной световой волне пропорционально $\Delta \epsilon_q e^{i\omega_0 t} = 2a\eta_0 \Delta \eta_q e^{i\omega_0 t}$, а ее спектральный состав определяется фурье-компонентами

$$G_\Omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \eta_q(t) e^{-i\Omega t} dt, \quad (22)$$

где $\Omega = \omega - \omega_0$, ω — частота рассеянного света и ω_0 — частота падающего света.

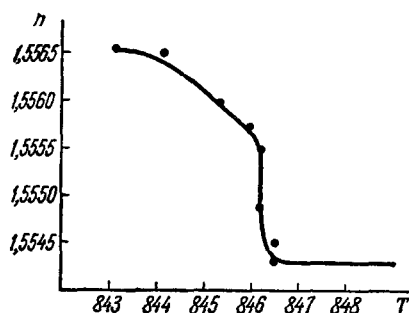


Рис. 7. Зависимость показателя преломления кварца от температуры ($\lambda_0 = 4057 \text{ \AA}$).

Какова же кинетика флуктуаций $\Delta\eta_q$? В случае кварца в качестве параметра η можно выбрать смещение положения определенного атома Si в α -кварце относительно его положения в β -кварце. В таком, например, сегнетоэлектрике, как BaTiO_3 , один из параметров пропорционален или равен (это зависит от нормировки) электрической поляризации кристалла вдоль тетрагональной оси. Эта величина в свою очередь пропорциональна смещению атома (точнее, иона) Ba относительно группы TiO_3 .

Итак, в этих и им подобных случаях неравновесное изменение (флуктуация) отвечает смещению разных подрешеток и, следовательно, будет носить колебательный характер. Действительно, как хорошо известно, именно при смещении подрешеток друг относительно друга возникают оптические (борновские) колебания в кристалле, происходящие на некоторой частоте $\Omega_i(\mathbf{q})$. Таким образом, мы приходим к выводу, что рассеяние света на флуктуациях является частным случаем комбинационного рассеяния света. Такое заключение совершенно очевидно, если следовать идеям, развивавшимся Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом, интерпретировавшими комбинационное рассеяние как результат модуляции световой волны оптическими колебаниями решетки ¹⁶ *). При ином же подходе к вопросу, если вычислять интенсивность рассеяния на флуктуациях η , не задумываясь об их кинетике, связь этого рассеяния с комбинационным ¹² остается в тени и не была замечена в работах ^{2,9} и некоторых других.

В кварце, где фазовый переход характеризуется одним параметром η , нужно ожидать связи с колебаниями η только одной ветви оптических колебаний. В то же время в α -кварце имеется 16 оптических колебаний, из которых 12 активны в комбинационном рассеянии ¹⁸. Тем самым возникает необходимость установить то нормальное оптическое колебание, которое отвечает флуктуациям (колебаниям) параметра η .

Изменение величины η в α -кварце не связано с изменением симметрии решетки. Таких не меняющих симметрии α -кварца колебаний существует 4, их частоты $\tilde{\nu}_i = \frac{\Omega_i}{2\pi c}$ при комнатной температуре равны 207; 357; 466 и 1082 см^{-1} . Как уже упоминалось в начале статьи, комбинационная линия 466 см^{-1} видна и в β -кварце ¹, в силу чего интересующее нас колебание η не может быть связано с ней (в β -кварце колебания η не дают рассеяния I порядка). Поведение остальных трех линий может быть теоретически прослежено только в рамках вычислений, использующих модель решетки с определенными силовыми постоянными и т. п. Такой анализ еще не проведен, но некоторые заключения можно сделать уже сейчас.

Во-первых, и это особенно важно, связанная с изменением η частота Ω_i должна обращаться в нуль в точке перехода II рода. Обоснование такого вывода приведено ниже, сейчас же подчеркнем, что отсюда ясна возможность нахождения интересующей нас частоты Ω_i в результате измерений частоты линий при различных температурах. К сожалению, измерения положения ряда комбинационных линий в α -кварце проведены ¹⁹ только до температуры 685° K, еще довольно далекой от темпера-

*) Здесь и ниже мы пользуемся классическими представлениями и теорией. Для переходов, происходящих при температуре $T \gg \hbar\Omega_i/k$, это полностью оправдано, а именно такие переходы в основном и представляют интерес (как указано ниже, интересующая нас частота Ω_i вблизи точки перехода мала). С квантовой точки зрения ^{16,17} комбинационное рассеяние связано с поглощением (фиолетовый сателлит) или рождением (красный сателлит) кванта оптических колебаний (оптического фонона), падающим на среду фотоном с энергией $\hbar\omega_0$ и импульсом $\hbar\omega_0 n/c \cdot \frac{k_0}{k_0}$. При этом, т. е. при рассеянии, импульс фотона изменяется на величину импульса фонона $\hbar\mathbf{q}$.

