

535.36

**ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА РЭЛЕЕВСКОГО  
РАССЕЯНИЯ СВЕТА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ****Т. Л. Андреева, А. В. Малюгин****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	525
2. Кинетический метод описания спектра рассеяния света в газе . . . . .	529
3. Структура спектра рассеяния света в идеальном газе . . . . .	530
3.1. Спектр рэлеевского рассеяния . . . . .	532
3.2. Теория возмущений по анизотропии потенциала взаимодействия . . . . .	538
4. Спектр рэлеевского рассеяния света бoльцмановского газа в сильном магнитном поле . . . . .	541
4.1. Структура деполаризованной составляющей спектра . . . . .	542
4.2. Зависимость спектральных характеристик поляризованного рассеяния от магнитного поля . . . . .	544
4.3. Влияние нечетных по магнитному полю эффектов на структуру спектра рассеяния . . . . .	549
5. Дисперсия звука и учет колебательных степеней свободы . . . . .	550
6. Особенности спектра рэлеевского рассеяния света в неидеальном газе . . . . .	553
7. Заключение . . . . .	557
Список литературы . . . . .	558

**1. ВВЕДЕНИЕ**

В последнее десятилетие исследования по рэлеевскому рассеянию света в газах и жидкостях, как экспериментальные, так и теоретические, сосредоточены главным образом на тонких эффектах в спектре рассеяния. Начало этому направлению положила работа Старунова, Тиганова, Фабелинского<sup>1</sup>, в которой впервые была экспериментально обнаружена тонкая структура в жидком нитробензоле и хинолине в деполаризованной составляющей спектра рэлеевского рассеяния света. Вскоре после этого Стигмэн и Стойчев<sup>2</sup> также обнаружили тонкую структуру в деполаризованном спектре рассеяния ряда жидкостей. Затем эти исследования были продолжены в целом ряде работ с использованием самых последних достижений, как в лазерной технике, так и в технике высокого спектрального разрешения<sup>3-18</sup>. К настоящему моменту экспериментальная картина детальных исследований структуры спектров рэлеевского рассеяния света в жидкостях выглядит следующим образом.

В деполаризованном спектре рассеяния некоторых жидкостей, состоящих из анизотропных молекул, в определенной области температур наблюдается небольшой провал в центре спектра рассеяния на фоне более широкого лоренцевского контура. Такая картина соответствует составляющей интенсивности деполаризованного спектра рэлеевского рассеяния света  $J_{VH}$ , где буквы V и H означают, как обычно, направления поляризации падающего (V — перпендикулярно или вертикально) и рассеянного (H — параллельно или горизонтально) света относительно плоскости рассеяния, образованной волновыми векторами падающей  $\mathbf{k}_1$  и рассеянной  $\mathbf{k}_2$  волны. Соответственно в  $J_{HH}$ -составляющей деполаризованного рассеяния света орты

поляризации падающей и рассеянной волны лежат в плоскости рассеяния. Типичные картинки  $J_{\text{VH}}$ -составляющей спектра рассеяния на примере жидкого трифенил фосфата при различных температурах и для разных углов рассеяния показаны на рис. 1—3<sup>8</sup>. На рис. 1 для наглядности штрихами показан полный лоренцев контур, достроенный в центре линии по широкой части контура в крыле линии. Таким был бы вид спектра, если бы тонкая структура в центре линии ( $\omega = 0$ ) отсутствовала. Как видно из рис. 1—3, тонкая структура пропадает при уменьшении температуры, т. е. при увеличении вязкости (см. рис. 1, 2), или при фиксированной температуре — при

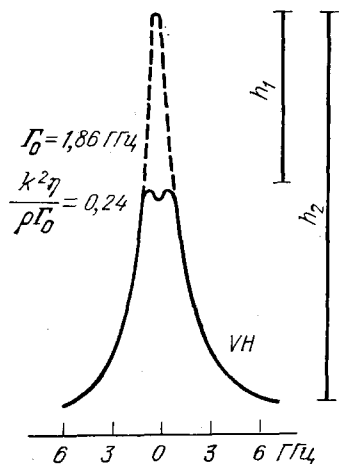


Рис. 1.  $J_{\text{VH}}$ -спектр трифенил фосфата при  $T = 70,2^\circ\text{C}$  для угла рассеяния  $\theta = 90^\circ$  ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ,  $R = h_1/h_2 \approx 0,47$ )

