1972 г. Январь *Том 106, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

535.36

О ШИРИНЕ ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ РАССЕЯННОГО СВЕТА

В. Л. Гинзбург

Вопрос о ширине спектральных линий — это большая глава как классической, так и современной оптики и спектроскопии (см., например, [1,2]). Речь при этом обычно идет о линиях испускания или поглощения, в то время как уширение линий рассеянного света рассматривается значительно реже. Между тем изучение ширины линий рассеяния, как рэлеевского [3], так и комбинационного [4], имеет немалый интерес, особенно повысившийся в результате широкого использования лазеров в качестве источников света. По последней причине очень возросли, в частности, возможности использования рассеяния света для исследования твердых тел [5].

Сказанное оправдало бы появление специального обзора, посвященного ширине линий рассеянного света. Хотелось бы, чтобы такой обзор вскоре появился, для чего, кстати сказать, целый ряд вопросов необходимо разобрать и проанализировать подробнее, чем в известной нам оригинальной литературе. Цель настоящей статьи, однако, значительно скромнее — она состоит в том, чтобы обсудить физическую природу отличия ширины линий рассеяния от ширины линий испускания и поглощения на некоторых простых примерах. Такая задача, конечно, является по преимуществу методической, но внимание к ней представляется оправданным в свете многолетней истории вопроса. Так, в 30-е годы появился ряд статей, в которых вопрос о ширине линий рэлеевского рассеяния света в газах был рассмотрен совершенно ошибочным образом, но затем ситуация была, казалось бы, в принципе выяснена [6]. Недавно, однако, путаница в отношении ширины линий рассеяния света вновь нашла свое отражение в литературе как в случае комбинационного рассеяния света в кристаллах с образованием экситонов (поляритонов), так, в известной мере, и в ходе классических вычислений ширины линий комбинационного рассеяния света для модели молекулы [7]. Тем самым была продемонстрирована живучесть некоторых заблуждений, психологически довольно понятных. Автору кажется любопытным, что вновь появились основания обсудить этот вопрос [8] через тридцать лет после появления статьи [6]. В связи с последним замечанием вспоминается, правда, как реагировал Л. Д. Ландау, когда на его семинаре какой-либо докладчик упоминал об эволюции своего понимания обсуждаемой проблемы, о том, почему он занялся данным вопросом, и т. п. В таких случаях Ландау всегда напоминал докладчику: «Не забывайте, что Ваша биография интересует только Вашу жену». Как это точно и верно... с одной стороны! Кому, в самом деле, интересно и важно, что, в данном случае, автор в 1940 г. понял чьи-то ошибки и опубликовал заметку [6], а затем в 1971 г. был удивлен, столкнувшись с родственным вопросом? Но, с другой стороны, разве повторяющееся недостаточное понимание физики того или иного процесса не является симптоматичным, а упоминание о личном опыте автора не способствует уяснению характера и самого содержания написанной им статьи? Вряд ли здесь возможен однозначный ответ, он будет дан самими читателями в зависимости от их вкусов и взглядов. Мы же перейдем к существу дела.

1. ШИРИНА ЛИНИЙ ИЗЛУЧЕНИЯ

Остановимся на вычислении ширины линии испускания света на классическом, широко используемом, примере затухающего осциллятора (см., например, [1], § 85). Соответствующее уравнение движения таково:

$$\ddot{x}+\gamma\dot{x}+\omega_0^2x=0. \qquad (1)$$

Будем считать, что осциллятор начинает колебаться со смещением x_0 в момент $t=0$, т. е. используем решение (φ — произвольная фаза)

$$\left.\begin{aligned} &x(t)=x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t}\cos(\omega_{\text{к}}t+\varphi), \qquad \omega_{\text{к}}^2=\omega_0^2-\frac{\gamma^2}{4} \qquad (t\geqslant 0),\\ &x(t)=0 \qquad (t<0). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Разлагая колебание (2) в интеграл Фурье

$$x(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} x_\omega e^{i\omega t}\,d\omega, \qquad x_\omega=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} x(t)\,e^{-i\omega t}\,dt, \tag{3}$$

получаем

$$x_\omega=-\frac{x_0}{4\pi}\left\{\frac{e^{i\varphi}}{-(\gamma/2)+i(\omega_{\text{к}}-\omega)}+\frac{e^{-i\varphi}}{(\gamma/2)-i(\omega_{\text{к}}+\omega)}\right\}. \tag{4}$$

Интенсивность (мощность) дипольного излучения, как известно, пропорциональна $(e\ddot{x})^2$, где e — заряд частицы. Поэтому, очевидно, спектральная плотность интенсивности $I(\omega)$ пропорциональна $\omega^4\,|x_\omega|^2$. Будем также считать, что фаза φ произвольна, и проведем усреднение по фазам, имея в виду, что наблюдается излучение совокупности осцилляторов с произвольными фазами. Тогда

$$I(\omega)=A\omega^4\,\overline{|x_\omega|^2}=\frac{Ax_0^2\omega^4}{16\pi^2}\left\{\frac{1}{(\omega_{\text{к}}-\omega)^2+(\gamma^2/4)}+\frac{1}{(\omega_{\text{к}}+\omega)^2+(\gamma^2/4)}\right\}=$$
$$=\frac{Ax_0^2\omega^4(\omega_0^2+\omega^2)}{8\pi^2[(\omega^2-\omega_0^2)^2+\gamma^2\omega^2]}, \tag{5}$$