туры перехода $\theta=846^\circ \text{ K}$. Тем не менее из измерений ясно, что с ростом температуры больше всего уменьшается частота линии $\nu_i=207 \text{ см}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_i=207 \text{ см}^{-1}$ при 300° K и $\tilde{\nu}_i=173 \text{ см}^{-1}$ при 685° K). В то же время линия 357 см^{-1} (при $T=300^\circ \text{ K}$) при $T=685^\circ \text{ K}$ имеет частоту 351 см^{-1} , т. е. сдвигается очень мало (для линии 1082 см^{-1} данных у нас нет). Кроме того, в согласии с работой¹ ширина линии 207 см^{-1} также максимально увеличивается с ростом температуры¹⁹. Таким образом, экспериментальные данные^{1,19}, в сочетании с упомянутым общим выводом теории, указывают на линию 207 см^{-1} в качестве той, частота которой обращается в нуль в точке $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода. Во-вторых, это же заключение можно сделать из краткого сообщения^{20 *}, согласно которому расчеты на основе определенной микромодеи указывают на большое сходство колебаний, отвечающих линии 207 см^{-1} , со сдвигами при $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращении.

Приведем теперь аргументы, указывающие на обращение при $T=\theta$ в нуль частоты Ω_i , отвечающей колебаниям параметра η .

В точке перехода II рода $\eta_0(\theta)=0$ и $\alpha \equiv \alpha(\theta)=0$, что отвечает как раз обращению в нуль «обобщенной упругой энергии» — члена $\alpha\eta^2$ в разложении (1). Чтобы такая интерпретация выражения $\alpha\eta^2$ стала более ясной, напомним, что равновесное значение $\eta=\eta_0$ определяется из условия $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}=0$, т. е. из условия $\alpha\eta+\beta\eta^3=0$ (полагаем $\delta=0$ и пренебрегаем членом $\frac{\gamma}{6}\eta^6$). Но это равенство аналогично условию равновесия ангармонического осциллятора, для которого уравнение движения имеет вид $\ddot{z}+a\dot{z}+bz+cz^3=0$ (точкой обозначено дифференцирование $\frac{d}{dt}$). Аналогия эта является тем более глубокой, что параметр η пропорционален некоторому смещению в решетке (речь идет о кварце, сегнетоэлектриках и некоторых других случаях). Таким образом, в известном приближении можно записать уравнение движения для η в виде $\mu\ddot{\eta}+\mu\nu\dot{\eta}+\alpha\eta+\beta\eta^3=0$. Отсюда для малых колебаний $\Delta\eta=\eta-\eta_0$ около равновесного значения η_0 имеем**)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}(\Delta\eta) + \nu \frac{d}{dt}(\Delta\eta) + \Omega_i^2(\Delta\eta) &= 0, \\ T > \theta: \quad \eta_0 &= 0, \quad \Omega_i^2 = \frac{\alpha}{\mu} = \frac{\alpha'_\theta(T-\theta)}{\mu}, \\ T < \theta: \quad \eta_0^2 &= -\frac{\alpha}{\beta_\theta}, \quad \Omega_i^2 = \frac{2|\alpha|}{\mu} = \frac{2\alpha'_\theta(\theta-T)}{\mu}. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Получающаяся вблизи точки перехода линейная зависимость от разности $\theta-T$ (рис. 8) связана с разложением (1) и, вероятно, носит приближенный характер (см. выше). Однако сам факт обращения в нуль одной из оптических частот в точке перехода II рода ***) вряд ли подлежит какому-либо сомнению.

*) Из подробной статьи, появившейся позже и указанной в списке литературы также под номером²⁰, следует тот же вывод.