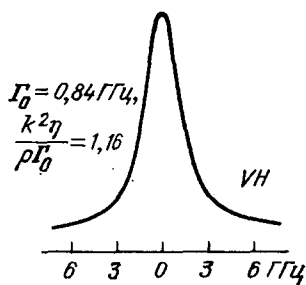


Рис. 2.  $J_{\text{VH}}$ -спектр трифенил фосфата при  $T = 41,6^\circ\text{C}$ ,  $\theta = 90^\circ$

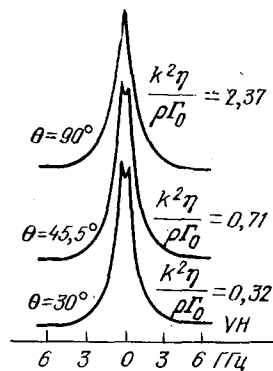


Рис. 3.  $J_{\text{VH}}$ -спектр трифенил фосфата при  $T = 26,4^\circ\text{C}$  для различных углов  $\theta$  ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ )

увеличении угла рассеяния  $\theta$  (см. рис. 3) (или величины  $q^2 = (4\pi n/\lambda_0) \times \sin(\theta/2)$ , где  $n$  — показатель преломления,  $\lambda_0$  — длина волны падающего света). Точнее, экспериментальные исследования показали<sup>1-18</sup>, что тонкая структура в  $J_{\text{VH}}$ -спектре рассеяния в виде небольшого провала в центре линии наблюдается при относительно малых значениях вязкости  $\eta$  ( $\eta \sim 10^{-2}$  П), когда выполняется условие

$$\frac{q^2 \eta}{\rho \Gamma_0} \ll 1,$$

где  $\eta$  — сдвиговая вязкость,  $\rho$  — массовая плотность ( $\text{г/см}^3$ ),  $\Gamma_0$  — ширина широкой части деполаризованного рассеяния света.

К настоящему времени такой небольшой провал наблюдался в жидкостях, молекулы которых имели самые разные формы: короткие палочки (например, молекулы  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ), длинные палочки (МВВА), почти сферические молекулы (ТРР и пиридин) и др.<sup>17</sup>. Интересно, что конкретность провала  $R$  в центре линии (т. е. отношение  $R = h_1/h_2$  на рис. 1) почти не зависит от формы молекул жидкости и близка к значению  $R \approx 0,4$  для всех исследованных молекул. В табл. приведены значения контрастности провала  $R$  для разных типов молекул. При увеличении вязкости жидкости (т. е. уменьшении температуры), когда параметр  $q^2 \eta / \rho \Gamma_0$  становится порядка единицы или больше, провал в спектре рассеяния пропадает. Дальнейшее увеличение вязкости жидкости вплоть до значений  $\eta \sim 10^6$  П, близких к области стеклования, приводит в ряде жидкостей к появлению в  $J_{\text{VH}}$ -спектре рассеяния двух спутников очень малой интенсивности, связанных с распространяющимися сдвиговыми волнами<sup>19-22</sup>. Однако в настоящей работе мы не будем

Экспериментальные значения величины  $R$  для жидкостей

Молекула	$R$	Литература	Молекула	$R$	Литература
Анисальдегид	$0,43 \pm 0,02$	4	n-гексадекан	$0,33 \pm 0,02$	14
Толан	0,39	5	n-докозан	$0,38 \pm 0,02$	14
Ацетофенон	$0,43 \pm 0,04$	6	Салол	$0,28 \pm 0,04$	15
Пиридин	$0,35 \pm 0,08$	7, 8	Пиридин	$0,70 \pm 0,05$	16
Трифенил фосфат	$0,45 \pm 0,05$	9	Иодопропин	$0,20 \pm 0,05$	16
Этил бензоат	$0,41 \pm 0,05$	10	Цианопропин	$0,40 \pm 0,10$	16
CS <sub>2</sub>	$0,35 \pm 0,06$	11	F <sub>2</sub>	0,46 при 70 K	17
МББА (изотроп- ный)	$0,36 \pm 0,02$	12	CO <sub>2</sub>	0,22 при 120 K	17
Бензонитрил	$0,37 \pm 0,02$	13		0,20	17

касаться сильновязких жидкостей, поскольку обсуждаемая ниже микроскопическая теория рассеяния света относится к плотным газам и может претендовать лишь на качественное описание спектра в маловязких жидкостях, но ни в коей мере не относится к сильновязким жидкостям.

