### 1972 г. Март

Том 106, вып. 3

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.338

# СПЕКТРОСКОНИЯ ОПТИЧЕСКОГО СМЕШЕНИЯ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ К ЗАДАЧАМ ФИЗИКИ, ХИМИИ, БИОЛОГИИ И ТЕХНИКИ \*)

## Дж. Бенедек

#### СОДЕРЖАНИЕ

1.	ведение	481 -
II.	пектрометр квадратичного детектирования (спектрометр с самобиением	
		483
III.	пектрометр оптического гетеродинирования	490
IV.	Јрименения спектроскопии оптического смешения	492
Циті	ованная литература	503

## **І. ВВЕДЕНИЕ**

Для статистической механики является принципиальным, что системы из многих частиц никогда не обнаруживают полного единообразия. Напротив, описывающие систему термодинамические параметры постоянно флуктуируют относительно своих наиболее вероятных значений. Ниже мы рассмотрим, каким образом световые лучи могут быть использованы для обнаружения этих флуктуаций и измерения их амплитуд, характерных частот и времен жизни. Требуемый источник света должен обязательно иметь высокую интенсивность и монохроматичность. Такие характеристики имеют лазеры непрерывного действия. Для того чтобы проанализировать временную зависимость флуктуаций, необходимо провести анализ спектра света, рассеянного вследствие этих флуктуаций. Так как эти флуктуации очень медленные по сравнению с частотой световой волны, требуются спектрометры с очень высоким разрешением. Необходимое разрешение так высоко, что обычная оптическая спектроскопия не соответствует требованиям. Скорее мы должны использовать методы спектросконии оптического смешения.

<sup>\*)</sup> George B. Benedek, Optical Mixing Spectroscopy, with Applications to Problems in Physics, Chemistry, Biology and Engineering, сборник Polarisation, Matiere et Rayonnement, Presses Universitaires de France, Paris, 1969, р. 49. Перевод И. М. Арефьева.

Идея спектроскопии методом оптического смешения была впервые высказана Г. С. Гореликом в 1947 г. <sup>38</sup>. Горелик назвал этот спектральный метод демодуляционным анализом света. Первыми практически реализовали его Форрестер, Гудмунсен и Джонсон в 1955 г. <sup>39</sup>. После появления когерентных источников света — лазеров методы фотосмешения стали широко применяться для анализа спектрального состава лазерного света (см., например, <sup>40</sup>). Профессор Массачусетского технологического института в США Дж. Бенедек был среди тех, кто первым применил эти методы к исследованию спектра расселиного лазерного света. В данном обзоре нашла свое отражение бо́льшая часть работ по этой проблеме, выполненных до 1968 г. Донолнительную литературу можно найти в работе Чу <sup>41</sup>. (Прим. nepee.)

И лазер и спектрометры оптического смешения можно рассматривать как распространение на диапазон оптических частот устройств и методов. общепринятых в радиочастотных и микроволновых линиях связи. Действительно, может быть, полезно описать лазер, процесс рассеяния и спектрометр оптического смещения на языке теории связи. Лазерный луч, падающий на рассеивающую среду, является «несущей волной». осциллирующей в данном случае с оптической частотой (~5.1014 ги). В процессе рассеяния появляется новая, рассеянная волна, основная частота которой та же, что и для падающей световой волны \*), но амплитуда и фаза этой рассеянной волны модулированы синхронно с флуктуациями диэлектрической постоянной среды. Чтобы извлечь информацию, содержащуюся в модуляции, нужно демодулировать рассеянный свет и получить спектральную плотность мощности модуляции. На оптических частотах демодуляция обычно выполняется с помощью спектрометра с дифракционной решеткой или интерферометром Фабри — Перо. В такого рода устройствах сначала осуществляется фильтрация на оптической частоте, а затем прием излучения, прошедшего через фильтр, с помощью фотопластинки либо фотоэлемента. Недостаток таких оптических спектрометров определяется тем, что чрезвычайно трудно сделать узкополосный фильтр, когда основная частота так высока. Наилучший из таких фильтров, эталон Фабри — Перо, имеет полезную разрешающую силу  $v/\Delta v$ (которая эквивалентна добротности Q радиочастотного фильтра) порядка 107. Поэтому такие оптические спектрометры не могут разрешить спектральные компоненты с шириной меньше чем ~10 Мгц. Однако тепловые флуктуации диэлектрической постоянной могут приводить к появлению спектральных линий с шириной до 10 ги, что на шесть порядков меньше, чем можно измерить оптически. Для того чтобы понять, каким образом можно разрешить такие узкие линии, мы должны вспомнить, что подобные проблемы возникали в радиочастотном и микроволновом диапазонах. В том случае решение проблемы разрешающей силы достигалось разработкой «супергетеродинных» и «монодинных», или видеоприемников. В этих устройствах основная частота несущей волны сначала сдвигается до некоторой более низкой частоты с помощью нелинейного смещения. Затем на этой низкой частоте, где имеются узкополосные фильтры, спектр анализируется прохождением по нему узкополосным фильтром. Таким образом, в то время как оптический спектрометр фильтрует на оптической частоте, в рапиочастотных и микроволновых устройствах фильтрация осуществляется только после того, как несущая частота с помощью смесителя сдвинута до подходящей низкой частоты. Спектроскопия оптического смешения является приложением этих методов радио и микроволновых частот в диапазоне оптических частот с фотоумножителем или фотодиодом в качестве требуемого смесителя. Названные фоточувствительные элементы производят фототок, пропорциональный квадрату полного электрического поля света, падающего на фотокатод, Форрестер указал 1, что спектрометры оптического смешения являются аналогами супергетеродинных и монодинных, или видеоприемников. Прежде чем описать эти два спектрометра более подробно, следует заметить, что информация о спектре рассеянного света может быть также получена при исследовании временного распределения числа испущенных фотоэлектронов. Отклонение этого

<sup>\*)</sup> Речь идет о рассеянии вследствие рассасывающихся флуктуаций. При рассеянии вследствие распространяющихся флуктуаций в спектре рассеянного света появляются смещенные компоненты. Например, при рассеянии вследствие флуктуаций давления, распространяющихся со скоростью звука, в спектре рассеянного света появляются компоненты Мандельштама — Бриллюэна, смещенные на частоту звуковой волны, ответственной за рассеяние. Подробнее см. 42. (Прим. nepes.)

распределения от чисто пуассоновского содержит в себе требуемую спектральную информацию. Нужно указать, однако, что если электрическое поле рассеянной волны отражает собой гауссов случайный процесс, то метод счета фотонов дает не больше сведений, чем методы гетеродинирования и квадратичного детектирования. Сверх того, метод счета фотонов не является более чувствительным и требует довольно сложной электронной счетной и импульсной модуляционной аппаратуры.

# **II. СПЕКТРОМЕТР КВАДРАТИЧНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ** (СПЕКТРОМЕТР С САМОБИЕНИЕМ СВЕТА)

Чтобы понять работу этого спектрометра, мы должны вспомнить, что световая волна имеет спектр, потому что ее электрическое поле не является полностью правильной синусоидальной функцией времени, его амплитуда и фаза испытывают случайные флуктуации. Согласно теореме Винера — Хинчина спектр световой волны связан с временной зависимостью ее электрического поля через статистическую среднюю величину — функцию корреляции  $R_E(\tau)$ , — определяемую соотношением

$$R_{E}(\tau) = \langle E(t+\tau) E^{*}(t) \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} E(t+\tau) E^{*}(t) dt, \qquad (1)$$

где *E*—электрическое поле световой волны. Теорема Винера—Хинчина связывает спектр *G* (v) световой волны с функцией коорреляции и наоборот через соотношения

$$G(\mathbf{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} R_E(\mathbf{\tau}) \, e^{2\pi i \mathbf{v} \mathbf{\tau}} \, d\mathbf{\tau}, \qquad (2)$$

$$R_E(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{v}') \, e^{-2\pi i \mathbf{v}' \tau} \, d\mathbf{v}'. \tag{3}$$

В рассматриваемом случае анализируемое электрическое поле принадлежит световой волне, рассеянной на флуктуациях диэлектрической постоянной среды, и может быть представлено в виде

$$E_{\text{pacc}}(t) = \delta E(t) e^{-i\omega_0 t}, \tag{4}$$

где амплитуда  $\delta E(t)$  пропорциональна флуктуации диэлектрической постоянной, ответственной за рассеяние в соответствии с условием Брэгга. Временная зависимость  $\delta E$  отражает собой временную зависимость тепловых флуктуаций. Выражение (4) явно показывает, что рассеянное поле имеет вид полностью модулированной несущей волны. Временная зависимость модуляции определяет ширину спектра рассеянного света. Подставляя (4) в (1) и результат в (2), получим

$$G(\mathbf{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta E(t+\tau) \, \delta E^*(t) \rangle \, e^{2\pi i \, (\mathbf{v}-\mathbf{v}_0) \, \tau} \, d\tau.$$
 (5)

Выражение (5) показывает, что спектр рассеянного света концентрируется около оптической частоты  $\omega_0$ ; однако представляющая для нас интерес информация содержится в функции корреляции  $\langle \delta E(t + \tau) \, \delta E^*(t) \rangle$ , которая имеет только низкочастотные компоненты. Каким образом данную функцию корреляции можно получить с помощью спектрометра квадратичного детектирования? На рис. 1 дана блок-схема такого спектрометра. Свет, рассеянный под углом  $\theta$ , собирается линзой, проходит точечную диафрагму и падает на поверхность фотокатода фотоумножителя или фотодиода. Спектр флуктуаций фототока анализируется с помощью спектроанализатора, который состоит из узкополосного фильтра с переменной основной частотой, квадратичного детектора для выходного сигнала с фильтра и временно́го усреднителя для получения средней мощности, прошедшей через фильтр. Спектральная плотность мощности далее регистрируется как функция частоты фильтра на самописце, следующем за анализатором спектра. Рассмотрим, каким образом спектр фототока связан со спектром рассеянного света.

Фототок, усредненный за короткий промежуток времени, пропорционален интенсивности падающего света:

$$i(t) = \left(\frac{Ge\eta}{hv}\right) \int_{A} \frac{c}{8\pi} |E(r, t)|^2 dA.$$
(6)

Ток прямо пропорционален интегралу от падающего потока по площади, определяемой собирающей линзой и апертурой. *G* — коэффициент усиления фотодетектора, *e* — заряд электрона, η — эффективность выхода



Рис. 1. Блок-схема спектрометра квадратичного детектирования.