**) Сделаем во избежание недоразумений одно замечание, касающееся обозначений. Через Ω_i обозначаются как частоты оптических колебаний вообще, так и частота интересующего нас колебания, связанного с изменением η . Это не должно повести к путанице, поскольку ниже обозначение Ω_i фигурирует только во втором смысле. Параметры μ и ν (см. (23)) относятся только к колебанию, связанному с изменением η , и для простоты не снабжены никаким индексом.

***) В рассеянии света входит частота $\Omega_i(q)$, выше же (в (23)) по сути дела речь шла о предельной частоте $\Omega_i(0)$, т. е. оптическом колебании с длиной волны $\Lambda = \frac{2\pi}{q} \rightarrow \infty$. Для света, однако, $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \leq \frac{4\pi n}{\lambda_0} \leq 5 \cdot 10^5 \ll q_{\max} \sim \frac{\pi}{d} \sim 10^8$

Это обстоятельство уже давно было указано²¹ для сегнетоэлектрического перехода (см. также^{14,22,23}). В этом случае, если $\eta = P_z$ и кубический кристалл переходит в тетрагональный, комплексная диэлектрическая проницаемость имеет вид

$$\left. \begin{aligned} T > \theta: \quad \varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' &\approx \frac{2\pi\mu}{\Omega_i^2 - \Omega^2 + i\nu\Omega}, \quad \Omega_i^2 = \frac{\alpha}{\mu}, \\ T < \theta: \quad \varepsilon_z = \varepsilon'_z - i\varepsilon''_z &\approx \frac{2\pi\mu}{\Omega_i^2 - \Omega^2 + i\nu\Omega}, \quad \Omega_i^2 = \frac{2|\alpha|}{\mu}. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

При $T < \theta$ проницаемость $\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$, т. е. имеет место расщепление собственных частот (соответствующие выражения см. в работе¹⁴). К формулам (24) легко прийти из (23), если положить $\Delta\eta = P_{и, z}$, где $P_{и, z} =$

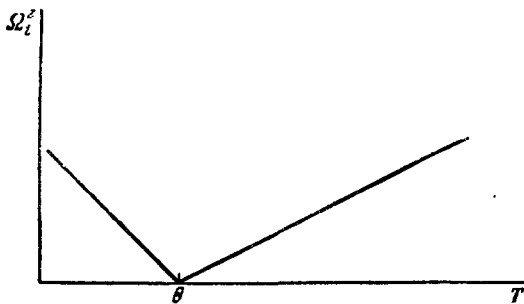


Рис. 8. Зависимость от температуры квадрата частоты Ω_i^2 , связанной с колебаниями η .

$= \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E_z \approx \frac{\varepsilon}{4\pi} E_z$ — индуцированная внешним полем $E_z = E_z^{(0)} e^{i\Omega t}$ поляризация вдоль оси z , по которой направлена спонтанная поляризация $P_{0, z}$ (заметим, что при учете электрического поля к выражению (1) добавляется в данном случае член $-P_z E_z$, который приводит к появлению обобщенной

силы E_z в правой части уравнения (23) для $\Delta\eta = P_{и, z}$). Частота Ω_i в (24) есть собственная частота оптического колебания, при котором электрическая поляризация колеблется вдоль оси z (выше точки перехода кристалл в отношении его диэлектрических свойств изотропен и ось z , конечно, не выделена). Такое оптическое колебание, очевидно, активно в инфракрасном поглощении, что и видно из (24): наличие частоты Ω_i приводит к резонансу и максимуму поглощения и при $T < \theta$, и при $T > \theta$. В комбинационном рассеянии I порядка колебание с частотой Ω_i активно лишь при $T < \theta$. Рассмотренный сегнетоэлектрический переход кубического кристалла в тетрагональный близок к случаю, имеющему место в BaTiO_3 (при этом речь идет о колебании Ba относительно группы TiO_3). Различие состоит лишь в том, что в чистом BaTiO_3 фазовый переход является переходом I рода, близким к критической точке Кюри (поэтому $\Omega_i(\theta) \neq 0$, хотя эта частота и аномально мала¹⁴).