Картина спектра в  $J_{HH}$ -составляющей рэлеевского рассеяния света в жидкостях значительно хуже изучена и менее однозначна. Чаще всего на фоне относительно широкого контура, такого же, как и в  $J_{VH}$ -спектре, наблюдаются очень слабые пички на частотах дублета Мандельштама — Брюллюэна  $\pm \Omega_{MB}^{2,5,8-10}$ . В некоторых случаях на этих частотах наблюдается тонкая структура в виде асимметричных контуров<sup>23</sup>.

До сих пор речь шла о структуре деполяризованного спектра рассеяния жидкостей, поскольку именно жидкостям посвящена основная часть экспериментальных исследований спектрального состава рассеянного света. Лишь в последнее время стали появляться эксперименты по исследованию деполяризованного рэлеевского рассеяния света в газах<sup>24-31</sup>. В этих работах основное внимание уделяется исследованию формы деполяризованной составляющей рэлеевского рассеяния света, которая в большинстве случаев не сводится к простому лоренцевскому контуру. В частности, Кайзером с сотрудниками<sup>25-27</sup> было показано, что для простых молекулярных газов N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, HD (исключая H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub>) форма линии деполяризованного рассеяния заметно отличается от лоренцевской. Основной причиной этого отклонения является вклад в рассеяние нескольких  $j \rightarrow j$ -переходов ( $j$  — вращательное квантовое число), каждый из которых имеет свою константу затухания. В результате общий контур представляет собой суперпозицию нескольких лоренцианов разной ширины<sup>32</sup>. Отметим, что во всех известных нам работах тонкая структура в виде провалов в центре линии деполяризованного рассеяния света в газах не наблюдалась.

Другая серия экспериментальных работ<sup>29,32-39</sup> посвящена детальному исследованию формы поляризованного триплета при различных плотностях газа, начиная от малых давлений — кинетический режим, и кончая большими давлениями, когда применимо гидродинамическое приближение. Никаких аномалий в форме поляризованного триплета исследованных почти сферически симметричных молекул H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, He, Fe обнаружено не было.

Очень небольшое число экспериментальных работ<sup>26,32</sup> относится к асимметричным молекулам (например, CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и другие), в которых, на наш взгляд, следует ожидать новых эффектов в спектре рассеяния. Однако для наблюдения этих эффектов, как будет видно из дальнейшего, требуются очень тщательные исследования спектральной формы линии.

Первое теоретическое предсказание появления тонкой структуры в деполяризованном спектре рассеяния в жидкости содержится в работе Леонтовича<sup>40</sup>. В этой работе тонкая структура в  $J_{VH}$ -спектре рассеяния возни-

кает благодаря учету связи тензора деформации с низкочастотными сдвиговыми волнами. Более полное развитие феноменологического подхода в описании тонкой структуры содержится в работах Рытова и Романова с Соловьевым <sup>41,42</sup>. Теория Рытова лучше согласуется с экспериментальными данными, чем теория Леонтовича, за счет введения большего числа, в большинстве случаев двух, релаксирующих тензорных параметров. В основе теории Леонтовича и Рытова, а также Романова с Соловьевым лежит максвелловское представление о вязко-упругом поведении жидкостей, которые на высоких частотах ведут себя как аморфное твердое тело. Другие типы вязко-упругих свойств среды рассматривались в работах <sup>19-21,43</sup>.

Многочисленные феноменологические теории рассеяния света <sup>8,17,44-56</sup> сводятся к различному выбору релаксирующих параметров и их связи с гидродинамическими переменными. Такими параметрами чаще всего являются тензор молекулярной ориентации и тензор напряжений, связанные со сдвиговыми волнами <sup>45,46</sup>. В последнее время наибольший интерес вызывают теоретические работы <sup>8,47,48,52,53,56</sup>, основанные на современных методах статистической физики <sup>57,58</sup>. Использование этих методов в теории рассеяния света сводится к микроскопическому обоснованию уравнений феноменологических теорий. Так, например, теория Пекоры и Андерсона (см. <sup>47</sup>), основанная на методе Мори <sup>44,57,58</sup>, является микроскопическим аналогом гидродинамической теории Вольтерра <sup>45</sup>, а теория Эйлавади <sup>48</sup> — теории Рытова <sup>41</sup>. Нам представляется наиболее интересной, с точки зрения перехода к кинетическому описанию релеевского рассеяния света, работа Цзя и Кивельсона <sup>8</sup>. В этой работе также используется метод Мори для получения уравнений движения, где в качестве медленных переменных выбраны тензор молекулярной ориентации  $D_{ik}$  и вектор импульса  $p$ .