фотоэлектронов, hv — энергия светового кванта. Фототок изменяется во времени из-за флуктуаций в  $|E(r, t)|^2$ . Кроме того, если рассматриватьфототок как последовательность импульсов, то существуют также фототоки очень малого временно́го масштаба, которые ответственны за дробовый шум. Выражение (6) описывает фототок, усредненный по времени, малому по сравнению с временем корреляции флуктуаций  $|E(t)|^2$ , но большему по сравнению с обратным значением световой частоты. Входящая в (6) интенсивность электрического поля имеет важные пространственно-когерентные свойства. Дополнительно к усредненной по времени части интенсивность в данной точке имеет флуктуацию  $\delta |E(r, t)|^2 =$  $= \langle |E(r, t)|^2 \rangle - |E(r, t)|^2$ , которая становится все меньше и меньше связанной с флуктуацией интенсивности в другой точке пространства, когда эти две точки разносятся. Если  $\Delta A$  — площадь на волновом фронте, вдоль которой существует пространственная когерентность в  $\delta |E|^2$ , и если  $r_i$  внутри  $\Delta A$ , а  $r_i$  снаружи  $\Delta A$ , то

$$\langle \delta | E(r_i, t) |^2 \delta | E(r_j, t') |^2 \rangle = 0 \quad \text{для} \quad \text{всех } t \neq t'^* \}.$$
(7)

Интеграл (6) можно, следовательно, представить в виде суммы вкладов света от каждой из площадей когерентности  $\Delta A$ , собираемого

<sup>\*)</sup> Разработан звездный интерферометр Брауна — Твисса для измерения площади когерентности в поле световой волны, приходящей от звезды, путем определения максимальных расстояний, на которых флуктуации интенсивности скоррелированы. Из размеров этой площади когерентности можно определить угловой диаметр звезды.

системой из линзы и апертуры. Полный фототок i(t) является суперпозицией вкладов от полного числа N отдельных площадей когерентности, т. е.

$$i(t) = \sum_{j=1}^{N} \langle i_j(t) \rangle + \delta i_j(t).$$
(8)

В интересах упрощения примем, что каждая из площадей когерентности имеет величину  $\Delta A$  и что в каждой из них среднее значение  $|E(t)|^2$  одно и то же. Тогда

$$\langle i_j(t) \rangle = (Genc/8\pi hv) \Delta A \langle | E(t) |^2 \rangle, \qquad (9)$$

$$\delta i_j(t) = (Ge\eta c/8\pi h\nu) \Delta A (\langle | E(t) |^2 \rangle - | E(r_j, t) |^2).$$
(10)

Так как флуктуации интенсивности для двух различных площадей когерентности нескоррелированы, то

$$\langle \delta i_j(t) \, \delta i_k(t') \rangle = 0, \quad j \neq k. \tag{11}$$

Функция корреляции фототока  $R_i(\tau)$  имеет вид

$$R_{i}(\tau) = \langle i(t) i(t+\tau) \rangle =$$

$$= \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} \left( \langle i_{j}(t) \rangle + \delta i_{j}(t) \right) \left( \langle i_{k}(t+\tau) \rangle + \delta i_{k}(t+\tau) \right) + Ge\left( \sum_{j=1}^{N} \langle i_{j}(t) \rangle \right) \delta(\tau), \quad (12)$$

где последний член представляет собой вклад в функцию корреляции фототока от дробового шума. δ(τ) есть дельта-функция Дирака. Обозначим также усредненный по времени фототок через *i*<sub>0</sub>:

$$i_0 = \sum_j \langle i_j(t) \rangle. \tag{13}$$

Используя (11) и (13), найдем, что формула (12) может быть записана как

$$R_{i}(\tau) = i_{0}^{2} \left( 1 + \frac{1}{N} \frac{\langle \delta i_{j}(t) \, \delta i_{j}(t+\tau) \rangle}{\langle i_{j}(t) \rangle^{2}} \right) + Gei_{0} \delta(\tau).$$

$$(13')$$

Второй член внутри скобок можно связать с функцией корреляции флуктуаций интенсивности света, используя (9) и (10):

$$\frac{\langle \delta i_j(t) \ \delta i_j(t_{|}, \tau) \rangle}{\langle i_j(t) \rangle^2} = \frac{\langle | E(t) |^2 | E(t_{|} - \tau) |^2 \rangle - \langle | E(t) |^2 \rangle^2}{\langle | E(t) |^2 \rangle^2} , \qquad (14)$$

где мы опустили координату  $r_j$  в аргументе E, как несущественную в данный момент. Теперь можно видеть, что флуктуации фототока содержат в себе только модуляцию оптической несущей волны. Процесс возведения в квадрат поля, который имеет место в фотодетекторе, устранил несущую волну. Мы видим, что флуктуации фототока несут информацию не о  $\langle E(t) E^*(t+\tau) \rangle$ , а о  $\langle | E(t) |^2 | E(t+\tau) |^2 \rangle$ . Эти две величины могут быть связаны друг с другом очень просто, если электрическое поле представляет собой гауссов случайный процесс. Под этим мы подразумеваем, что распределение вероятности для E в различные моменты времени  $t_1, \ldots, t_n$  ( $P(E(t_1) E(t_2) \ldots E(t_n))$ ) есть многовариационное гауссово распределение <sup>2</sup>, <sup>4</sup>. Если флуктуация диэлектрической постоянной, ответственная за рассеяние, представляет собой гауссов случайный процесс или, что то же самое, если  $\delta E(t)$  в формуле (4) описывается гауссовым случайным процессом, то мы можем связать вторые моменты рассеянного поля с первыми моментами через соотношение

$$\langle |E(t)|^2 |E(t+\tau)|^2 \rangle = \langle |E(t)|^2 \rangle^2 + |\langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle|^2.$$
(15)

Подставляя это в выражение (14), находим

$$R_{i}(\tau) = i_{0}^{2} \left( 1 + \frac{1}{N} \frac{|\langle E^{*}(t) E(t+\tau) \rangle|^{2}}{\langle |E(t)|^{2} \rangle^{2}} \right) + Gei_{0}\delta(\tau).$$

$$(16)$$

Таким образом, функция корреляции фототока имеет три составляющие: составляющую постоянного тока, составляющую дробового шума и составляющую (второй член в вышеприведенной формуле), пропорциональную временной функции корреляции для поля рассеянного света. Эта часть содержит интересную информацию о низкочастотной модуляции несущей волны. Подставив (4) в (16), получим

$$R_{i}(\tau) = i_{0}^{2} \left( 1 + \frac{1}{N} \frac{|\langle \delta E^{*}(t) \ \delta E(t+\tau) \rangle|^{2}}{\langle | \delta E(t) |^{2} \rangle^{2}} \right) + Gei_{0}\delta(\tau).$$

$$(17)$$

Эта интересная часть функции корреляции фототока составляет лишь 1/N-ю составляющей постоянного тока, поскольку флуктуации фототока от каждой из площадей когерентности нескоррелированы и не складываются, как компоненты постоянного тока от каждой из N площадей когерентности.

Функция корреляции фототока может быть измерена одним из двух эквивалентных способов. Можно найти ее прямо с помощью «коррелятора сигнала», который фактически вычисляет  $\langle i(t) i(t+\tau) \rangle$  с помощью линии задержки и ячейки памяти. Этот метод имеет определенное преимущество в быстроте получения информации. Второй способ, по-видимому, наиболее применимый, состоит в использовании волнового анализатора для измерения спектра флуктуаций фототока. Блок-схема этого метода показана на рис. 1. Полученный таким образом спектр фототока является просто фурье-преобразованием функции корреляции в соответствии с теоремой Винера — Хинчина (2). А именно:

$$G_{i}(\mathbf{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{i}(\mathbf{\tau}) e^{2\pi i \mathbf{v} \mathbf{\tau}} d\mathbf{\tau}.$$
 (18)

Подставляя (17) в (18), находим

$$G_{i}(\mathbf{v}) = i_{0}^{2}\delta(\mathbf{v}) + \frac{i_{0}^{2}}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|R_{\delta E}(\tau)|^{2}}{(R_{\delta E}(0))^{2}} e^{2\pi i \mathbf{v}\tau} d\tau + Gei_{0},$$
(19)

$$R_{\delta E}(\tau) = \langle \delta E^*(t) \, \delta E(t+\tau) \rangle. \tag{20}$$

Из формулы (19) или из формулы (17) видно, что спектр фототока при самобиении света дает информацию о квадрате абсолютной величины функции корреляции оптического поля. Следовательно, спектрометр квадратичного детектирования устраняет не только несущую частоту, но также и какую-либо информацию о фазе, связанной с функцией корреляции  $R_{\delta E}$  (т). Другими словами, если  $R_{\delta E}$  (т) — комплексная, что соответствует асимметричной линии, и имеет вид

$$R_{\delta}(\tau) = \alpha (\tau) e^{i\Phi(\tau)}, \qquad (21)$$

. . .

то в спектрометре квадратичного детектирования теряется информация о  $\Phi(t)$ .

Можно вычислить вид  $G_i(v)$  в двух наиболее простых, но вероятных случаях. Первый случай, когда анализируемый спектр света описывается лоренцевой (дисперсионной) кривой с максимумом на оптической частоте и полушириной ( $\Gamma/2\pi$ ) гц. Другой, когда эта кривая — гауссова с максимумом на оптической частоте. В этих двух случаях линии симметричны и функции корреляции для модуляции световой волны имеют вид

$$R_{\delta E}(\tau)/R_{\delta E}(0) = e^{-\Gamma \tau}$$
 (доренцев спектр), (22a)

$$R_{\delta E}(\tau)/R_{\delta E}(0) = e^{-\gamma^2 \tau^2}$$
 (гауссов спектр). (226)

где

Если имеет место (22а), то

$$G_{i}(\mathbf{v}) = i_{0}^{2}\delta(\mathbf{v}) + \frac{i_{0}^{2}}{N} \left[ \frac{2(2\Gamma)}{(2\Gamma)^{2} + (2\pi\nu)^{2}} \right] + Gei_{0}.$$
(23)

Если выполняется (22б), то

$$G_{i}(\mathbf{v}) = i_{0}^{2}\delta\left(\mathbf{v}\right) + \left(i_{0}^{2}/N\right)\left(\sqrt{2\pi}/2\gamma\right)e^{-\pi^{2}\mathbf{v}^{2}/2\gamma^{2}} + Gei_{0}.$$
(24)

Кратко проанализируем полученные формулы. Для лоренцевой спектральной линии форма спектра фототока остается лоренцевой, но ширина его в два раза больше ширины оптического спектра. Если спектр рассеянного света описывается гауссовой кривой, то спектр фототока также гауссов, но ширина его

в  $\sqrt{2}$  раз больше ширины спектра света. Заметим также, что при вычислении  $\int G_i(v) dv$  полная мощность в спектре в составляющей постоянного тока оказывается в N раз больше, чем полная мощность в составляющей сигнала. Это дает способ измерения числа когерентных площадей, ограниченных апертурой. Так как размер апертуры известен, можно измерить размер площадей когерентности в поле рассеянного света.