где A — некоторый коэффициент пропорциональности и усреднение отмечено чертой сверху. Если, как это обычно имеет место (за исключением радиодиапазона),

$$\gamma\ll\omega_0, \tag{6}$$

то с достаточной точностью

$$\begin{gathered} I(\omega)=\frac{Ax_0^2\omega_0^4}{16\pi^2[(\omega-\omega_0)^2+(\gamma^2/4)]}=\frac{\gamma I_0/2\pi}{(\omega-\omega_0)^2+(\gamma^2/4)},\\ I_0=\int_0^\infty I(\omega)\,d\omega. \end{gathered} \tag{7}$$

Формулой (7) обычно и пользуются, ее смысл вполне ясен. В случае же более общей формулы (5) видно (см. ниже), что x_0^2 простым образом не выражается через $\overline{x^2}=\int|x_\omega|^2 d\omega$, и, следовательно, предположение о постоянстве x_0 для всех осцилляторов является совершенно произвольным и неразумным (см. ниже). Как по этой причине, так и для целей дальнейшего изложения рассмотрим более реалистическую задачу, а именно, тот же осциллятор, но под действием случайной силы $f(t)$:

$$\ddot{x}+\gamma\dot{x}+\omega_0^2 x=f(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} f_\omega e^{i\omega t}\,d\omega. \tag{8}$$

Отсюда

$$x_\omega=\frac{f_\omega}{-\omega^2+\omega_0^2+i\gamma\omega}. \tag{9}$$

Роль силы f могут играть, например, соударения, поддерживающие квадрат амплитуды колебаний осциллятора на некотором неизменном среднем уровне. Если считать, что $f(t)=\sum_m a_m\delta(t-t_m)$, то $f_\omega=\frac{1}{2\pi}\sum_m a_m e^{-i\omega t_m}$ и для случайных (некоррелированных) соударений среднее значение $\overline{|f_\omega|^2} = \frac{1}{4\pi^2}\sum_m a_m^2$. Далее, в этом случае *)

$$\overline{x^2} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} |x_\omega|^2 \, d\omega = \overline{|f_\omega|^2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{(\omega^2-\omega_0^2)^2+\gamma^2\omega^2} = \frac{\pi\overline{|f_\omega|^2}}{\gamma\omega_0^2}. \tag{10}$$

Тем самым средние значения $\overline{x^2}$ и, следовательно, потенциальной энергии $m\omega_0^2\overline{x^2}/2$, а также кинетической энергии $m\overline{\dot{x}^2}/2$ оказываются постоянными при заданном $\overline{|f_\omega|^2} = \mathrm{const}$ (в тепловом равновесии эти средние значения равны $kT/2$). Поэтому использование выражения (9), а не (4), не только проще и удобнее, но и более осмысленно. Из (9), учитывая сказанное, сразу же получаем

$$I(\omega) = A\omega^4\overline{|x_\omega|^2} = \frac{A\omega^4\overline{|f_\omega|^2}}{(\omega^2-\omega_0^2)^2+\gamma^2\omega^2}. \tag{11}$$

Разумеется, при условии (6) выражение (11) переходит в (7). В общем же случае, как отмечено, спектральная плотность (11) получена при более разумных и естественных предположениях, чем выражение (5). Что же касается уширения линий излучения и поглощения в реальных условиях, а не для рассматриваемой простейшей модели, то в этом отношении имеется много возможностей и вариантов (см. [2]).

2. ШИРИНА ЛИНИЙ РЭЛЕЕВСКОГО И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ГАЗАХ

Рассмотрим теперь тот же гармонический осциллятор, но в качестве рассеивателя, а не спонтанного излучателя света. Предположим, что падающий свет является монохроматическим, т. е. поле падающей волны

$$E(t) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} E_\omega e^{i\omega t}\, d\omega = E_0 e^{i\omega_e t}, \qquad E_\omega = E_0\delta(\omega-\omega_e), \tag{12}$$

причем частота ω_e лежит вдали от резонанса. Каков будет спектральный состав рассеянного света при учете затухания рассеивающего осциллятора или в условиях, когда спонтанное излучение осциллятора претерпевает ударное уширение (в последнем случае, при простейших предположениях, получается формула (7) с $\gamma = 2/\tau$, где τ — среднее время между столкновениями; см. [1, 2])? На поставленный вопрос в ряде статей (ссылки на них см. в работах [6, 11]) давался такой ответ: ширина линии рассеяния будет такой же, как в случае линии испускания; аналогичный ответ автору неоднократно приходилось получать также в частных беседах. Между тем легко видеть, что при сделанных предположениях рассеянный свет будет монохроматическим, т. е. уширение линии практически полностью отсутствует. Действительно, уравнение движения осциллятора в поле (12), которое считается направленным по оси x, таково:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = f(t) + \frac{e}{m}E_0 e^{i\omega_e t}. \tag{12a}$$

Отсюда

$$x_\omega = \frac{\frac{e}{m}E_0\delta(\omega-\omega_e) + f_\omega}{-\omega^2+\omega_0^2+i\gamma\omega}, \tag{13}$$

и вдали от резонанса, т. е. при $|\omega_e - \omega| \gg \gamma$, а также в предположении, что соударения происходят не слишком часто, абсолютно доминирующим является член, пропорциональный $\delta(\omega - \omega_e)$, поскольку случайная сила f_ω по предположению имеет широкий спектр.

Сказанное ясно, конечно, и без всякого спектрального разложения: при рассеянии света осциллятор совершает вынужденные колебания, частота которых такая

*) Более тщательное вычисление средних см. в книге [9], § 121. Аналогичные рассуждения в применении к электрической цепи см. в статье [10].

же, как у вынуждающей силы (рассеиваемой волны). Соударения же, пока их длительностью $\Delta\tau$ можно пренебречь, приводят к изменению амплитуды и фазы собственных колебаний осциллятора, имеющих частоту $\omega_{\text{к}} = \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma^2/4)}$, которая считается существенно отличной от частоты падающей волны ω_e. В течение времени $\Delta\tau$, когда рассеивает уже другая система, рассеяние изменяется, что может, в частности, приводить к деполяризации рассеянного света [12]. Уширение появляется, конечно, и при приближении к резонансу (в особом рассмотрении, хотя в принципе и вполне ясном, нуждается также рассеяние не монохроматической волны, а чередующихся импульсов).