После такого выбора переменных, который по существу является феноменологическим, параметры спектра, в том числе и контрастность провала  $R$ , выражаются через оператор Лиувилля, спроектированный на подпространство выбранных переменных. Однако эти выражения являются достаточно сложными и для проведения конкретных расчетов требуют дальнейших упрощений. Наиболее существенным теоретическим выводом этой работы является непосредственная связь глубины провала с вкладом вращения молекул в сдвиговую вязкость среды.

Дальнейшее развитие работы <sup>8</sup>, основанное на использовании вместо точного уравнения Лиувилля усеченной цепочки уравнений для функций распределения Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона (ББГКИ), содержится в недавних статьях Коула, ХOFFмана, Эванса <sup>56</sup>. В этих работах использован тот же набор переменных  $\{D_{ik}, p\}$ , что и в <sup>8</sup>, и в рамках кинетического уравнения Энского для жестких эллипсоидов получены численные значения глубины провала  $R$  для целого ряда молекул. Расчеты показали следующее: 1) глубина провала растет по мере увеличения плотности газа и выходит на насыщение при плотностях, близких к плотности жидкости; 2) глубина провала слабо зависит от формы молекул. Последний вывод подтверждается экспериментальными данными по жидкостям <sup>17</sup> (см. таблицу).

Отметим, что во всех известных нам работах по теории рассеяния света, как феноменологических, так и статистических, остается произвол в выборе релаксирующих параметров, ответственных за рассеяние света, т. е. сохраняется элемент феноменологии в описании спектра рассеяния. С другой стороны, в молекулярных газах параметры среды фактически определяются параметрами отдельных молекул, такими как поляризуемость  $\alpha_{ik}$ , импульс  $p$ , угловой момент  $M$  и другими, а кинетика молекулярного газа с хорошей точностью описывается кинетическим уравнением для одночастичной функции распределения  $f$ . Поэтому при построении теории рассеяния света в газах можно строго микроскопически обосновать выбор «медленных переменных» и избавиться от феноменологического произвола в описании.

Микроскопическая теория уширения спектральных линий для одно-двух-фотонных переходов в молекулярном газе под действием буферного газа была развита в работах Гордона<sup>59,60</sup>. Метод кинетического уравнения был использован Хессом<sup>61, 62</sup> для описания спектра деполяризованного рэлеевского рассеяния света в газе. В своих работах Хесс с помощью кинетического уравнения типа уравнения Больцмана описал форму широкой деполяризованной составляющей спектра и связал вид спектра с газокинетическими характеристиками среды. В этих работах отсутствует тонкая структура в деполяризованном спектре, ввиду заранее ограниченного выбора вида функции распределения  $f$ . Именно тонкой структуре в спектре рассеяния будет уделено ниже наше основное внимание.

В работе авторов<sup>63</sup> на основе кинетического уравнения был вычислен спектр рэлеевского рассеяния света в плотном двухатомном газе. Полученный спектр содержит дополнительную тонкую структуру, как в поляризованной, так и в деполяризованных составляющих. В частности, тонкая структура в  $J_{\text{УН}}$ -спектре соответствует экспериментально наблюдаемой картине в маловязких жидкостях, а ее возникновение обусловлено вкладом вращательных степеней свободы в кинетические коэффициенты. Все параметры спектра рассеяния в газе, включая кинетические коэффициенты, оказалось возможным выразить через собственные функции и собственные значения болцмановского интеграла столкновений.

В основу настоящего обзора будет положена работа авторов<sup>63</sup>, а также ее развитие в работах<sup>64,65</sup>, посвященных влиянию магнитного поля на спектр рэлеевского рассеяния света и изменениям в спектре при переходе к неидеальному газу.