Если спектр рассеянного света описывается более общей кривой, которая ни гауссова,

ни лоренцева, результирующий спектр фототока можно выразить в виде свертки спектра света с самим собой. Если обозначить нормированный спектр света через S (v), то

$$S(\mathbf{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{R_E(\tau)}{R_E(0)} e^{i\omega\tau} d\tau.$$
 (25)

При этом

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v} = \mathbf{1}. \tag{26}$$

Выполнив обратное фурье-преобразование (25) и подставив его в (19), находим, что спектральная плотность мощности фототока имеет вид

$$G_{i}(\mathbf{v}) = i_{0}^{2}\delta(\mathbf{v}) + \frac{i_{0}^{2}}{N} \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{v}') S^{*}(\mathbf{v}' - \mathbf{v}) d\mathbf{v}' + Gei_{0}.$$
(27)

Таким образом, спектр фототока содержит к себе свертку спектра света с самим собой. Спектральная плотность мощности па частоте v есть сумма произведений всех спектральных компонент, разделенных на частоту v. Спектр фототока определяется сигналами биений между спектральными компонентами внутри спектра света. Отсюда понятеп термин — спектрометр с самобиением света.

<sup>1</sup>На рис. 2 показаны основные особенности спектра фототока: составляющая постоянного тока, спектр сигнала  $G_i^{\text{сигн}}(v)$  и спектр дробового



Рис. 2. Основные особенности спектра фото-

тока. Указана составляющая постоянного тока, спектр мощ-

ности сигнала ( $G_i^{\mathrm{СИГH}}(\mathbf{v})$ ) и спектр мощности дробо-

вого шума  $(G_i^{\text{ШУМ}}(\mathbf{v}))$ .

Частота v 🛶

шума  $G_i^{\text{шум}}(\mathbf{v})$ . Вычисляя отношение мощности сигнала, прошедшего преддетекторный фильтр (с полосой пропускания  $\Delta v_i$ ), к мощности дробового шума, прошедшего этот фильтр, можно сделать предварительную оценку чувствительности спектрометра. При этом мы принимаем, что дробовый шум превалирует над тепловым шумом в электрической цепи анализатора. Отношение сигнал/шум до детектирования равно

$$(\mathscr{P}/\mathscr{N})_{\text{go ger}} = G_i^{\text{curr}}(\mathbf{v}) \,\Delta \mathbf{v}_i / G_i^{\text{mym}}(\mathbf{v}) \,\Delta \mathbf{v}_i. \tag{28}$$

Вычисляя это отношение при v = 0 для случая лоренцевой линии, когда

$$G_i^{\text{CMPH}}(\mathbf{v}) = (i_0^2/N) \cdot 2 \left\{ 2\Gamma/[(2\Gamma)^2 + \omega^2] \right\}, \tag{29}$$

находим

$$(\mathscr{G}/\mathscr{N})_{\mathrm{no}\ \mathrm{ner}} = (i_0/N)\ \Gamma^{-1}(Ge)^{-1}.$$
(30)

Но постоянный фототок есть сумма токов от каждой из площадей когерентности и связан с числом фотонов, попадающих на площадь когерентности в секунду (dn/dt), соотношением

$$i_0 = Ge\eta \left( \frac{dn}{dt} \right)_{\Delta A} N. \tag{31}$$

Отсюда мы получаем важный результат, что отношение сигнал/шум до детектирования равно числу фотоэлектронов, производимых на фотокатоде светом с одной площади когерентности за время, равное времени корреляции  $\tau_c = 1/\Gamma$ ,

$$(\mathscr{G}/\mathscr{N})_{\mu o \ \mu e \tau} = \eta \ (dn/dt)_{\Delta A} \ \tau_c. \tag{32}$$

Использование многих площадей когерентности с помощью коллимирующей системы с большой апертурой никоим образом не помогает в улучшении написанного выше отношения сигнал/шум относительно его значения для одной площади когерентности. Так как  $(dn/dt)_{\Delta A}$  пропорциональна  $\Delta A$ , выгодно делать размер рассеивающей области малым, так, чтобы площади когерентности в поле рассеянного света были по возможности большими. Из формулы (32) видно также, что отношение ( $\mathscr{F}/\mathscr{N}$ ) растет линейно с увеличением времени корреляции флуктуаций. Это указывает на применимость спектрометров оптического смешения для исследования узких спектральных линий.

Более существенной мерой экспериментального обнаружения сигнала является «последетекторное» отношение сигнал/шум. Числитель этого отношения есть усредненная во времени мощность, принимаемая фильтром ( $\Delta v_1$ ). Знаменатель — среднеквадратичная флуктуация этой мощности. Если исходить из измерителя выходного сигнала, то числитель ( $\mathscr{S}$ ) — это отклонение измерителя, вызванное сигналом, а знаменатель ( $\mathscr{N}$ ) — среднеквадратичная флуктуация отклонения измерителя. Последняя величина пропорциональна полному сигналу плюс мощность шума, прошедшим через  $\Delta v_1$  и умноженным на корень квадратный из отношения полос пропускания фильтров после и до детектирования. Отношение сигнал/шум после детектирования есть

$$(\mathscr{G}/\mathscr{N})_{\text{после дет}} = \frac{G_i^{\text{CMTH}}(\mathbf{v}) \,\Delta \mathbf{v}_1}{(G_i^{\text{CMTH}}(\mathbf{v}) + G_i^{\text{CMYM}}(\mathbf{v})) \,\Delta \mathbf{v}_1 \,\sqrt{\Delta \mathbf{v}_2/\Delta \mathbf{v}_1}} \,. \tag{33}$$

Интересно проанализировать это выражение для лоренцева спектра при v = 0. В этом случае

$$(\mathscr{G}/\mathscr{N})_{\text{после дет}} = \left(\frac{(\mathscr{G}/\mathscr{N})_{\text{до дет}}}{(\mathscr{G}/\mathscr{N})_{\text{до дет}} + 1}\right) \sqrt{\Delta v_1/\Delta v_2}.$$
(34)

Если преддетекторное отношение сигнал/шум мало по сравнению с единицей, то

$$(\mathscr{G}/\mathscr{N}')_{\text{после дет}} = \eta \, (dn/dt)_{\Delta A} \, \tau_c \, \mathcal{V} \, \overline{\Delta \nu_1 / \Delta \nu_2}. \tag{35}$$

Так как  $\Delta v_1 \sim \Gamma/2\pi = 1/2\pi\tau_c$ , то, положив для удобства  $\Delta v_2 \sim 1 \ ce\kappa^{-1}$ , получим

$$(\mathscr{F}/\mathscr{J}')_{\text{noc}\,\pi\text{e}\,\,\text{ger}} \approx \eta \, (dn/dt)_{\Delta A} \, \sqrt{\tau_c/2\pi}. \tag{36}$$

Здесь отношение сигнал/шум пропорционально мощности, снимаемой с единичной площади когерентности, и квадратному корню из времени корреляции ( $\tau_c = 1/\Gamma$ ) для спектра.

В предельном случае ( $\mathscr{G}/\mathscr{J}_{\text{до дет}}^{\circ}$ )  $\gg 1$ , когда мы имеем много мощности с одной площади когерентности, последетекторное отношение сигнал/шум не зависит от мощности, а зависит только от отношения полос пропускания фильтров до и после детектирования:

$$(\mathscr{G}/\mathscr{N})_{\text{nocne ger}} = \sqrt{\Delta v_1/\Delta v_2} \sim \sqrt{1/2\pi\tau_c}.$$
(37)

Площадь когерентности, которая занимала центральное место в предыдущем обсуждении, для двумерных световых источников была вычислена Брауном и Твиссом. 5 Эта площадь приблизительно равна площади дифракционной картины от светового источника. который заполняет собой освещаемую область, и излучает в точку на волновом фронте исследуемого излучения. Размеры этой площади для трехмерного источника были вычислены также Ластовкой 6. В его анализе, который тесно связан с анализом рентгенограмм, площадь когерентности получается при вычислении числовой плотности единичных ячеек обратной решетки на поверхности сферы Эвальда. Такой подход связывает площади когерентности с рассеянием от флуктуаций с различными независимыми волновыми векторами. Берже и Волошин 7 выполнили экспериментальные исследования размеров площадей когерентности для света, рассеянного вследствие тепловых флуктуаций. В простом случае кубического рассеивающего объема с линейным размером а площадь когерентности в рассеянном поле равна

$$\Delta A \sim R^2 \cdot 2\lambda^2 / a^2, \tag{38}$$

где  $\lambda$  — длина волны света и R — расстояние от рассеивающего объема до точки наблюдения. Интенсивность рассеянного света падает как  $1/R^2$ , так что мощность в каждой площади когерентности пропорциональна  $2 (\lambda/a)^2$  — «телесному углу когерентности». Чтобы увеличить мощность, приходящуюся на площадь когерентности, необходимо делать размеры рассеивающего объема малыми до такой степени, пока еще можно пропустить через него всю лазерную мощность.

Успешная работа спектрометра квадратичного детектирования зависит от отношения сигнал/шум. В вычислении, проведенном выше, мы предполагали, что основным источником шума был шум, который производится фототоком, генерируемым на фотокатоде, т. е. дробовый шум. Однако есть другие источники шума: а) темновой ток фотоумножителя; б) тепловой шум, или шум Джонсона, входной нагрузки анализатора спектра; в) шум усилителя. следующего за нагрузкой. Если интенсивность света падающего на фотокатод, слишком мала или если усиление фотоумножителя слишком низкое, шумы могут забивать сигнал. Чтобы поднять уровень сигнала над шумами а). б) и в). можно использовать спектрометр оптического гетеродицирования. В этом спектрометре анализируемый рассеянный свет фотоэлектрически смещивается на поверхности фотокатода

с сильным светом оптического гетеродина. Мощность сигнала пропорциональна произведению мощности гетеродина и мощности рассеянного света. Это произведение можно увеличивать, увеличивая уровень мощности гетеродина, до тех пор, пока полезный сигнал в спектре не станет больше темнового тока фотоумножителя или шума высокочастотного блока в анализаторе спектра. После того как уровень сигнала поднят над указанными шумами, отношение сигнал/шум определяется в основном дробовым шумом гетеродина, и, как мы увидим, проблема обнаружения сигнала относительно этого источника шума становится, по существу, такой же, как рассмотренная нами выше для случая спектрометра квадратичного детектирования.