В случае кварца параметр η не связан с электрической поляризацией и, следовательно, интересующее нас оптическое колебание неактивно в инфракрасном поглощении, но проявляется в комбинационном рассеянии при $T < \theta$. При $T > \theta$ это колебание неактивно и в комбинационном рассеянии первого порядка*). В опытах с кварцем⁸ спектральное разложение не производилось, но помимо интенсивности измерялась

($d \sim 3 \cdot 10^{-8}$ — параметр решетки). Поэтому с хорошей точностью $\Omega_i(q) \approx \Omega_i(0)$ (подробнее см. ^{12,24}; в работе ²⁴ освещен также вопрос о связи оптических колебаний с «нормальными» электромагнитными волнами и теорией экситонов в кристаллах, на чем мы здесь останавливаться не можем).

*) Комбинационное рассеяние второго порядка, на квантовом языке отвечающее рождению или поглощению при рассеянии фотоном двух оптических фононов, обладает широким спектром и, вообще говоря, весьма слабо (исключение могут составить только некоторые вещества, да и то только вблизи самой точки перехода⁹). Мы здесь, чтобы не загромождать изложения, касаться этого вопроса подробнее не будем.

также степень деполяризации рассеянного света Δ . При комнатной температуре $\Delta \approx 12\%$ вблизи точки перехода, но на некотором расстоянии от нее (при $T < \theta$) $\Delta \approx 18\%$. В самой же области перехода $\Delta \approx 6\%$. Такое существенное уменьшение Δ в свете изложенного вполне понятно. Вне области перехода основным является рэлеевское рассеяние. В области же перехода (вблизи точки перехода) основной вклад вносит комбинационное рассеяние, причем для линии 207 см^{-1} степень деполяризации $\Delta = 0$ (тот факт, что и в области перехода, видимо, $\Delta \neq 0$, еще не противоречит нашему выводу и нуждается в специальном анализе, так как деполяризация рассеянного света в работе⁹ не вычислялась, а обычный расчет для комбинационных линий здесь неприменим).

Для сегнетоэлектриков, обладающих пьезокоэффициентом и вне сегнетоэлектрической области (сегнетова соль, KN_2PO_4 и др.), комбинационное рассеяние первого порядка не исчезает и в более симметричной (несегнетоэлектрической) фазе. Интенсивность такого рассеяния вычислена в работе¹⁰, она возрастает при приближении к точке перехода с обеих сторон (при этом соответствующая частота Ω_i для перехода II рода также обращается в нуль при $T = \theta$).

Выше мы по существу считали оптическое колебание, связанное с изменением η , незатухающим и происходящим с частотой Ω_i . Тогда и частота комбинационной линии (точнее, расстояние между сателлитом и несмещенной линией $\Omega = \omega - \omega_0$) равна Ω_i . Фактически же всякое колебание затухает и, следовательно, комбинационные линии имеют отличную от нуля ширину. Этим уширением, если оно не является объектом специального исследования, обычно не интересуются. Но для частоты Ω_i , которая сильно уменьшается и даже стремится к нулю при $T \rightarrow \theta$, пренебречь шириной уже, вообще говоря, нельзя.

Нужно, таким образом, более детально определить спектр рассеянного света. Последнее сделано в работе¹², но нам хотелось бы и здесь привести этот простой расчет.

Найти, очевидно, требуется спектральную плотность интенсивности рассеянного света $J(\Omega)$, которая пропорциональна $|G_\Omega|^2$, где G_Ω — фурье-компонента (22). Чтобы это сделать, нужно помнить, что флуктуации параметра η вызываются тепловым движением в кристалле. Это значит, что колебания величины $\Delta\eta = \eta_0 - \eta$ являются не свободными, а вынужденными и подчиняются уравнению *)

$$\frac{d^2}{dt^2}(\Delta\eta) + \nu \frac{d}{dt}(\Delta\eta) + \Omega_i^2(\Delta\eta) = f. \quad (25)$$

Здесь f — случайная сила, появление которой обусловлено тепловым движением или, конкретно, тепловыми колебаниями всех степеней свободы, связанных с колебаниями η в силу слабого взаимодействия нелинейного характера. Уравнение (25) отличается от (23) только учетом силы f — в (23) мы интересовались лишь собственными колебаниями кристалла и силу f во внимание не принимали (однако при получении выражений (24)