## 2. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ СПЕКТРА РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ГАЗЕ

Как известно, обычная макроскопическая теория рассеяния света в газах или жидкостях основана на вычислении коррелятора флуктуаций диэлектрической проницаемости в среде<sup>66</sup>:

$$h_{iklm} = \langle \delta \varepsilon_{ik}(t_1, \mathbf{r}_1) \delta \varepsilon_{lm}(t_2, \mathbf{r}_2) \rangle, \quad (1)$$

где  $\delta \varepsilon_{ik}(t, \mathbf{r})$  — отклонение диэлектрической проницаемости среды от равновесного значения  $\varepsilon_{ik}$ , угловыми скобками  $\langle \rangle$  обозначено усреднение флуктуаций по статистическому ансамблю или усреднение по начальному моменту времени  $t_2$  при заданном  $t = t_1 - t_2$ . Ввиду пространственной однородности среды коррелятор  $h_{iklm}$  зависит только от разности  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ .

Для конкретных вычислений величину  $\delta \varepsilon_{ik}(t, \mathbf{r})$  выражают через флуктуации термодинамических параметров (например, — давления  $\delta P(t, \mathbf{r})$  и энтропии  $\delta S(t, \mathbf{r})$ ) и через флуктуации феноменологически введенных релаксационных параметров  $\delta Q_{ik}(t, \mathbf{r})$  (как скалярных, так и тензорных), ответственных за рассеяние света (см., например,<sup>41</sup>). Затем решаются связанные между собой система линеаризованных гидродинамических уравнений (или уравнений теории упругости) для флуктуаций термодинамических параметров и релаксационные уравнения для флуктуаций  $\delta Q_{ik}(t, \mathbf{r})$ . Эти уравнения дополняются соответствующими начальными условиями ( $t_2 - t_1 = 0$ ), т. е. значениями одновременных корреляторов выбранных параметров.

Вид спектра рассеяния описывается фурье-образом коррелятора  $h_{iklm}$ :

$$J_{\omega q} \propto 2 \operatorname{Re} e_{1i} e_{2k} e_{1l} e_{2m} \int d\mathbf{r} \int_0^\infty dt h_{iklm} \exp(-i\omega t + i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (2)$$

где  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  — орты поляризаций падающей и рассеянной волн, соответственно,  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$  и  $\omega = \omega_2 - \omega_1$  — разности волновых векторов и частот рас-

сеянной и падающей волн. По повторяющимся индексам в (2) подразумевается суммирование.

При таком рассмотрении флуктуации термодинамических величин и скалярных релаксационных параметров приводят к появлению узкого поляризованного триплета, а флуктуации тензорных параметров описывают широкую деполаризованную составляющую спектра рассеяния. Тонкая структура в спектре деполаризованного рассеяния возникает в результате связи флуктуаций тензорных параметров  $\delta Q_{ik}(t, \mathbf{r})$  с флуктуациями компонент смещения  $\delta u_i$  или скорости  $\delta v_i(t, \mathbf{r}) = \delta \dot{U}_i(t, \mathbf{r})$  в уравнениях теории упругости или гидродинамики<sup>8,41-47</sup>.

Переход к кинетическому описанию рассеяния света в газе осуществляется заменой коррелятора флуктуаций диэлектрической проницаемости корреляторами функций распределения газа. Уравнения для этих корреляторов получаются из кинетических уравнений для соответствующих функций распределения<sup>67,68</sup>. В простейшем случае идеального газа, состояние которого хорошо описывается одночастичной функцией распределения  $f$ , флуктуации диэлектрической проницаемости сводятся к флуктуациям функции распределения  $\delta f$ :

$$\delta \varepsilon_{ik}(t, \mathbf{r}) = 4\pi \int \alpha_{ik}(Q) \delta f(t, \mathbf{r}, Q) dQ, \quad (3)$$

что является следствием хорошо известного соотношения в идеальном газе  $\varepsilon - 1 = 4\pi N\alpha$ <sup>69</sup>; здесь  $N$  (см<sup>-3</sup>) — плотность пространственного распределения числа частиц, которая по определению равна  $N(t, \mathbf{r}) = \int f(t, \mathbf{r}, Q) \times \times dQ$ ,  $\alpha_{ik}$  — тензор поляризуемости отдельной молекулы;  $Q$  — совокупность параметров, характеризующая внутренние степени свободы молекулы. В случае одноатомного газа величинами  $Q$  являются компоненты скорости частицы  $v_i$ , а для многоатомных газов в  $Q$  должны быть учтены вращательные и колебательные степени свободы.  $\delta f = f - f_0$  — отклонение функции распределения от равновесной бoльцмановской функции  $f_0$ .