## **III. СПЕКТРОМЕТР ОПТИЧЕСКОГО ГЕТЕРОДИНИРОВАНИЯ**

В этом виде спектроскопии оптического смешения на фотокатоде смешиваются поле рассеянного света и поле гетеродина. Гетеродином может служить часть лазерного луча, первоначально падающего на рассеивающий объем. Записав поле гетеродина как

$$E_{\mathbf{r}}(t) = E_0 e^{-i\omega_0't} \tag{39}$$

и поле рассеянного света в виде (4), получим, что усредненный за короткий промежуток времени фототок есть

$$i(t) = (Ge\eta/hv) (c/8\pi) \int |E_0 e^{-i\omega_0't} + \delta E(t) e^{-i\omega_0t}|^2 dA, \qquad (40)$$

где интеграл берется по поверхности фотокатода, где накладываются два луча, причем мы должны помнить, что как  $E_0$ , так и  $\delta E(t)$  зависят от координат поверхности фотокатода. Фототок, усредненный за длительный промежуток времени, есть

$$\langle i(t) \rangle = i_{\mathbf{r}} + i_{\mathbf{c}}, \tag{41}$$

где

$$i_{\mathbf{r}} = (Ge\eta/h\nu) (c/8\pi) | E_{\mathbf{r}} |^2 N\Delta A \tag{42}$$

--- ток, производимый одним гетеродином, а

$$i_{\rm c} = (Ge\eta/h\nu) (c/8\pi) \langle | \delta E(t) |^2 \rangle N\Delta A$$
(43)

— ток, производимый одним рассеянным светом.  $\Delta A$  — площадь когерентности поля рассеянного света, N — число площадей когерентности, приходящихся на поверхность фотокатода. Предполагаем, что поле гетеродина пространственно когерентно по всей поверхности фотокатода. Используя (40), можно вычислить  $\langle i (t) i (t + \tau) \rangle$ . Если мы сделаем это и опустим все члены, которые не зависят от гетеродина  $E_0$ , в силу их малости, мы найдем, что функция корреляции  $R_i(\tau)$  имеет вид

$$R_{i}(\tau) \approx i_{\mathbf{r}}^{2} + i_{\mathbf{r}}i_{\mathbf{c}} \frac{\varepsilon^{2}}{N} \frac{\langle\langle \delta E(t+\tau) \delta E^{*}(t) \rangle e^{-i(\omega_{0}-\omega_{0}')\tau} + \langle \delta E^{*}(t+\tau) \delta E(t) \rangle e^{i(\omega_{0}-\omega_{0}')\tau}}{\langle| \delta E(t) |^{2}\rangle} + Ge(i_{\mathbf{r}}+i_{\mathbf{c}}) \delta(\tau).$$
(44)

В этой формуле є—эффективность гетеродинирования. Она выражает собой степень согласованности фаз волновых фронтов рассеянного света и гетеродина по площади когерентности  $\Delta A$ :

$$\varepsilon^{2} = \frac{\left|\frac{1}{\Delta A} \int_{\Delta A} E_{0}(r) \,\delta E^{*}(r) \,dA\right|^{2}}{\langle E_{\Gamma}^{2} \rangle_{T} \,\langle | \,\delta E^{*} |^{2} \rangle_{T}} \,. \tag{45}$$

Ради простоты предположим, что эффективность гетеродинирования одна и та же для всех площадей когерентности.  $\varepsilon = 1$ , если гетеродин и рассеянный свет имеют волновые фронты, точно согласованные по фазе. Если разность фаз между волновыми фронтами гетеродина и рассеянного света отличается не более чем, скажем, на  $\pi/8$  по всей площади когерентности, то  $\varepsilon$  будет близко к 1. Однако если два волновых фронта заметно наклонены или искажены друг относительно друга, разность фаз будет многократно изменяться на величину  $\pm 2\pi$  по площади когерентности и  $\varepsilon$  упадет до очень малой величины. Для очень сильных сигналов точное согласование фаз не так критично, и можно допустить малые значения  $\varepsilon$ . Однако для слабых сигналов должно быть оптическое согласование, как в тщательно съюстированном интерферометре Майкельсона. Очень большое внимание, которое нужно уделять согласованию волновых фронтов, является одним из главных недостатков в работе со спектрометром оптического гетеродинирования.

Из (44) следует, что если функция корреляции флуктуаций комплексна и имеет вид (21), то второй член в выражении (44) равен

$$i_{\mathbf{r}}i_{\mathbf{c}}\frac{\varepsilon^{2}}{N}\cdot 2a\left(\mathbf{\tau}\right)\cos\left[\left(\omega-\omega_{0}'\right)\mathbf{\tau}+\Phi\left(\mathbf{\tau}\right)
ight].$$

Измеряя эту часть функции корреляции фототока, можно получить не только  $a(\tau)$ , но также и  $\Phi(\tau)$ . Таким образом, опыт по оптическому гетеродинированию может дать сведения о фазе корреляционной функции, в то время как опыт по квадратичному детектированию рассеянного света дает информацию лишь об  $a(\tau)$ . Следует указать, что комплексная корреляция флуктуаций означает, что корреляционная функция оптического поля имеет вид

$$R_E(\tau) = a(\tau) \cos \Phi(\tau) \cos \omega_0 \tau + a(\tau) \sin \Phi(\tau) \sin \omega_0 \tau.$$

Такой вид функции корреляции означает, что оптический спектр имеет симметричную часть, обусловленную первым членом. и антисимметричную часть, обусловленную вторым членом. Если функция корреляции флуктуаций действительна, то второй член обратится в нуль.

Можно получить точный вид спектра  $G_i$  (v) флуктуаций фототока, предполагая, что рассеянный свет имеет лоренцев контур с шириной Г и максимумом на оптической частоте  $\omega_0$ . В этом случае ( $\delta E$  ( $t + \tau$ )  $\delta E^*$  (t) =  $\langle | \delta E$  (t) |<sup>2</sup> )  $e^{-\Gamma \tau}$ , и, используя далее теорему Винера — Хинчина (2), найдем, что

$$G_{i}(\mathbf{v}) \approx i_{1}^{2} \delta(\mathbf{v}) + \frac{4i_{\Gamma} i_{C} \varepsilon^{2}}{N} \left[ \frac{\Gamma}{\Gamma^{2} - \left\{ 2\pi \left[ \mathbf{v} - (\mathbf{v}_{0} - \mathbf{v}_{0}') \right] \right\}} \right] + Ge(i_{\Gamma} + i_{C}).$$
(46)

Отсюда видно, что смешение частот гетеродина и света, возбуждающего рассеяние, приводит к сдвигу максимума спектра до разностной частоты  $v_0 - v'_0$ . Конечно, он будет на нулевой частоте, если  $v_0$  и  $v'_0$  равны.

Отношение сигнал/шум до детектирования равно

$$(\mathscr{S}'\mathcal{N})_{\mathrm{\pi o}\ \mathrm{\pi e}\,\mathrm{r}} = [i_{\mathrm{r}}i_{\mathrm{c}}\ (\varepsilon^2/N) \cdot 4/\Gamma]/Ge\ (i_{\mathrm{r}} + i_{\mathrm{c}}). \tag{47}$$

Если, как это обычно бывает,  $i_r \geqslant \iota_c$ , то эта величина не зависит от мощности гетеродина. Далее, ток  $i_c$ , производимый N площадями когерентности, равен

 $i_{\rm c} = NGe\eta (dn/dt)_{\Delta A};$ 

здесь  $(dn \ dt)_{\Delta A}$  — число фотонов рассеянного света, падающих на фотокатод в каждой плошади когерентности. Таким образом, окончательно находим, что преддетекторное отношение сигнал/шум равно

$$(\mathscr{G}/\mathscr{J})_{\text{go ger}} = 4\eta \varepsilon^2 \, (dn/dt)_{\Delta A} \, \tau_c. \tag{48}$$

7\*

дж. Бенедек

Это почти то же самое, что и выражение (32), которое получается в случае квадратичного детектирования. Отношение сигнал/шум зависит от числа фотонов рассеянного света в единичной площади когерентности. Оно также пропорционально квадрату величины эффективности гетеродинирования є и эффективности квантового выхода  $\eta$ . Дополнительный множитель 4 происходит от двух множителей 2. Первый из них связан с тем, что спектр при гетеродинировании вдвое уже спектра при квадратичном детектирования. Второй множитель появляется от двух перекрестных членов от  $E_0$  и  $\delta E$  в квадратной скобке выражения (40). Последетекторное отношение сигнал/шум имеет точно такой же вид, как и (34).

### IV. ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ ОПТИЧЕСКОГО СМЕШЕНИЯ

На оставшихся страницах я буду говорить об информации, которая была получена, и информации, которую можно надеяться получить со спектрометрами оптического смешения. Как мы увидим, эти приборы сверхвысокого разрешения позволяют получить ценную информацию в разных областях, таких, как физика, химия, биология и техника.