Вдали от резонанса и при пренебрежении длительностью соударений по сравнению с временем свободного пробега уширение линии рассеяния связано только с движением рассеивателя (такое заключение было подтверждено квантовым расчетом [11]). При этом в первую очередь появляется обычное допплеровское уширение [1, 2, 6]

$$I(\Omega) = \text{const}\cdot e^{-\Omega^2/b^2},$$
$$\Omega = \omega - \omega_e, \quad b^2 = \frac{8kT\omega_e^2 \sin^2(\theta/2)}{Mc^2}, \tag{14}$$

где θ — угол рассеяния и T — температура рассеивающего газа, состоящего из частиц (совокупности осцилляторов) с массой M.

Кроме того, существует уширение, генетически связанное с допплеровским, но с интенсивностью, пропорциональной квадрату давления. Этот эффект был рассмотрен в работе [6] для разреженного газа, когда длина свободного пробега $l > \lambda_0/2\sin(\theta/2)$, $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_e$. При этом в крыле линии (в области $\Omega \gg b$) интенсивность $I(\Omega) = \text{const}\cdot p^2/\Omega^6$, где p — давление. Обсуждаемое уширение обусловлено тем обстоятельством, что при соударениях изменяется проекция скорости атома (осциллятора) на направление наблюдения. Поэтому изменяется и допплеровское смещение частоты, т. е. терпит разрыв производная фазы, или, другими словами, рассеянная волна состоит из участков с разными частотами, хотя и с непрерывной фазой. Естественно, фурье-разложение такой волны имеет дополнительное «крыло», интенсивность которого растет с увеличением давления *).

Область давлений, когда $l \sim \lambda_0/2\sin\frac{\theta}{2}$, является промежуточной и с трудом поддается анализу. Если же $l \ll \lambda_0/2\sin\frac{\theta}{2}$ (сжатый газ), то, как и в случае конденсированных сред, возможен феноменологический подход и, конкретно, рэлеевское рассеяние описывается как рассеяние на звуковых и энтропийных волнах (см. [3]). В этом случае вопрос о ширине линий рассеяния рассмотрен уже давно [13-15, 3]. На ширине линий рассеяния в конденсированной среде мы остановимся в следующем разделе настоящей статьи, сейчас же перейдем к вопросу о ширине линий комбинационного рассеяния света в газах.

Обычно используемая классическая модель, служащая для описания комбинационного (рамановского) рассеяния света молекулой, состоит из осциллятора (обобщенная координата x, скажем, пропорциональная расстоянию между двумя ядрами в двухатомной молекуле), модулирующего электронную поляризуемость молекулы $\alpha(x)$:

$$p(t) = \alpha(x)E = \alpha(x)E_0e^{i\omega_e t}, \qquad \alpha(x) = \alpha(0) + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 x, \tag{15}$$

где p — индуцированный падающим полем E дипольный момент молекулы (подробнее см. [1, 4]).

Изменение координаты x можно, в некотором приближении, описывать уравнением (8). Тогда согласно (3), (8) и (15)

$$p_\omega = \alpha(0)E_0\delta(\omega - \omega_e) + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 \frac{f_\Omega}{-\Omega^2 + \Omega_0^2 + i\gamma\Omega} = p_{\omega e} + p_\Omega, \quad \Omega = \omega - \omega_e, \tag{16}$$

---

*) Если газ состоит из атомов разных сортов (с различными массами), то обсуждаемое уширение содержит также член, пропорциональный Ω^{-4}. Кроме того, дополнительное уширение возникает при наличии соударений, переводящих атомы (молекулы) в состояния с разными поляризуемостями. Отметим, наконец, что в случае вырожденных уровней рассеивающей молекулы на рэлеевское (когерентное) рассеяние накладывается рассеяние, связанное с переходами молекулы с данного на другие подуровни рассматриваемого уровня. По сути дела, речь здесь идет о комбинационном рассеянии, которое происходит уже с уширением линий (см. ниже).

Этими замечаниями автор обязан И. И. Собельману, которого, пользуясь возможностью, благодарит за просмотр рукописи. За замечания, сделанные при чтении рукописи, автор признателен также Т. С. Величкиной и И. А. Яковлеву.

где с целью некоторого единообразия обозначений частота осциллятора ω_0 в (8) обозначена теперь через Ω_0. Первый член в p_ω ответствен за рэлеевское рассеяние и сейчас нас интересовать не будет. Поэтому спектральная плотность комбинационного рассеяния может быть записана в виде

$$I(\Omega)=A\omega_e^4\,|\,p_\Omega\,|^2=\frac{(\gamma\Omega_0^2/\pi)\,I_0}{(\Omega^2-\Omega_0^2)^2+\gamma^2\Omega^2}\,,\qquad I_0=\int\limits_{-\infty}^{+\infty} I(\Omega)\,d\Omega, \tag{17}$$

где положено $\omega=\omega_e$, что справедливо при условии $\Omega \ll \omega_e$; считается также, что $\overline{|\,f_\Omega\,|^2}=\mathrm{const}$. Область частот $\Omega<0$ отвечает красному сателлиту, а область $\Omega>0$ — фиолетовому сателлиту. Если $\Omega_0\gg\gamma$, то для каждого из сателлитов

$$I(\Omega)=\frac{\gamma I_0/4\pi}{(\Omega-\Omega_0)^2+(\gamma^2/4)^2}\,,\qquad \Omega_0\gg\gamma,\qquad \Omega=\omega-\omega_e, \tag{18}$$

где I_0 — полная интенсивность обоих сателлитов. В случае линий испускания или поглощения условие $\omega_0\gg\gamma$ (см. (6)) в оптике всегда выполняется, в силу чего в оптическом диапазоне общая формула (11) не имеет реальной ценности и всегда, при уширении соответствующего типа, пригодно выражение (7). В случае же рассеяния область применимости формулы (17) значительно шире, так как частота Ω_0 может быть мала, как это для некоторого колебания заведомо имеет место, например при приближении к точке фазового перехода второго рода (см. [16, 17] и следующий раздел статьи).