*) В (22) фигурирует величина $\Delta\eta_q$, а в (25) индекс q мы опускаем. Это связано с уже отмеченным пренебрежением разницей между $\Omega_i(q)$ и $\Omega_i(0)$. Вместе с тем следует подчеркнуть, что с других точек зрения рассмотрение именно флуктуаций с $q \neq 0$, а не с $q = 0$ очень существенно. Дело в том, что флуктуации с $q \neq 0$, при учете члена $\delta(\text{grad } \eta)^2$ в (1), не обращаются в бесконечность даже в самой точке перехода (см. ⁹). Именно поэтому применение для анализа вопроса о рассеянии света теории, базирующейся на разложении (1), допустимо в значительно более широких пределах ⁹, чем при вычислении таких величин, как теплоемкость и др. С другой стороны, значение q , существенное для рассеяния света, мало по сравнению с $q_{\text{max}} \sim \pi/d$, что уменьшает

интегральные величины типа $\int_0^q F(q) dq$.

для ϵ фактически уже использовалось уравнение (25) с заменой f на электрическое поле E_z (см. выше)).

Из (25) и (22) следует, что *),

$$G_{\Omega} = \frac{f_{\Omega}}{\Omega_i^2 - \Omega^2 + i\nu\Omega}, \quad f_{\Omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\Omega t} dt. \quad (26)$$

Как уже указывалось, спектральная плотность интенсивности рассеяния $J(\Omega) \propto |G_{\Omega}|^2$ и, таким образом,

$$J(\Omega) = \frac{\left(\frac{\nu\Omega_i^2}{\pi}\right) I}{(\Omega_i^2 - \Omega^2)^2 + \nu^2\Omega^2}, \quad I = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\Omega) d\Omega. \quad (27)$$

Здесь мы ввели множитель I , пропорциональный $|f_{\Omega}|^2$ и по определению величины $J(\Omega)$ равный полной интенсивности света, рассеянного на рассматриваемых флуктуациях. Поэтому значение I вновь вычислять не нужно — оно было найдено ранее (см. п. 2 и, в частности, формулу (13)). Если красный и фиолетовый сателлиты не перекрываются, т. е. $\Omega_i \gg \nu$, то для каждого сателлита

$$J_c(\Omega) = \frac{\frac{\nu}{4\pi} I}{(\Omega_i - \Omega)^2 + \frac{\nu^2}{4}}. \quad (28)$$

Здесь, очевидно, I — полная интенсивность обоих сателлитов, взятых вместе (в рассматриваемом классическом приближении интенсивность этих сателлитов одинакова).

Заметим также, что согласно (27)

$$\left. \begin{aligned} J(0) &= \frac{\nu I}{\pi\Omega_i^2}, & J(\Omega_i) &= \frac{I}{\pi\nu}, \\ J(\Omega_{\max}) &= \frac{I}{\pi\nu \left(1 - \frac{\nu^2}{4\Omega_i^2}\right)}, \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

где частоты $\Omega_{\max} = \pm \sqrt{\Omega_i^2 - \frac{\nu^2}{2}}$ отвечают максимумам функции $J(\Omega)$ при $\Omega_i > \nu/\sqrt{2}$. При $\Omega_i \leq \nu/\sqrt{2}$ функция $J(\Omega)$ имеет только один максимум при $\Omega = 0$. Зависимость $J(\Omega)$ от отношения $y_i = \Omega_i/\nu$ приведена на рис. 9, где по оси ординат отложено отношение X , причем

$$X(y, y_i) = \frac{\pi\nu J(\Omega)}{I} = \frac{y_i^2}{(y_i^2 - y^2)^2 + y^2}, \quad y = \frac{\Omega}{\nu}, \quad y_i = \frac{\Omega_i}{\nu}. \quad (30)$$

Существенно, что интенсивность рассеяния без смещения частоты $J(0) = \nu I/\pi\Omega_i^2$ сильно зависит от температуры. Так, для переходов II рода, далеких от критической точки Кюри, интенсивность I при $T < \theta$ примерно постоянна (рис. 5, а), но $\Omega_i^2 = 2\alpha_0(\theta - T)/\mu$. В этом случае зависимость $J(\Omega)$ от температуры передается кривыми на рис. 9, поскольку уменьшению Ω_i с приближением к точке перехода отвечает уменьшение параметра $y_i = \frac{\Omega_i}{\nu} \propto \sqrt{\theta - T}$. При приближении к критиче-

*) Функции $\Delta\eta_q(t)$ и $f(t)$ являются случайными и не стремятся к нулю при $|t| \rightarrow \infty$. Тем не менее использование при обсуждаемых расчетах обычного преобразования Фурье оказывается допустимым (см. ²⁵).