1. Физика. 1.1. Измерение температуропроводности обычных жидкостей. Одним из первых применений спектроскопии оптического смешения было изучение спектра квазиупругого рассеяния света в обычных жидкостях и жидкостях вблизи критической точки. Квазиупругое рассеяние света в жидкостях возникает вследствие флуктуаций энтропии, время жизни которых определяется уравнением теплопроводности <sup>3</sup>. В процессе рассеяния возникает рассеянная волна, амплитуда которой прямо пронорциональна флуктуации среды, которая «брэгговски отражает» падающую волну в направление рассеяния. Волновой вектор рассеивающей флуктуации связан с волновым вектором падающего света и углом рассеяния θ законом Брэгга:

$$K = 2k_0 \sin \theta/2. \tag{49}$$

В рассматриваемом случае рассеивающими флуктуациями являются нераспространяющиеся флуктуации энтропии. В обозначениях (4) флуктуирующая амплитуда  $\delta E$  (t) рассеянного света пропорциональна флуктуации энтропии с волновым вектором, определяемым формулой (49). Таким образом,

$$\delta E(t) = \operatorname{const} \cdot \delta S(K, t). \tag{50}$$

Функция корреляции флуктуаций энтропии, согласно уравнению теплопроводности, представляет собой экспоненту с показателем затухания  $\Gamma(K)$ , равным

$$\Gamma(K) = (\Lambda/C_p^*) K^2, \tag{51}$$

где  $\Lambda$  — теплопроводность,  $C_p^*$  — удельная теплоемкость, а их отношение  $\Lambda/C_p^*$  есть температуропроводность, которая фигурирует в уравнении Фурье для потока тепла. Нормированная функция корреляции для квазиупруго рассеянного света имеет вид

$$\langle \delta E (t+\tau) \, \delta E^* (t) \rangle / \langle | \, \delta E (t) |^2 \rangle = e^{-\Gamma \tau} \tag{52}$$

и приводит к лоренцевой спектральной линии с максимумом на оптической частоте  $v_0$  и шириной  $\Gamma/2\pi$ . Ширина этой линии для жидкостей вдали от критической точки изменяется от 0 до ~10 *Мец* при изменении угла рассеяния от 0 до 180°.

Доктор Ластовка <sup>6</sup> применил спектрометр оптического гетеродинирования для изучения ширины ( $\Gamma/2\pi$ ) рассеянного света в толуоле при комнатной температуре как функции от угла рассеяния в интервале от  $\theta = 0.3^{\circ}$  до  $\theta = 2.8^{\circ}$ . В указанном угловом интервале ширина линии изменялась от 75 до ~7500 гц! Полученное в этих экспериментах разрешение соответствует разрешающей силе ~10<sup>14</sup>. На рис. 3 приведен спектр фототока, полученный Ластовкой при угле рассенния 1,72°. Измеренная в этом случае ширина линии составила  $2725 \pm 30$  гц. На рис. 4 можно видеть зависимость  $\Gamma/2\pi$  от  $K^2$ . К здесь изменяется от 794 см<sup>-1</sup> до 7333 см<sup>-1</sup>, что соответствует изменению длины волны ( $\lambda_f = 2\pi/K$ ) рассеивающей флуктуации в интервале 0,001 см  $< \lambda_f < 0,01$  см. В этом интервале формула (51)



Рис. 3. Снектр онтического гетеродинирования света квазиупругого рассеяиня в толуоле.

Угол рассеяния равен 1,72° и иприна линии — 2725±30 ги. Штриховой линией представлена экспериментальная кривая с поправкой на дрейф лазерной мощности и частотный отклик высокочастотного блока анализатора спектра. Треугольниками обозначена лорендева кривая.

выполняется и температуропроводность не зависит от длины волны. Для дальнейшей проверки выполнимости K<sup>2</sup>-зависимости согласно (54) доктор Грейтак выполнил оптическое измерение ширины линии при  $\theta \sim 173^\circ$ , используя сферический интерферометр Фабри — Перо. Для этого угла  $K = 2,94 \cdot 10^5 \, c.u^{-1}$ , т. е. K в 40 раз превышает наибольшее значение, полученное в опытах по оптическому гетеродинированию. Он нашел, что ширина линии равна  $10.5\pm0.2~M$ гу, в то время как экстраполяция данных рис. 4 дзет 12.0  $\pm$  0.35 *Мгц*. Эти результаты свидетельствуют о том, что тепературопроводность остается независимой от длины волны и что уравнение теплопроводности Фурье остается правильным для флуктуаций, размеры которых находятся в интервале от 0,01 см до 2,5.10-5 см. Наклон прямой рис. 4 дает  $\Lambda/(2\pi C_p^*) = (1.38 \pm 0.04) \cdot 10^{-1} c.u^2 \cdot cek^{-1}$ , тогда как термодинамическое (для бесконечной длины волны флуктуации) измерение этой величины дает  $(1.52 \pm 0.09) \cdot 10^{-4} cm^2 \cdot ce\kappa^{-1}$ . Хорошее согласие между этими величинами указывает на выполнимость формулы (51) и дает уверенность в том, что спектр квазиупругого рассеяния света можно использовать для измерения температуропроводности \*).

<sup>\*)</sup> Оливер и Пайк <sup>43</sup> измерили ширину центральной компоненты спектра рэлеевского рассеяния при  $\theta$  90° в бензоле, четыреххлористом углероде и толуоле при комнатной температуре и нашли, что определенные из ширины значения температуропроводности хороню совпадают с термодинамическими. Эти авторы использовали и л о с к о и а р а л л е л ь и ы й интерферометр Фабри — Перо с областью дисцерсии 226 Мец и ингриной аппаратной функции 15 Мец. Опыты <sup>43</sup> показывают, что возможности обычной интерференционной спектроскопии еще далеко не исчерианы. (Прим. перев.)

1.2. Измерение температуропроводности вблизи критической точки жидкости. Вблизи критической точки жидкость — пар спектр квазиупругого рассеяния света особенно интересен. В этой области флуктуации плотности становятся скоррелированными на очень больших расстояниях.

В



Рис. 4. Зависимость  $\Gamma$  от  $K^2$  в толуоле. Минимальная ширина линии, измеренная в опыте по оптическому гетеродинированию, составила 75 гч, макоптическому гетеродинированию, соста симальная — 7360 гу.

температуропроводности цели 8, 9 Полезность измерений вытекает из того факта, что природа расходимости  $C_p^*$  в критической области достаточно хорошо известна. Таким образом, измерения  $\Lambda/C_p^*$  дают возможность определить зависимость теплопроводности от температуры и илотности в критической области. Теплопроводность является, конечно, коэффициентом переноса, и хотя известно, что равновесные свойства являются расходящимися вблизи критической точки, обычные термодинамические измерения свойств переноса так трудны в этой области, что до сих пор было неясно, как ведут себя коэффициенты переноса.

Следуя за первыми опытами, показавшими полезность спектрометра квадратичного детектирования <sup>8, 9</sup>, доктор Заксман, работая в МТИ \*), предпринял подробное исследование изменения  $\Lambda/C_p^*$  в шестифтористой сере (SF<sub>6</sub>) вдоль целой сети линий, окружающих критическую точку. На рис. 5 сплошные кривые — это линии, вдоль которых Заксман делал свои измерения. Он изучил температуропроводность: а) вдоль критической изохоры, б) вдоль шести некритических изохор выше и ниже критической

результате равновесные восприимчивости такие, как сжимаемость, тепловое расширение и теплоемкость при постоянном давлении С<sub>р</sub>, расходятся. Из расходимости сжимаемости вытекает очень большая амплитуда флуктуаций плотности и соответственно большое рассеяние света. Последний эффект есть, конечно, хорошо знакомая «критическая опалесценция» жидкости. Дополнительно к громадному возрастанию интенсивности рассеянного света расходимость C<sub>p</sub> проявляется очень малых значениях в ширины линии рассеянного света. Можно ожидать ширин, попадающих в интервал от 1 до 10 000 гц. Комбинация высокой интенсивности с узкой шириной делает спектрометр квадратичного детектирования идеальным прибором для спектральных измерений вблизи критической точки. Действительно, спектрометр квадратичного детектирования был впервые разработан и применен Фордом младшим и Бенедеком именно для этой

<sup>\*)</sup> МТИ — Массачусетский технологический институт. (Прим. перев.)

изохоры, в) вдоль кривой сосуществования со стороны пара и со стороны жидкости и г) вдоль критической изотермы. Возможно, некоторое представление об усилиях, вложенных в эти измерения, можно дать, указав, что время, необходимое для установления равновесия после изменения плотности или температуры, вблизи критической точки равняется от 12 до 24 часов или более. Это время полностью соответствует времени рассасывания флуктуации, размеры которой равны размеру (L) кюветы с исследуемой жидкостью,  $\tau_c = (1/\Gamma) \sim (C_b^*/\Lambda) (L/2\pi)^2$ .



Рис. 5. Семейство кривых в плоскости давление — плотность вблизи критической точки, вдоль которых была измерена ширина линии квазиупругого рассеяния света.

Можно легко понять, почему вблизи критической точки большие времена выравнивания (и узкие ширины линий рассеянного света). Если температура в некоторой части тела больше равновесной температуры, то пространственные температурные градиенты будут работать на перенос тепла из этой части. Этот перенос тепла, пропорциональный теплопроводности, фактически более эффективен вблизи критической точки, потому что, как мы увидим,  $\Lambda$  на самом деле расходится там. Тем не менее возросший перенос тепла более чем компенсируется громадной величиной теплоемкости. Это обстоятельство препятствует значительному изменению температуры указанной части тела, несмотря на то, что содержание тепла непрерывно уменьшается. Следовательно, температурные градиенты должны работать в течение времени, обратно пропорционального  $\Lambda$  и прямо пропорционального  $C_p^*$ , для того чтобы перенести достаточно тепла так, чтобы температура в конечном счете упала.

Доктор Ластовка очень тщательно проанализировал результаты Заксмана, и оказалось возможным представить данные для  $\Lambda/C_p^*$  в аналитическом виде. Они приводятся ниже для ряда линий в системе координат плотность — давление. Критические температура, плотность и давление для SF<sub>6</sub> соответственно равны  $T_c = 318,708^\circ$  K,  $\rho_c = 0,730 \ e \cdot cm^{-3}$ ,  $p_c = 37,11 \ amm$ . Вдоль критической изохоры  $T \gg T_c$ 

$$\frac{\Lambda}{C_p^*} = (1, 26 \pm 0, 04) \cdot 10^{-2} \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{1, 26 \pm 0, 02} c M^2 \cdot c \epsilon \kappa^{-1}.$$
(53)

Вдоль кривой сосуществования  $T \ll T_c$ 

$$\frac{\Lambda}{C_p^*} = (1,79 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{0,632 \pm 0,002} cm^2 \cdot ce\kappa^{-1}$$
(54)

со стороны пара;

$$\frac{\Lambda}{C_p^*} = (1,75 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{0,635 \pm 0,003} cm^2 \cdot ce\kappa^{-1}$$
(55)

со стороны жидкости.