Выше для ширины линии излучения было получено не только выражение (11), но и выражение (5). Если, как это иногда делают и в применении к линиям комбинационного рассеяния, поступать аналогичным образом, т. е. не вводить случайной силы $f(t)$, а записать в (15)

$$x=x_0e^{-\frac{\gamma}{2}t}\cos(\Omega_\text{к}t+\varphi),\qquad \Omega_\text{к}^2=\Omega_0^2-\frac{\gamma^2}{4}\,, \tag{19}$$

то разложение Фурье для

$$p(t)=\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 xE_0e^{i\omega_e t}$$

приводит к формуле типа (5)

$$I(\Omega)=\frac{A'\omega_e^4\,(\Omega_0^2+\Omega^2)}{(\Omega^2-\Omega_0^2)^2+\gamma^2\Omega^2}\,. \tag{20}$$

Именно такое выражение приводится в статье [7], где оно считается более точным, чем выражение (17). Но, как мы видели в разделе 1, ситуация на самом деле обратная, и в рамках принятой модели использовать нужно формулу (17), а не (20). Отметим, что в статье [7] получено также неверное выражение для интенсивности линии испускания (речь идет о формуле (8) из [7], которая отличается от вышеприведенного выражения (5) в силу допущенной в [7] ошибки при дифференцировании выражения (2) по времени без учета разрыва этой функции при $t=0$; выше мы избежали этой ошибки, полагая $(\dot{x})_\omega=\omega^2x_\omega$).

Поскольку полученный результат (17) для ширины линий комбинационного рассеяния, как сказано, аналогичен формуле (11) для ширины линий испускания, может сложиться впечатление, что существенное различие в ширинах линий испускания и рассеяния ограничивается случаем рэлеевского рассеяния. Как мы увидим, однако, такой вывод был бы слишком поспешным, и он фактически относится лишь к простейшим случаям, в частности — к обсуждавшимся осцилляторным моделям, в какой-то мере описывающим рассеяние света в газах. При переходе же к любому рассеянию в конденсированной среде в вопросе о ширинах линий поглощения (испускания) и рассеяния имеется, вообще говоря, существенное различие.

3. ШИРИНА ЛИНИЙ РАССЕЯНИЯ В ЖИДКОСТЯХ И ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ (РЭЛЕЕВСКОЕ РАССЕЯНИЕ, КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПОЛЯРИТОНОВ)

Для рассеяния света в достаточно разреженных газах характерна независимость (некогерентность) рассеяния разными объемами или, как можно считать, разными молекулами (рассеивающими осцилляторами). Для плотных газов и в конденсированных средах, особенно при анализе спектрального состава рассеянного света, рассеяние в разных точках нельзя считать независимым. В этих случаях адекватной картиной, использование которой восходит к известной работе Эйнштейна 1910 г. (см. [18]), является представление о рассеянии на пространственных фурье-компонентах флуктуаций тензора диэлектрической проницаемости или родственное, по сути дела, рассмотрение взаимодействия различных плоских волн, распространяющихся в кристалле (см. [3-5, 15, 17]) *).

Обозначим волновые векторы падающего и рассеянного света через $\mathbf{k}_e$ и $\mathbf{k}_s$, а соответствующие частоты через ω_e и ω_s. Предполагая, что среда для частот ω_e и ω_s является прозрачной, все величины $\mathbf{k}_e$, $\mathbf{k}_s$, ω_e и ω_s считаем вещественными. Тогда рассеивающая волна, скажем, фурье-компонента флуктуационного изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$ (рассматриваем рэлеевское рассеяние без учета анизотропии; подробнее см. [3, 14, 15]), характеризуется частотой Ω и волновым вектором $\mathbf{q}$, равными

$$\Omega = \omega_e - \omega_s, \qquad \mathbf{q} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_s. \tag{21}$$

Если изменение частоты Ω мало, то $k_s \approx k_e = 2\pi n/\lambda_0 = \omega_e n(\omega_e)/c$ и

$$q \equiv \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\frac{\theta}{2} = \frac{2\omega_e n(\omega_e)}{c} \sin\frac{\theta}{2}, \tag{22}$$

где $n(\omega_e)$ — показатель преломления на частоте $\omega_e \approx \omega_s$ и θ — угол рассеяния.

В обсуждаемых условиях интенсивность рассеяния в объеме V, отнесенная к единице телесного угла, равна

$$\left.\begin{aligned} I_{\mathbf{k}_s} &= I_0 \left(\frac{V}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^4 \overline{|\Delta\varepsilon_{\mathbf{q}}|^2} \sin^2\varphi, \\ \Delta\varepsilon_{\mathbf{q}} &= \frac{1}{V} \int \Delta\varepsilon(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{qr}}\, d\mathbf{r}, \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

где I_0 — интенсивность (поток) падающего света, φ — угол между электрическим вектором падающей волны и направлением наблюдения и усреднение (черта сверху) носит характер, обычный в статистической физике.