ской точке Кюри проявляется также зависимость интенсивности I от температуры (рис. 5, 6) и эффект становится еще резче. Что касается коэффициента ν , характеризующего затухание, то он вблизи точки перехода, вообще говоря, должен вести себя «хорошо», т. е. не иметь каких-либо особенностей. Определить ν можно разными способами¹². В частности, очевидно, основные параметры Ω_i и ν для рассматриваемого ответственного за фазовый переход нормального колебания могут быть найдены при спектральном анализе рассеянного света. В тех случаях, когда колебание активно в инфракрасном поглощении, те же параметры в принципе можно определять методами инфракрасной спектроскопии. Хорошо известно, однако, что оба эти метода — комбинационный и инфракрасный — только дополняют друг друга. К тому же для низких частот инфракрасный метод (его в этом случае правильнее назвать микроволновым) встречается с большими трудностями, особенно в субмиллиметровой части спектра.

Резюмируя, мы хотим сделать вывод о возможной плодотворности и, во всяком случае, большом интересе, который представляли бы спектральные исследования рассеянного света вблизи точек фазовых переходов II рода и переходов I рода, но близких к критической точке Кюри. Особенно важны здесь, видимо, сегнетоэлектрики; комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектриках уже наблюдалось²⁶, но не для всех линий и вне области перехода.

Основным моментом, определяющим особенности рассеяния света при переходах II рода и близких к ним, является по сути дела резкое уменьшение одной из частот нормальных колебаний. Но такой эффект возможен также в жидкостях для макромолекул и полимерных цепей. В этой связи перечисленные объекты тоже, по-видимому, заслуживают внимания в обсуждаемом здесь плане.

Почему же отсутствуют экспериментальные исследования спектра рассеянного света вблизи точек перехода II рода? На этот вопрос трудно ответить со всей определенностью. На наш взгляд это объясняется тремя обстоятельствами. Во-первых, еще недостаточно осознаны потенциальные возможности тех измерений, направление которых ясно из вышеизло-

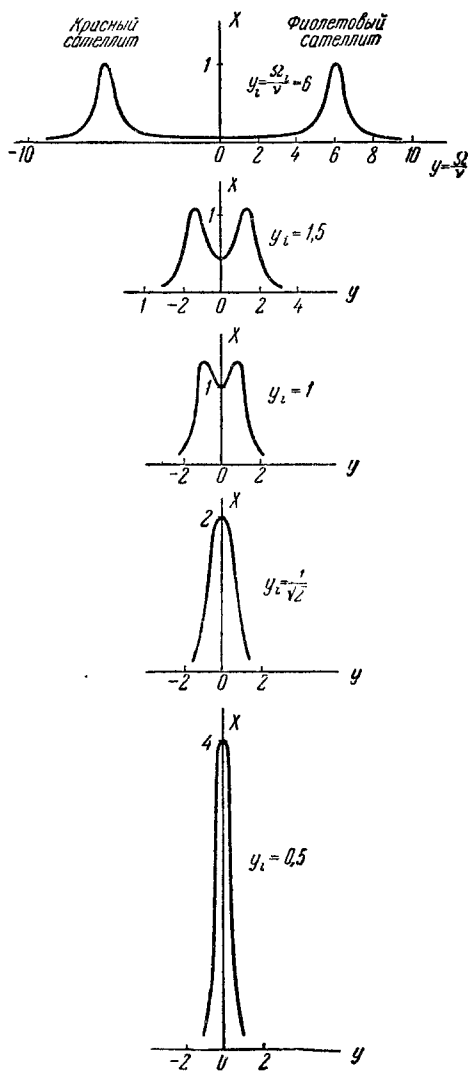


Рис. 9. Спектр рассеянного света $X = \frac{\pi \nu J(y)}{I}$ в зависимости от $y = \frac{\Omega}{\nu}$ при разных значениях параметра $y_i = \frac{\Omega_i}{\nu}$.