Вдоль критической изотермы в зависимости от плотности

$$\frac{\Lambda}{C_p^*} = 1,65 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c}\right)^{2,4 \pm 0,01} c \mathfrak{m}^2 \cdot c e \kappa^{-1}.$$
(56)

Эти результаты могут быть использованы для определения объемной и температурной зависимостей теплопроводности. Так как C пропорциональна сжимаемости, можно использовать измеренное изменение этой последней величины в критической области. В обзоре Хеллера <sup>10</sup> указывается, что  $C_p^*$  пропорциональна  $\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{1,3\pm0,1}$  выше  $T_c$  и ниже  $T_c$  вдоль кривой сосуществования. Отсюда можно заключить, что теплопроводность расходится слабо, если вообще расходится, вдоль критической изохоры выше  $T_c$ . Ниже  $T_c$  вдоль линии сосуществования  $\Lambda$  изменяется с температурой как

$$\Lambda \propto \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-0, 67 \pm 0, 1}, \quad T < T_c.$$
(57)

Следует заметить, что недавняя работа Камминса и Свинни по СО<sub>2</sub> <sup>11</sup> показывает, что температуропроводность изменяется как  $[(T - T_c)/T_c]^{+0.6}$  как выше, так и ниже  $T_c$ . Это приводит к расходимости  $\Lambda$  вида  $\Lambda \sim \sim [(T - T_c)/T_c]^{-0.7}$  как выше, так и ниже  $T_c$ . Причина различия этих

и наших результатов в настоящее время неясна. Зависимость  $C_p^*$  от плотности вдоль критической изотермы имеет

Зависимость  $C_p^{\infty}$  от плотности вдоль критической изотермы имеет вид <sup>10, 12</sup>

$$C_{p}^{+} \propto [(\rho - \rho_{c})/\rho_{c}]^{-4,0}$$

Комбинируя с результатом (56), получаем сильную расходимость теплопроводности в зависимости от плотности при  $T = T_c$ , а именно:

$$\Lambda \propto |(\rho - \rho_c)/\rho_c|^{-1,6}, \ T = T_c.$$
(58)

Имеется еще одна особенность в результатах Заксмана, которая более всего наводит на размышления. Его данные показывают, что вдоль каждой из некритических изохор  $\Lambda/C_p^*$  имеет одну и ту же температурную зависимость, но ширина каждой линии экстраполируется в нуль при некоторой температуре  $T_c^*$  ( $\rho$ ), которая меньше  $T_c$  и лежит в точке внутри области, ограниченной кривой сосуществования (см. рис. 5). Получается так, как если бы теплоемкость расходилась и вдоль некритической изохоры, но температура расходимости не могла фактически достигаться, поскольку прежде происходило фазовое превращение. Геометрическое место таких точек показано прерывистой кривой внутри кривой сосуществования и известно в теории метастабильных процессов как спинодаль. Получая асимптотические критические температуры  $T_c^*$  для каждой плотности  $\rho$ , была найдена форма спинодали в плоскости p, T. Полученные данные показывают, что для спинодали

$$|\rho - \rho_c|/\rho_c = 0.31. [(T_c - T_c^*)/T_c]^{0.58 \pm 0.1}.$$
(59)

В теории Ван-дер-Ваальса спинодаль является геометрическим местом максимумов и минимумов ван-дер-ваальсовых горбов. и в этой теории.

которая, как мы знаем, безнадежно некорректна в описании других равновесных свойств жидкости, предсказывается следующий вид спинодали:

$$(\rho - \rho_c)/\rho_c = (2/\sqrt{3}) \left[ (T_c - T_c^*)/T_c \right]^{0,50}.$$
(60)

В теории метастабильных процессов состояния внутри спинодали нестабильны, состояния между спинодалью и кривой сосуществования метастабильны, а состояния снаружи и на кривой сосуществования стабильны. Определенно представляет существенный интерес изучить, используя метод светорассеяния, метастабильные состояния внутри кривых сосуществования. Этот метод возмущает систему пренебрежимо мало и позволил бы наблюдать естественную релаксацию системы назад в равновесные состояния.

Нужно добавить еще один комментарий о потенциальной возможности тех экспериментов, которые вытекают из недавних данных Йе<sup>13</sup>. Речь идет о возможности, что в непосредственной близи к критической точке ширина линии рассеяния может уже не изменяться просто как  $K^2$ . Отличие от  $K^2$ -зависимости позволяет измерить радиус ( $\xi$ ) флуктуаций плотности. Этот радиус лежит в самом сердце критических явлений. Измерение его температурной зависимости дало бы возможность проверить действительность фундаментальных «критических неравенств», которые недавно были предложены Джозефсоном<sup>14</sup>.

1.3. Измерение дисперсионного соотношения для тепловых поверхностных волн. Тепловые флуктуации в жидкости приводят к появлению поверхностных волн на границах раздела жидкость — пар и жидкость жидкость. Эти волны распространяются со скоростью, которая зависит главным образом, но не целиком, от коэффициента поверхностного натяжения и волнового вектора волны. Из-за наличия поверхностных волн, или рипплонов \*), свет, падающий на поверхность раздела, может рассеиваться в направлениях других, чем направление зеркального отражения. Частота рассеянного света будет испытывать допплеровский слвиг. соответствующий скорости поверхностной волны, которая вызывает рассеяние. Профессор Ингор после предварительных опытов с использованием интерферометра Фабри — Перо в качестве спектрометра недавно с успехом выполнил измерения частотного сдвига света, рассеянного на тепловых поверхностных волнах, с помощью спектрометра оптического гетеродинирования <sup>15</sup>. В его измерениях сдвиг составлял ~10 кгц. Он измерил этот сдвиг в зависимости от волнового вектора рассеивающего рипплона. Эти измерения, хотя они и были ограничены малым интервалом длип волн на дисперсионной кривой, позволили определить коэффициент поверхностного натяжения. Дополнительно к этой работе об экспериментах по гетеродинированию света, рассеянного на поверхностных волнах. почти одновременно с <sup>15</sup> сообщили Бушиа́. Менье и Броссель <sup>16</sup>.

Этот метод изучения очень коротких поверхностных волн безусловно окажется ценным для гидродинамики. Кроме того, он должен оказаться ценным как способ точного измерения поверхностного натяжения. В частности, этот метод должен быть полезным при изучении поверхностного натяжения вблизи критической точки жидкости или раствора. В критической области коэффициент поверхностного натяжения стремится к нулю как ( $T - T_c$ )<sup>µ</sup>. Уайдом <sup>17</sup> сделал предсказания для значения µ. Измерения этой величины описанным способом были бы в высшей степени интересны.

2. Химия. 2.1. Спектр света, рассеянного критическими смесями. Одним из первых применений спектроскопии оптического смешения было

<sup>\*)</sup> От английского слова ripple, означающего рябь, волнистость. (Прим. nepes.)

изучение спектра света, рассеянного вследствие флуктуаций концентрации в двухкомпонентной критической смеси \*). Эти системы занимают важное место как в теории критических явлений <sup>10</sup>, так и в химической термодинамике. Мы дадим здесь лишь очень краткие сведения, лежащие в основе теоретического описания этих систем, в качестве предпосылки для понимания спектра рассеянного света.

При температурах выше некоторой критической температуры  $T_c$  компоненты смеси (назовем их A и B) смешиваются во всех пропорциях. Ниже этой температуры жидкость разделяется на две фазы (І и ІІ), каждая из которых имеет различную плотность, так что одна фаза плавает над другой, разделенная мениском \*\*). Одним из наиболее важных и легко измеряемых параметров смеси является концентрация каждой фазы как функция от температуры. Достаточно рассмотреть концентрацию только одной компоненты (скажем, A), так как концентрация другой определяется из соотношения

$$C_A + C_B = 1; (61)$$

здесь концентрация  $C_A$  — безразмерное отношение массы компоненты Aк массе смеси в одном грамме смеси; иначе говоря,  $C_A$  — концентрация в весовых долях. Совершенно аналогично определяется концентрация  $C_B$ . Кривая, которая дает  $C_A^{I}$  и  $C_A^{II}$ , концентрацию A в фазах I и II, как функцию от температуры, называется кривой сосуществования; она полностью аналогична кривой сосуществования системы жидкость — пар. Разность между  $C_A^{I}$  и  $C_A^{II}$  при каждой температуре называется «разрывом смеши-ваемости». Этот разрыв обращается в нуль при  $T \to T_c$  как  $(T - T_c)^{1/3}$ . Аналогом  $p - \rho$ -изотерм для этой системы служат кривые зависимо-

сти осмотического давления от концентрации. Осмотическое давление компоненты A есть давление  $p_A$ , действующее на мембрану, которая свободно пропускает B и не пропускает A. Соответственно осмотическая несжимаемость  $dp_A/dC_A$  пропорциональна изменению осмотического давления  $dp_A$ , вызванного изменением  $dC_A$  концентрации компоненты A. Эта осмотическая несжимаемость пропорциональна также  $\partial \mu_A / \partial C_A$ , где  $\mu_A$  химический потенциал компоненты A. Осмотическая несжимаемость обра-щается в нуль вблизи точки  $T = T_c$  и  $C_A^{I} = C_A^{II}$ , т. е. при критической концентрации. Иными словами, в  $p_A - C_A$ -изотермах появляется гори-зонтальный участок и  $\partial \mu_A / \partial C_A$  и  $\partial p_A / \partial C_A$  обращаются в нуль. Согласно теории флуктуаций <sup>18</sup> обращение в нуль этих величин, соответствующее обращению в нуль второй производной от свободной энергии по концентрации, приводит к расхождению амплитуды флуктуаций концентрации. Таким образом, в окрестности критической точки флуктуации концентрации очень сильно растут и возникает критическая опалесценция \*\*\*). Интенсивность рассеяния обратно пропорциональна осмотической несжимаемости. Спектр рассеянного света был впервые измерен Альпертом и сотрудниками <sup>19, 20</sup>. Эти эксперименты, в которых использовался метод оптического гетеродинирования, первоначально показали, что ширина линии рассеянного света очень узка (~100 гц) и стремится к нулю линейно как  $T - T_c$ . Кроме того, ширина изменяется с углом рассеяния как  $K^2$ .

<sup>\*)</sup> Первые измерения ширины центральной компоненты спектра света, рассеянного двухкомпонентными смесями вдали от критической точки, были сделаны в рабо-те <sup>44</sup>. (Прим. перев.)

<sup>\*\*)</sup> Автор говорит о растворах с верхней критической температурой расслаиваия. Имеются также растворах с верхней критической температурой расслаива-ния. Имеются также растворы с нижней критической температурой расслаивания, т. е. расслаивающиеся при  $T > T_c$ . (Прим. nepes.) \*\*\*) Если показатели преломления компонент смеси близки, то критическая опалесценция будет слабой. (Прим. nepes.)