Спектральный состав рассеянного света определяется кинетикой флуктуаций $\Delta\varepsilon_{\mathbf{q}}$ и конкретно

$$I(\Omega) = A\, \overline{|\Delta\varepsilon_{\mathbf{q},\,\Omega}|^2}, \qquad \varepsilon_{\mathbf{q},\,\Omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\varepsilon_{\mathbf{q}}(t)\, e^{-i\Omega t}\, dt. \tag{24}$$

В довольно хорошем приближении $\Delta\varepsilon_{\mathbf{q}} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T \Delta\rho_{\mathbf{q}}$, где ρ — плотность; флуктуации плотности $\Delta\rho$ в свою очередь разлагаются на флуктуации давления Δp и энтропии ΔS:

$$\overline{(\Delta\rho)^2} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_S^2 \overline{(\Delta p)^2} + \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_p^2 \overline{(\Delta S)^2}.$$

Адиабатические (изоэнтропийные) флуктуации плотности, пропорциональные Δp, изменяются со временем в соответствии с уравнениями гидродинамики, а кинетика изобарических флуктуаций (пропорциональных ΔS) определяется уравнением теплопроводности. Мы не будем подробнее останавливаться на получении всех соответствующих формул (см. [3], а также [13-15]), но все же сделаем в этой связи несколько замечаний.

Если считать оба коэффициента вязкости η и ζ, а также коэффициент теплопроводности $\varkappa$ равными нулю, то звук в жидкости распространяется без поглощения, а флуктуации энтропии не рассасываются. В таких случаях в спектре рассеянного света наблюдался бы триплет из неуширенных линий — в центре линия с несмещенной частотой $\omega = \omega_e$ (при этом $\Omega = \omega - \omega_e = 0$) и дублет Мандельштама — Бриллюэна $\Omega = \pm\,\Omega_0$, причем $\Omega_0 = uq = (2\,un\,\omega_e/c)\sin(\theta/2)$, где u — скорость звука частоты Ω_0. На квантовом языке появление сателлитов $\Omega = \pm\,\Omega_0$ описывается как рассеяние света, сопровождаемое испусканием фонона с энергией $\hbar\Omega_0$ и импульсом $\hbar\mathbf{q} = (\hbar\Omega_0/u)\,\mathbf{q}/q$ (красный сателлит) или поглощением такого же фонона (фиолетовый сателлит).

Если вязкостью и теплопроводностью не пренебрегать, то звук затухает, а энтропийные флуктуации рассасываются, в результате чего все линии триплета уширяются. При этом кинетика изобарических флуктуаций определяется уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \chi\Delta T = f^T(t,\mathbf{r}), \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \chi = \frac{\varkappa}{\rho c_p}, \tag{25}$$

*) Особо можно выделить интересный вопрос о суже́нии линий комбинационного рассеяния в газах при переходе к большим давлениям, но тогда еще удается рассматривать рассеяние на отдельных молекулах [38].

где f^T — случайные «силы», обусловленные тепловым движением в жидкости; флуктуации T при заданном давлении пропорциональны флуктуациям энтропии S и в конечном счете приводят к флуктуациям плотности ρ и проницаемости ε (см. выше).

Поэтому из (24) и (25) получаем

$$I_{\text{изоб}}(\Omega)=A\,\overline{|f^T_{\mathbf{q},\,\Omega}|^2}=\frac{(\gamma/2\pi)\,I_0}{\Omega^2-(\gamma^2/4)},$$
$$\gamma=2\chi q^2=4\left(\frac{\omega_e n}{c}\right)^2\chi(1-\cos\theta),\quad I_0=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}I_{\text{изоб}}(\Omega)\,d\Omega, \tag{26}$$

где, как и ниже, предполагается, что частотная зависимость $\overline{|f_{\mathbf{q},\Omega}|^2}$ несущественна. В случае компонент Мандельштама — Бриллюэна, отвечающих рассеянию на адиабатических флуктуациях, не будем учитывать некоторые тонкости, связанные с дисперсией звука (см. [19]), и воспользуемся поэтому таким уравнением для давления (см. [3]):

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}-u^2\Delta p-\Gamma\Delta\frac{\partial p}{\partial t}=f^p(t,\,\mathbf{r}),\qquad \Gamma=\frac{1}{\rho}\left\{\frac{4}{3}\eta+\zeta+\frac{\varkappa}{c_p}\left(\frac{c_p}{c_V}-1\right)\right\}. \tag{27}$$

Отсюда

$$I_{\text{ад}}=\frac{(\gamma/\pi)\,\Omega_0^2 I_0}{(\Omega^2-\Omega_0^2)^2+\gamma^2\Omega^2},$$
$$\Omega_0=uq=\frac{2u\omega_e n}{c}\sin\frac{\theta}{2},\qquad \gamma=\Gamma q^2,\qquad I_0=2I_0^{\text{МБ}}=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}I_{\text{ад}}(\Omega)\,d\Omega, \tag{28}$$

где $I_0^{\text{МБ}}$ — полная интенсивность одного сателлита; для узких линий (при $\gamma\ll\Omega_0$) для каждого из сателлитов

$$I^{\text{МБ}}(\Omega)=\frac{(\gamma/2\pi)\,I_0^{\text{МБ}}}{(\Omega-\Omega_0)^2+(\gamma^2/4)},\qquad I_0^{\text{МБ}}=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}I^{\text{МБ}}(\Omega)\,d\Omega,$$
$$\frac{\gamma}{2}=\frac{q^2}{2\rho}\left\{\frac{4}{3}\eta+\zeta+\frac{\varkappa}{c_p}\left(\frac{c_p}{c_V}-1\right)\right\},\qquad q^2=2\left(\frac{n\omega_e}{c}\right)^2(1-\cos\theta). \tag{29}$$