женного. Во-вторых, эти измерения отнюдь не являются простыми. В-третьих, изучение рассеяния света является старой, так сказать, классической проблемой и «вышло из моды».

Но мы знаем немало примеров, когда «старые» и «не модные» области исследования вновь оказывались в центре внимания в результате появления более совершенных экспериментальных средств, новых идей или новых объектов изучения. Может оказаться, что такой же будет и судьба исследований рассеяния света, особенно в твердых телах. Здесь имеется немало новых объектов, обладающих переходами II рода (сегнетоэлектрики, так называемые антисегнетоэлектрики и др.). Ясна, как мы надеемся, и важность изучения рассеяния света для этих веществ. Наконец, созданы новые замечательные источники света (квантовые генераторы — лазеры), как будто специально предназначенные для спектрального анализа рассеянного света.

Окажется ли всех этих предпосылок достаточно для того, чтобы работы по рассеянию света вновь принесли большой успех в изучении кристаллов и молекул? Разумеется, ответ на этот вопрос мы узнаем только в будущем.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам, *Zs. Phys.* **58**, 25 (1929); Полн. собр. трудов Л. И. Мандельштама, т. I, М., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 322.
2. В. Л. Гинзбург, *ДАН СССР* **105**, 240 (1955).
3. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, М., Гостехиздат, 1951, гл. 14.
4. Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **7**, 1232 (1937).
5. W. H. Keesom, *Ann. d. Phys.* **35**, 591 (1911); L. Ornstein und F. Zernike, *Zs. Phys.* **19**, 134 (1918); **27**, 761 (1926).
6. Л. И. Мандельштам, *Ann. d. Phys.* **41**, 609 (1913); Полн. собр. трудов, т. I, М., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 246.
7. Ф. С. Барышанская, *ЖЭТФ* **7**, 51 (1937).
8. И. А. Яковлев, Л. Ф. Михеева и Т. С. Величкина, *Кристаллография* **1**, 123 (1956).
9. В. Л. Гинзбург и А. П. Леванюк, *Сборник памяти Г. С. Ландсберга*, М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 104; сокращенное изложение: *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 51 (1958).
10. М. А. Кривоглаз и С. А. Рыбак, *ЖЭТФ* **33**, 139 (1957).
11. И. А. Яковлев и Т. С. Величкина, *УФН* **63**, 411 (1957).
12. В. Л. Гинзбург и А. П. Леванюк, *ЖЭТФ* **39**, 192 (1960).
13. W. M. Fairbank, M. J. Buckingham and C. F. Kellers, *Proc. of the Fifth Intern. Conf. on Low Temperat. Physics*, Madison, 1958, стр. 50.
14. В. Л. Гинзбург, *Физ. тв. тела* **2**, 2034 (1960).
15. A. Einstein, *Ann. d. Phys.* **33**, 1275 (1910).
16. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам, *Ж. прикл. физ.* **6**, 155 (1929); Полн. собр. трудов Л. И. Мандельштама, т. I, М., Изд-во АН СССР, 1948, стр. 318.
17. И. Е. Тамм, *Zs. Phys.* **60**, 345 (1930).
18. B. D. Saksena, *Proc. Indian Acad. Sci.* **12**, 93 (1940).
19. P. K. Narayanaswamy, *Proc. Indian Acad. Sci.* **26**, 521 (1947).
20. D. A. Kleinman and W. G. Spitzer, *Phys. Rev. Lett. (Sect. 2)* **7**, A2 (1961) (подробная статья: *Phys. Rev.* **125**, 16 (1962)).
21. В. Л. Гинзбург, *УФН* **38**, 490 (1949); *ЖЭТФ* **19**, 36 (1949).
22. P. W. Anderson, *Физика диэлектриков*, М., Изд. АН СССР, 1960, стр. 290.
23. W. Cochran, *Adv. in Physics (Phil. Mag. Suppl.)* **9**, 387 (1960); **10**, 401 (1961).
24. В. М. Агранович и В. Л. Гинзбург, *УФН* **76**, 643; **77**, 663 (1962).
25. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, § 87, М., Гостехиздат, 1957.
26. Ф. С. Барышанская, Г. С. Ландсберг и Г. П. Мотулевич, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **12**, 573 (1948).