Вскоре Дебай<sup>21</sup> предложил объяснение этих результатов. Он принял, что в отсутствие градиентов давления и температуры флуктуации концентрации рассасываются в соответствии с уравнением диффузии вещества

$$\frac{\partial \delta C(\mathbf{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 \delta C(\mathbf{r},t).$$
(62)

Согласно этому уравнению флуктуация концентрации с волновым вектором K рассасывается со временем  $\tau$  как

$$\delta C(K, t) = \delta C(K, 0) e^{-\Gamma_{c}t},$$

причем

$$\Gamma_{\rm c} = DK^2. \tag{63}$$

Это согласуется с  $K^2$ -зависимостью ширины линии. Для того чтобы объяснить температурную зависимость D, Дебай сделал указание, что обычная формула Стокса — Эйнштейна, которая дает D как отношение kT к фактору трения (бл $\eta$ r для шаров), есть в действительности частный случай более общего соотношения, которое связывает D с произведением осмотической несжимаемости и коэффициентом подвижности. Чтобы объяснить уменьшение D линейно с температурой при  $T \rightarrow T_c$ , Дебай указал, что обычные уравнения состояния для смесей показывают, что  $\partial p_A / \partial C_A \rightarrow$  $\rightarrow 0$  при  $T \rightarrow T_c$ . Это обстоятельство в комбинации с предположением, что коэффициент подвижности сильно не изменяется вблизи критической точки, оказывалось также согласующимся с экспериментальными данными. Таким образом, теория Дебая по существу говорила, что одна и та же величина ответственна за опалесценцию и за малую ширину линии рассеяния, что температурная зависимость обратной величины интенсивности должна быть такой же, как и ширины линии.

После работы Альперта очень подробное и тщательное изучение угловой и температурной зависимостей спектральной ширины линии рассеянного света в критической смеси изомасляная кислота — вода было выполнено Чу<sup>22, 23</sup> с использованием спектрометра квадратичного детектирования. Эта работа показала два отчетливых отличия от простого поведения, описанного выше. Прежде всего Чу показал, что в действительности ширина линии пропорциональна не просто  $K^2$ , а имеет орнштейн-церниковский вид

$$\Gamma_{\rm c} = DK^2 \, [1 + (K\xi)^2], \tag{64}$$

где  $\xi$  — зависящий от температуры радиус корреляции флуктуаций концентрации. Кроме того, Чу нашел, что обратная величина интепсивности рассеяния и ширина линии стремятся к нулю с совершенно разными температурными зависимостями. Температурная зависимость первой величины была  $\sim (T - T_c)^{1,2}$ , что полностью соответствовало экспериментальным данным <sup>10</sup> о  $\frac{\partial p_A}{\partial C_A}$ . Однако величина D приближалась к нулю приблизительно как  $(T - T_c)^{0,68}$ , что указывало на то. что D пропорциональна не только осмотической сжимаемости.

Объяснение этим данным лежит в том, что дебаевский «коэффициент подвижности» в действительности расходится в критической области. Чтобы отчетливей уяснить себе, что собой представляет этот коэффициент на самом деле, давайте посмотрим на происхождение диффузионного уравнения с точки зрения термодинамики необратимых процессов, а пе с точки зрения микроскопического хаотического движения.

Я буду следовать терминологии Ландау и Лифшица<sup>24</sup>. Уравнение непрерывности для изменения количества вещества компоненты А в некоторой точке имеет вид

$$\frac{\rho \partial C_A}{\partial t} + \nabla I = 0, \tag{65}$$

где I — поток вещества, вызванный градиентами химического потенциала, температуры и давления,  $\rho$  — полная плотность. В случае, когда последние два градиента отсутствуют, поток вещества полностью вызывается градиентами химических потенциалов  $\mu_A$  и  $\mu_B$ . В этом случае суммарный диффузионный поток определяется соответствующим химическим потенциалом  $\mu = (\mu_A/M_A) - (\mu_B/M_B)$ , где  $M_A$  — молекулярный вес компоненты A.

Таким образом, мы можем записать

$$I = -\alpha \nabla \mu, \tag{66}$$

где α можно назвать «концентрационной проводимостью». Так как μ можно рассматривать как функцию от C<sub>A</sub>, то

$$I = \alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial C_A}\right)_{T, P} \nabla C_A.$$
(67)

Подставляя (67) в (65), получим уравнение диффузии (62) с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{\alpha}{\rho} \left( \frac{\partial \mu}{\partial C_A} \right)_{P, T}.$$
 (68)

Измерения интенсивности показывают, что  $(\partial \mu / \partial C_A)_{P,T}$  изменяется как  $(T - T_c)^{1,2}$ . Формула (68) приводит нас к заключению, что концентрационная проводимость  $\alpha$  расходится как  $(T - T_c)^{-0.5\pm0.1}$ .

Мы видим, что и в обсуждаемом здесь случае критической смеси коэффициент переноса — концентрационная проводимость — расходится при  $T \rightarrow T_c$ , точно так же как теплопроводность в случае однокомпонентной системы. И здесь спектральные измерения показывают расходимость коэффициентов переноса вблизи критической точки.

2.2. Скорость химических реакций и рассеяние света в химически реагирующих системах. Как мы уже видели выше, в системе из нескольких нереагирующих компонент флуктуации концентрации рассасываются соответственно уравнению диффузии вещества. Если, с другой стороны, компоненты могут вступать друг с другом в химическую реакцию, то время жизни рассеивающих флуктуаций может быть существенно изменено или даже целиком определяться скоростью химической реакции. Так как химическая реакция часто протекает при сочетании компонент, которые локально присутствуют в каждой точке среды, степень затухания такой флуктуации концентрации каждой данной длины волны не зависит от длины волны. Следовательно, вклад в ширину линии рассеянного света от химически реагирующих составляющих не зависит от угла рассеяния в противоположность действию нереагирующих компонент. Учитывая эти обстоятельства, Зальцбург и Блюм<sup>25</sup>, Фриш и Берне<sup>26</sup> недавно опубли-ковали некоторые предложения. Эти авторы привлекают внимание к информации, содержащейся в спектре света, рассеянного химически реагирующими системами, и подчеркивают возможность отделения информации о скорости реакции от информации о скорости диффузии при изучении угловой зависимости спектральных ширин. Следует указать, что величина интенсивности света, рассеянного в таких системах, меньше величины интенсивности энтропийного рассеяния в чистой жидкости, что делает трудной точную расшифровку спектров. Кроме того, химическая реакция дает механизм для релаксации коэффициента переноса, и это приводит к еще одному вкладу в спектр квазиупругого рассеяния <sup>27</sup>.

500

Этот последний вклад обычно называется модой Маунтина. Наконец, в многокомпонентной системе неясно, как отличить теоретически динамику флуктуаций энтропии от флуктуаций концентрации. Это также дает вклад в трудности анализа угловой зависимости формы линии. Оптимистически эти проблемы могут быть решены при тщательном выборе изучаемой системы, так, чтобы разные компоненты в линии рассеяния отчетливо различались. Когда автор писал эту статью, об успешных экспериментах не было объявлено \*).

3. Биофизика. Определение коэффициента диффузии биологических макромолекул. Спектр квазиупругого рассеяния света вследствие флуктуаций концентрации в разбавленном растворе макромолекул имеет ширину, определяемую выражением (63)

$$\Gamma_{\rm c} = DK^2, \tag{69}$$

где D — коэффициент диффузии макромолекул. Такое предсказание вида спектра было действительно тщательно подтверждено в экспериментах Дубина, Луначека и Бенедека <sup>28</sup>, которые исследовали разбавленные водные растворы следующих биологических макромолекул: альбумин бычьей сыворотки, лизоцим, вирус табачной мозаики и ДНК. Дополнительно они исследовали спектр света, рассеянного на малых (440 и 830 Å) шариках полистиролового латекса. Эти эксперименты показывают, что с помощью спектрометра квадратичного детектирования можно определить коэффициенты диффузии биологических макромолекул с точностью  $\sim 2^{0}$ 6 приблизительно за один час. Этот интервал времени определялся использованным анализатором спектра. В действительности, используя автокоррелятор сигнала для получения функции корреляции фототока, можно получить коэффициент диффузии за время порядка минуг.

Знание коэффициента диффузии биологических макромолекул существенно по нескольким причинам. Первая заключается в том, что в разбавленном растворе коэффициент диффузии обратно пропорционален размерам молекулы. Для молекул сферической формы, например, *D* определяется формулой Стокса — Эйнштейна

$$D = kT/6\pi\eta r, \tag{70}$$

где у — вязкость и *г* — радиус молекулы. Такая связь между *D* и размерами макромолекулы показывает, что быстрые и точные измерения D лают возможность определять изменения в размере и форме молекул, если они претерпевают структурные превращения. Далее эти изменения можно проследить во времени при условии, что они происходят более чем за несколько минут. Структурные изменения биологических макромолекул могут быть вызваны воздействием различных внешних факторов, из которых наиболее очевидные — pH, ферменты и температура. Другое применение измерений D состоит в определении молекулярного веса. Постоянная седиментации молекул легко находится с помощью центрифугирования. Эта постоянная пропорциональна молекулярному весу и коэффициендиффузии. Зная D из спектральных измерений и постоянную TV седиментации, можно найти молекулярный вес. Еще одно применение представляет собой изучение подвижности клеток спермы, проведенное Берже и Волошиным <sup>29</sup>. Эти авторы измерили спектральное распределение света, рассеянного движущимися клетками спермы, и наблюдали сужение спектра, когда подвижность замирала.

<sup>\*)</sup> См. литературу к обзору Чу<sup>41</sup>. (Прим. перев.)

ДЖ. БЕНЕДЕК

Следует указать, что форма линии рассеянного света является лоренцевой шириной, даваемой формулой (69), только в простом случае, когда молекула мала по сравнению с длиной волны света. Если это не так, то на форму линии оказывает воздействие переориентация молекул. Действительно, развита подробная теория, которая показывает, каким образом из таких нелоренцевых кривых можно получить информацию как о вращательных, так и о трансляционных коэффициентах диффузии <sup>30</sup>. Я считаю вполне вероятным, что этот новый метод измерения коэффициента диффузии макромолекул окажется полезным для ряда задач в биофизике.