Полученные формулы с точностью до обозначений совпадают с хорошо известными выражениями (см. [3, 13–15]; в книге [15], например, через γ обозначена величина $\gamma/2$ в (26) или (29)). Вывод формул тем не менее был приведен, чтобы подчеркнуть остающийся обычно в тени факт — использование вынужденных, а не свободных решений уравнений движения (в данном случае речь идет об уравнениях (25) и (27)). Между тем, если бы мы интересовались распространением звука в жидкости, то в рассматриваемом приближении использовали бы уравнение

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}-u^2\Delta p-\Gamma\Delta\frac{\partial p}{\partial t}=0, \tag{30}$$

решение которого для монохроматической плоской волны с вещественным $\mathbf{q}$ имеет вид

$$p=p_0e^{i(\Omega_q t-\mathbf{qr})}=p_0e^{-\frac{\gamma}{2}t}e^{i(\Omega'_q t-\mathbf{qr})},$$
$$\Omega_q=\Omega'_q+i\frac{\gamma}{2},\qquad \gamma=\Gamma q^2,\qquad \Omega'_{\mathbf{q}}=\sqrt{\Omega_0^2-\frac{\gamma^2}{4}},\qquad \Omega_0^2=u^2q^2. \tag{31}$$

Если же, как это отвечает другой возможной постановке задачи, считать вещественной частоту Ω_q, то комплексным будет волновой вектор $\mathbf{q}$, ибо из уравнения (30) вытекает только общая связь (дисперсионное уравнение)

$$\Omega_{\mathbf{q}}^2-u^2q^2-i\Gamma\Omega_q q^2=0. \tag{32}$$

В случае же рассеяния света обе величины Ω и $\mathbf{q}$ в (21) являются вещественными в силу вещественности $\mathbf{k}_e$, $\mathbf{k}_s$, ω_e и ω_s. Такие «звуковые» волны могут распространяться в среде только потому, что речь идет о вынужденных решениях уравнения (27). К вынужденным решениям дисперсионное уравнение, очевидно, не относится. Таким образом, при учете поглощения звука, строго говоря, неверно говорить о рассеянии света с поглощением или испусканием фонона — поглощается и испускается не звуковая волна, могущая свободно распространяться в данной среде, а некоторое вынужденное звуковое возмущение с частотой Ω и волновым вектором $\mathbf{q}$, определяемыми согласно

(21). Сказанное не мешает, вообще говоря, использовать измерения ширины линий рассеяния для определения коэффициента поглощения гиперзвука. Действительно, определяя из (28) или (29) величину γ, мы тем самым находим коэффициенты Γ или γ и для распространения звука (см. (31)). Но дело обстоит так просто лишь в силу пренебрежения дисперсией звука, т. е. зависимостью коэффициентов вязкости и теплопроводности от частоты. При сильном поглощении, и вообще в общем случае, так поступать нельзя, и определение скорости и затухания гиперзвука (т. е. исследование дисперсионного уравнения $F(\Omega_q, \mathbf{q}) = 0$ для распространения звука) методом рассеяния света может оказаться затруднительным. Аналогичная ситуация имеет место и в других случаях, например при рассеянии света в кристаллах с образованием экситонов (см. [8] и ниже).

Весьма интересный и своеобразный случай рассеяния света имеет место вблизи точек фазового перехода второго рода или фазового перехода первого рода, близкого к переходу второго рода. Этот вопрос обсуждается уже довольно давно [5, 16, 17, 20-23], но, к сожалению, остается недостаточно ясным. С одной стороны, не приходится сомневаться в существовании критических флуктуаций и своеобразной опалесценции вблизи точек фазового перехода второго рода. В частности, это относится и к $\alpha \rightleftarrows \beta$-переходу в кварце, при котором наблюдается также аномальное рассеяние рентгеновских лучей [24] и нейтронов [25]. С другой стороны, в теории [16, 17, 20, 22] не была учтена возможность появления двойников *), а в экспериментах с кварцем [21, 23] относительная роль рассеяния на флуктуациях параметра упорядочения и на микродвойниках тоже остается неясной. Проблема рассеяния света вблизи точек фазовых переходов второго рода (и родственных переходов первого рода), несомненно, заслуживает дальнейшего экспериментального и теоретического исследования. То, что она не привлекает должного внимания, остается нам непонятным и скорее всего обусловлено какими-то случайными причинами.

В последние несколько лет все шире разворачиваются исследования комбинационного рассеяния света в твердых телах с рождением различных возбуждений — экситонов, поляритонов, магнонов и т. п. (см. [4, 5, 8, 26-32]). Этот круг вопросов заслуживает специального обзора **). Здесь же остановимся только на ширине линий рассеяния с образованием поляритонов (реальных экситонов), поскольку соответствующее рассмотрение [8] довольно тесно связано с предшествующей частью настоящей статьи.

Поляритонами или, реже, реальными экситонами принято называть экситоны, распространяющиеся в кристаллах и рассматриваемые с учетом запаздывания; по сути дела, это значит, что речь идет о «нормальных» электромагнитных волнах или фотонах в среде (подробнее см. указанную выше литературу, а также [33-35]). Рассеяние света с образованием поляритонов (и, конкретно, одного поляритона) при пренебрежении затуханием поляритонов представляет собой рассеяние, при котором в среде испускается (или поглощается) «нормальная» электромагнитная волна — поляритон с частотой Ω и волновым вектором $\mathbf{q}$, удовлетворяющими условиям (21). Другими словами, обсуждаемый процесс вполне аналогичен рассеянию с образованием сателлитов Мандельштама — Бриллюэна в жидкостях (твердых телах), но с заменой фононов поляритонами (реальными экситонами) ***).