4. Гидродинамика. Распределение скоростей в ламинарном и турбулентном потоках и времена жизни турбулентных пульсаций. Анализируя спектр света, рассеянного движущейся жидкостью, можно изучать некоторые из основных параметров, которые характеризуют поток. Такого рода эксперименты по рассеянию можно разделить на два главных класса. В первом классе в движущуюся жидкость добавляются небольшие рассеивающие частички, такие, как пыль или капли сливок в молоке. Второй класс включает в себя эксперименты по рассеянию не от взвешенных частиц, а на флуктуациях плотности в самом потоке.

Вследствие большой интенсивности света, рассеиваемого взвешенными частицами, этот способ исследования в настоящее время применяется в ряде лабораторий. Частота света, рассеянного на движущихся частицах, испытывает допплеровский сдвиг относительно частоты падающего света. Этот сдвиг равен

$$\Delta \mathbf{v} = (1/2\pi) \, \mathbf{K} \mathbf{v},\tag{71}$$

где *h***K** — импульс частицы;

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}_0, \tag{72}$$

т. е. равен разности между волновыми векторами падающей **k**<sub>0</sub> и рассеянной  $\mathbf{k}'$  световых волн, а  $\mathbf{v}$  — скорость взвешенных частиц. Измеряя  $\Delta v$ , можно измерить скорость жидкости в том месте, где световой луч пересекает поток, так как вектор К известен из угла рассеяния. Сдвиги Ду малы при низких скоростях. Для рассеяния назад при скорости потока 0.1 м/сек Ду ~ 400 кгц. Чтобы обнаружить такой малый сдвиг, нужно использовать аппаратуру спектроскопии оптического смешения. Это впервые было сделано Камминсом и Йе<sup>31</sup>. Следуя за их работой, Фореман и др. <sup>32</sup>, Голдстейн и др. <sup>33</sup>, Пайк и Боурке <sup>34</sup> и Снайдер и Шипп <sup>35</sup> выполнили красивые исследования распределений скоростей в движущихся жидкостях. Работа последней группы <sup>35</sup> особенно интересна. Эти авторы подробно изучили распределение скоростей на различных расстояниях вниз по течению от прямоугольной трубы, входящей в поток. Скорость была так низка, что обычные методы измерения с помощью трубки Пито были совершенно бесполезны. Использование метода оптического гетеродинирования позволило получить чрезвычайно точные данные за время до 5 минут для каждой точки поперечного сечения потока. Эти данные отчетливо показали, что обычная гидродинамическая теория не является адекватной для описания такого потока. Кажется очевидным, что эти опыты будут служить стимулом более реалистичных и точных решений уравнений гидродинамики в режиме ламинарного потока.

Для чисел Рейнольдса ~3.10<sup>3</sup> поток переходит из ламинарного в турбулентный. Используя метод взвешенных частиц, можно вновь изучать распределение скоростей, а также ширину линии рассеянного света. Эта ширина является мерой среднеквадратичной пульсации скорости частицы в освещенной области. Данные работ, выполненных к настояшему времени <sup>33, 34, 36</sup>, в турбулентном режиме показывают глубокое согласие с результатами по среднеквадратичной пульсации скорости, полученными с помощью термоэлектроанемометра. Эти данные очень отчетливо показывают также резкое возрастание ширины линии, когда устанавливается турбулентный поток. Указанные первые эксперименты ясно демонстрируют, что, изменяя направление наблюдения и сохраняя направление падающего света и освещаемую область теми же самыми, можно точно определить анизотропные пульсации скорости в различных точках турбулентного потока, не внося возмущений в сам поток.

В турбулентном потоке существует значительное рассеяние света даже в отсутствие взвешенных частиц. За это рассеяние ответственны флуктуации плотности жидкости. Следует указать, что в то время, как амплитуды флуктуаций плотности достаточны, чтобы вызвать заметное рассеяние света, они малы, если речь идет о влиянии флуктуаций плотности на поток. Другими словами, выполняются условия «несжимаемого потока». Хотя к настоящему времени еще не проведены эксперименты по исследованию спектра света, рассеянного на таких флуктуациях плотности, я считаю, что такие измерения могли бы оказаться наиболее интересными. Так как длина волны исследуемых флуктуаций может изменяться от размера поперечного сечения трубки (L) до длины волны света, то, изменяя угол рассеяния, можно исследовать области такого же размера или меньше, чем самые маленькие вихри в потоке. Согласно соображениям размерности <sup>24</sup> размер  $l_m$  малого вихря связан с L соотношением

$$l_m = L/\mathsf{R}e^{3/4},\tag{73}$$

где Re — число Рейнольдса потока. Если, например, взять Re  $\sim 5 \cdot 10^4$ , то для 1-см трубы l<sub>m</sub> становится порядка 3.10<sup>-4</sup> см. Выбирая угол рассеяния  $\theta \sim 9^\circ$ , мы будем наблюдать рассеяние от флуктуаций с длиной волны 3·10<sup>-4</sup> см. Для бо́льших углов рассеяния мы будем зондировать флуктуации с меньшей длиной волны, а для меньших углов рассеяния — с большей. Ширина линии рассеянного света должна дать время жизни рассеивающих флуктуаций. Я надеюсь, что такие эксперименты дадут сведения о природе затухания турбулентных флуктуаций с таким же успехом, как и о распределении скоростей в турбулентном потоке. Недавно Фриш <sup>37</sup> опубликовал некоторые теоретические соображения, связанные с этими вопросами.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- A. T. Forrester, J. Opt. Soc. Amer. 51, 253 (1961).
   W. B. Davenport, W. Root, An Introduction to the Theory of Random Signals and Noise, New York, McGraw-Hill, 1958.
   G. B. Benedek, Thermal Fluctuations and the Scattering of Light, Lectures at the Deredeking Surgery Particular for Theorem 1997.
- the Brandeis Summer Institute for Theoretical Physics, Gordon and Breach Co. (в цечати).

- (в. печана).
  4. M. C. Wang, G. Uhlenbeck, Rev. Mod. Phys. 17, 326 (1945).
  5. R. H. Brown, R. Q. Twiss, Proc. Roy. Soc. A243, 291 (1958).
  6. J. B. Lastovka, Ph. D. Thesis (MIT, July 1967) (пе опубликовано); J. B. Lastovka, G. B. Benedek, Phys. Rev. Lett. 17, 1039 (1966).
  7. B. Dastovka, Comput. Prod. B264, 4200 (4067).
- P. Berge, B. Volochine, Compt. Rend. B264, 1200 (1967).
   N. C. Ford, Jr., G. B. Benedek, Proceedings of the Conference on Phenomena in the Neighbourhood of Critical Points, N.B.S. Misc. Publ. 273, Washington D.C.,

- National Bureau of Standards, 1965, p. 150.
  N. C. Ford Jr., G. B. Benedek, Phys. Rev. Lett. 15, 649 (1965).
  P. Heller, Rept. Progr. Phys. 30, 734 (1967).
  H. Z. Cummins, H. L. Swinney (частное сообщение).
  M. S. Green, M. Vincenti-Missoni, J. M. H. Levett-Sengers, Phys. Rev. Lett. 18, 1113 (1967).

- Y. Yeh, Phys. Rev. Lett. 18, 1043 (1967).
   B. D. Josephson, Proc. Phys. Soc. 92, 269, 276 (1967).
   R. H. Katyl, K. U. Ingard, Phys. Rev. Lett. 19, 64 (1967); 20, 248 (1968). 16. M. A. Bouchiat, J. Meunier, J. Brossel, Compt. Rend. B266, 255 (1968); M. A. Bouchiat, J. Meunier, ibid., p. 301.

- 17. В. Widom, J. Chem. Phys. 43, 3892 (1965). 18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лиф шиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964. 19. S. S. Alpert, Y. Yeh, E. Lipworth, Phys. Rev. Lett. 16, 639 (1966).

- 20. S. Alpert, M. F. Life, M. 179 Worth, Thys. Rev. Lett. 10, 039 (1900).
  21. P. Debye, Phys. Rev. Lett. 14, 783 (1965).
  22. B. Chu, Phys. Rev. Lett. 18, 200 (1967).
  23. B. Chu, F. J. Schoenes, W. P. Kao, J. Am. Chem. Phys. 90, 3042 (1968). 24. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1954.
- 25. Z. Salzburg, L. Blum, J. Chem. Phys. 48, 2292 (1968); 50, 1654 (1969). 26. B. Berne, H. L. Frisch, J. Chem. Phys. 47, 3675 (1967).
- 27. М. Giglio (частное сообщение).
- 28. S. B. Dubin, J. H. Lunacek, G. B. Benedek, Proc. Nat. Acad. Sci. 57, 1164 (1967).
- 29. P. Berge, B. Volochine, R. Billard, A. Hamelin, Compt. Rend. B265, 889 (1967).

- B203, 889 (1967).
  30. R. Pecora, J. Chem. Phys. 43, 1562 (1965).
  31. Y. Yeh, H. Z. Cummins, Appl. Phys. Lett. 4, 176 (1964).
  32. J. W. Foreman et al., IEEE J. Quantum Electron. OE-2, 260 (1966).
  33. R. O. Goldstein, W. F. Hagen, Phys. Fluids 10, 1349 (1967).
  34. E. R. Pike, D. A. Jackson, P. J. Bourke, D. I. Page, Proc. of 20th Anniv. Meeting of Division of Fluid Dynamics, A.P.S., 20-22 Nov. 1967.
  35. W. T. Snyder, J. I. Shipp, W. H. Goethert, ibid.
  36. N. E. Welch, W. J. Tomme, AIAA 5th Aerospace Sciences Meeting, Paper No. 67-179 (1967).
- No. 67-179 (1967).
- 37. H. L. Frisch, Phys. Rev. Lett. 19, 1278 (1967).

#### ЛИТЕРАТУРА, ДОБАВЛЕННАЯ ПРИ ПЕРЕВОДЕ

- 38. Г. С. Горелик, ДАН СССР 58, 45 (1947). 39. А. Т. Forrester, R. A. Gudmunsen, P. O. Johnson, Phys. Rev. 99, 1691 (1955).
- 40. Лазеры. Сборник статей, М., ИЛ, 1963.
- 41. B. Chu, Ann. Rev. Phys. Chem. 21, 145 (1970).
- 42. И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, М., «Наука», 1965. 43. G. J. Oliver, E. R. Pike, Phys. Lett. A31, 90 (1970).
- 44. И. М. Арефьев, Б. Д. Копыловский, Д. И. Маш, И. Л. Фабелинский, Письма ЖЭТФ 5, 438 (1967); И. М. Арефьев, Кандидатская диссертация (ФИАН, 1968).