Ограничимся для простоты оптически изотропной средой ****) и будем пренебрегать пространственной дисперсией. Тогда оптические свойства среды характеризуются

*) Вычисления [16, 17, 20, 22] базируются на теории фазовых переходов Ландау, которая неточна вблизи самой точки перехода. Однако, как уже подчеркивалось в [17, 20] в применении к рассеянию света, использование теории типа Ландау, по-видимому, имеет значительно бóльшую область применимости, чем в случае вычислений теплоемкости или рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, сопровождающегося большим изменением волнового вектора (в случае рассеяния света волновой вектор света изменяется на величину $q = (2n\omega_e/c)\sin(\theta/2) \leqslant 4\pi/\lambda_0 \leqslant 3\cdot10^{-5} см^{-1}$).

**) Этой проблеме в 1968 г. была посвящена Международная конференция, труды которой опубликованы [5]. В июле 1971 г. в Париже состоялась 2-я Международная конференция, посвященная рассеянию света в твердых телах, которая, судя по программе, отразила исключительно бурное и широкое развитие соответствующих исследований. Труды конференции будут опубликованы и ссылка на них дана (см. [32]), хотя автор, конечно, еще не мог с ними ознакомиться.

***) Введение термина «реальный экситон» связано с тем, что рассматриваются также другие экситоны, например кулоновские и механические (см. [33-35]). Подчеркнем также, что терминология в этой области не установилась, чтó нужно иметь в виду при ознакомлении с литературой.

****) Обсуждаемый здесь «трухфотонный» процесс (речь идет о взаимодействии трех волн или трех фотонов в среде, обладающих частотами ω_e, ω_s и Ω) возможен лишь в среде без центра симметрии, но к числу таких сред принадлежат и негиротропные, кубические кристаллы класса $T_d \equiv \overline{4}3m$ (ZnS, ZnSe и др.), которые при неучете эффектов пространственной дисперсии высшего порядка являются оптически изотропными (это значит, что $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon(\omega)\delta_{ij}$).

диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$. Как и выше в случае рэлеевского рассеяния, будем считать среду прозрачной для падающей и рассеянной волн с частотами ω_e и ω_s. Это значит, что $\varepsilon(\omega_e)$ и $\varepsilon(\omega_s)$ являются вещественными величинами, т. е. можно положить $\varepsilon''(\omega_e) = \varepsilon''(\omega_s) = 0$. Что же касается рассеивающей волны с частотой $\Omega = \omega_e - \omega_s$, то ее поглощением, вообще говоря, пренебречь нельзя.

Если волна с частотой Ω свободно распространяется в данной среде, то для нее дисперсионное соотношение имеет вид

$$\frac{c^2q^2}{\Omega^2} \equiv (n - i\varkappa)^2 = \varepsilon(\Omega) = \varepsilon'(\Omega) - i\varepsilon''(\Omega). \tag{33}$$

Это соотношение, разумеется, есть обычное выражение, связывающее Ω и $\mathbf{q}$ при распространении поперечных электромагнитных волн в изотропной среде. В силу (33) «нормальные» (свободные) волны, распространяющиеся в среде в любом направлении z, таковы:

$$E = E_0 \exp\left\{-\frac{\Omega}{c}\varkappa z + i\left(\Omega t - \frac{\Omega}{c} nz\right)\right\},$$
$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{2} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon'}{2}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon''}{2}\right)^2}}, \qquad \varkappa = \sqrt{-\frac{\varepsilon'}{2} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon'}{2}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon''}{2}\right)^2}}. \tag{34}$$

В результате наличия поглощения (т. е. при условии $\varepsilon''(\Omega) \neq 0$) нормальные волны (поляритоны) поглощаются и, например, при вещественной частоте Ω волновой вектор $\mathbf{q}$ в нормальных волнах является комплексным. Но при рассеянии света с образованием поляритонов эти последние в силу (21) должны обладать вещественными Ω и $\mathbf{q}$. Кажущееся противоречие *) устраняется, если вспомнить, что рассеяние является вынужденным процессом **) и к «поляритонам», образующимся при рассеянии, дисперсионное уравнение (33) отношения не имеет. Другими словами, только при пренебрежении поглощением можно в буквальном смысле говорить о комбинационном рассеянии с образованием поляритонов. При учете же поглощения образуется не свободный поляритон, а некоторая поляритоноподобная волна. Последнее не мешает, конечно, использованию комбинационного рассеяния света для изучения поляритонов. Ситуация в этом отношении аналогична обсуждавшейся выше в случае рэлеевского рассеяния в жидкостях. Конкретно, для рассеяния с образованием «поляритонов» получается формула для ширины линии [8, 28] $I(\Omega, \mathbf{q})$, в которой фигурируют те же параметры, которые определяют и распространение «нормальных» электромагнитных волн—поляритонов. За некоторыми дальнейшими подробностями и самой формулой для ширины линии рассеяния мы отсылаем к статье [8], излагать здесь содержание которой вряд ли целесообразно, поскольку она легко доступна. Отметим здесь лишь то обстоятельство, что в работе [8] не вводятся случайные «силы» $f(t, \mathbf{r})$, рассмотрение которых особенно удобно при классическом подходе к задаче о рассеянии. Вместо этого в статье [8] в уравнении для поля поляритонов в явном виде фигурирует «сила», учитывающая воздействие на среду электрических полей падающей и рассеянной волн. Такой подход, эквивалентный рассмотрению энергии взаимодействия падающей и рассеянной волн со звуковой или экситонной волной, образующейся (поглощающейся) в результате рассеяния, естествен в тех случаях, когда вычисление интенсивности необходимо или целесообразно проводить в рамках квантовой теории.

Приведенные в настоящем разделе примеры, как можно думать, продемонстрировали специфику вопроса о ширине линий рассеяния света по сравнению с рассмотрением ширины линий поглощения света или звука, которая определяется свободными уравнениями распространения соответствующих волн. Так, например, поляритонная линия поглощения образуется при поглощении в кристалле падающей на него свободной волны с частотой Ω (разумеется, для получения линии частоту Ω нужно изменять), т. е. сводится к определению показателя поглощения $\varkappa(\Omega)$, фигурирующего в дисперсионном соотношении (33).

Проблема ширины линий рассеяния света (особенно, если иметь в виду также вынужденное комбинационное и рэлеевское рассеяние [36, 37], не говоря уже о рассеянии

*) То обстоятельство, что здесь усматривалась некоторая трудность, ясно, например, из статей [26] и [28]. Так, в статье [26] была сделана попытка связать Ω и $\mathbf{q}$ в максимуме линии комбинационного рассеяния соотношением $c^2q^2/\Omega^2 = n^2$; в статье [28] обсуждается связь $c^2q^2/\Omega^2 = \varepsilon'(\Omega)$. В обоих случаях это сделано для того, чтобы в правой части дисперсионного соотношения стояла вещественная величина. Такой подход не приводит к согласию с наблюдениями и, главное, неверен по существу, так как Ω и $\mathbf{q}$ в образовавшемся при рассеянии «поляритоне» вообще не связаны между собой дисперсионным соотношением.

**) Здесь имеется в виду любое рассеяние, в том числе и спонтанное рассеяние, а не только так называемое вынужденное рассеяние, возникающее при рассеянии волн с большой интенсивностью [3, 4, 36, 37].

электромагнитных волн в плазме и на релятивистских частицах) представляется довольно многогранной и важной. Она оставалась в прошлом несколько в тени в связи с чисто экспериментальными трудностями — отсутствием подходящих источников монохроматического света, что особенно препятствовало широкому размаху исследований *ширины линий рассеяния*. Сейчас же, с использованием лазеров, такое препятствие отпало, что уже привело к отмечавшемуся выше впечатляющему размаху разнообразных исследований рассеяния света во всевозможных средах. В частности, все чаще исследуется спектральный состав (ширина) линий рассеяния, и, как можно думать, такая тенденция сохранится и укрепится. В связи с этим автор надеется, что настоящая статья окажется полезной, хотя за ее пределами и оказались многие конкретные вопросы теории ширины линий рассеяния в различных средах.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. Борн, Оптика, Харьков, ГНТИ Украины, 1937.
2. И. И. Собельман, Введение в теорию атомных спектров, М., Физматгиз, 1963; Ш. Чен, М. Такео УФН **66**, 391 (1958).
3. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, М., Физматгиз, 1965.
4. М. М. Сущинский, Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М., Физматгиз, 1969; В. С. Горелик, М. М. Сущинский, УФН **98**, 237 (1969).
5. Proc. Intern. Conference on the Light Scattering Spectra in Solids (G. B. Wright Ed.), Springer, New York, 1969.
6. В. Л. Гинзбург, ДАН СССР **30**, 397 (1941).
7. I. Laulicht, V. Halpern, Amer. J. Phys. **39**, 154 (1971).
8. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ **61**, 1243 (1971).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964.
10. В. Л. Гинзбург, УФН **46**, 348 (1952).
11. И. И. Собельман, ДАН СССР **88**, 653 (1953).
12. J. P. McTague, G. Birnbaum, Phys. Rev. **A3**, 1376 (1971).
13. M. Leontowitsch, Zs. Phys. **72**, 247 (1931).
14. В. Л. Гинзбург, ДАН СССР **42**, 172 (1944); Изв. АН СССР, сер. физ. **9**, 174 (1945).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1957, § 96.
16. В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, ЖЭТФ **39**, 192 (1960).
17. В. Л. Гинзбург, УФН **77**, 621 (1962).
18. A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1275 (1910) (см. А. Эйнштейн, Собрание научных трудов, т. 3, М., «Наука», 1966, стр. 216).
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1953, гл. 8.
20. В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, в «Сборнике памяти Г. С. Ландсберга», М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 104; J. Phys. Chem. Solids **6**, 51 (1958).
21. И. А. Яковлев, Т. С. Величкина, УФН **63**, 411 (1957).
22. А. П. Леванюк, А. А. Собянин, ЖЭТФ **53**, 1024 (1967).
23. S. M. Shapiro, H. Z. Cummins, Phys. Rev. Lett. **21**, 178 (1968).
24. K. Ishida, G. Honjo, J. Phys. Soc. Japan **26**, 1558 (1969).
25. A. D. Axe, G. Shirane, Phys. Rev. **B1**, 342 (1970).
26. H. F. Puthoff, R. H. Pantell, B. G. Huth, M. A. Chacon, J. Appl. Phys. **39**, 2144 (1968).
27. A. S. Pine, G. Dresselhaus, Phys. Rev. **188**, 1489 (1969).
28. H. J. Benson, D. G. Mills, Phys. Rev. **B1**, 4835 (1970).
29. Л. Н. Овандер, УФН **86**, 3 (1965).
30. S. R. Chinn, Phys. Rev. **B3**, 121 (1971).
31. R. Bendow, Phys. Rev. **B2**, 5051 (1970); **B4**, 552 (1971).
32. Proc. 2nd International Conference on Light Scattering in Solids, Flamarion Science, Paris, 1971.
33. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., «Наука», 1965.
34. В. М. Агранович, Теория экситонов, М., «Наука», 1968.
35. V. M. Agranovich, V. L. Ginzburg, сборник Progr. Optics 9, 237 (1971).
36. Н. Бломберген, УФН **97**, 307 (1969).
37. В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, УФН **98**, 441 (1969).
38. В. А. Алексеев, И. И. Собельман, ЖЭТФ **55**, 1874 (1968); Acta Phys. Polon. **34**, 579 (1968).