Таким образом, коррелятор диэлектрической проницаемости  $h_{iklm}$  сводится в идеальном газе к коррелятору одночастичной функции распределения  $\Phi(t, \mathbf{r}, Q_1, Q_2)$ :

$$h_{iklm} = (4\pi)^2 \int \alpha_{ik}(Q_1) \alpha_{lm}(Q_2) \Phi(t, \mathbf{r}, Q_1, Q_2) dQ_1 dQ_2, \quad (4)$$

$$\Phi(t, \mathbf{r}, Q_1, Q_2) = \langle \delta f(t, \mathbf{r}, Q_1) \delta f(0, 0, Q_2) \rangle.$$

### 3. СТРУКТУРА СПЕКТРА РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из двухатомных молекул, с учетом вращательных и поступательных степеней свободы. При этом предполагается, что колебательные степени свободы «выморожены», т. е. рассматриваются такие молекулы, для которых энергия колебательного кванта  $\hbar\omega_{\text{кол}} \gg T$ , где  $T$  — температура газа в энергетических единицах. Учет колебаний в рамках кинетического метода будет произведен ниже при рассмотрении механизмов дисперсии звука.

Вращение молекул будет описываться классически, поскольку для большинства молекул (кроме, может быть, водорода) заведомо выполняется условие классичности вращения  $B \ll T$ , где  $B$  — вращательная постоянная. Функция распределения в этом случае зависит от следующих параметров:  $f = f(t, \mathbf{r}, \mathbf{n}, Q)$ , где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор, направленный вдоль оси молекулы; величина  $Q = (\mathbf{p}, \mathbf{M})$  включает в себя импульс  $\mathbf{p}$  и угловой момент  $\mathbf{M}$  молекулы — переменные, канонически сопряженные переменным  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{n}$  соответственно.

Для дальнейшего удобно перейти к новой неизвестной функции  $\chi$ :

$$\chi(t, \mathbf{r}, \mathbf{n}_1, Q_1) = f_0^{-1}(Q_1) \int \Phi(t, \mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, Q_1, Q_2) e_{1i} \alpha_{ik}(\mathbf{n}_2, \mathbf{M}_2) e_{2k} d\varphi_2 dQ_2.$$

Здесь интегрирование по  $\mathbf{n}_2$  при фиксированном  $\mathbf{M}_2$  сводится к интегрированию по углу поворота  $\varphi_2$  вектора  $\mathbf{n}_2$  в плоскости вращения, перпендикулярной вектору  $\mathbf{M}_2$ .

Пользуясь малостью флуктуаций функции распределения  $f$  относительно равновесного значения  $f_0$ , для величины  $\chi$  получим линеаризованное кинетическое уравнение<sup>65, 68</sup>:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{r}} + [\Omega_1 \mathbf{n}_1] \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{n}_1} + \hat{I}_0 \chi = 0, \quad (5)$$

где

$$\hat{I}_0 \chi = -f_0^{-1}(Q_1) \int \left\{ -\frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} + \left[ \mathbf{n}_1 \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{n}_1} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{M}_1} \right\} \times \\ \times f_0(Q_1) f_0(Q_2) e^{-U_{12}/T} [\chi(\mathbf{n}_{10}, Q_{10}) + \chi(\mathbf{n}_{20}, Q_{20})] d\mathbf{r} d\varphi_2 dQ_2,$$

с начальным условием

$$\chi(0, \mathbf{r}, \mathbf{n}_1, Q_1) = e_{1i} \alpha_{ik}(\mathbf{n}_1, \mathbf{M}_1) e_{2k} \delta(r). \quad (6)$$

Наличие  $\delta$ -функции в одновременном корреляторе означает отсутствие пространственной корреляции между одновременными флуктуациями, что соответствует приближению идеального газа и связано с равновесностью состояния, относительно которого рассматриваются флуктуации.

Оператор  $\hat{I}_0$  — это линеаризованный больцмановский оператор столкновений, который дополнительно учитывает поворот векторов  $\mathbf{n}_1$  и  $\mathbf{n}_2$  в столкновениях (так называемый сбой фазы<sup>59</sup>);  $U_{12} = U_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$  — электростатический потенциал взаимодействия молекул газа; индексом «0» обозначены переменные  $\mathbf{n}_{10}$ ,  $Q_{10}$ ,  $\mathbf{n}_{20}$ ,  $Q_{20}$ , которые получились бы к моменту времени  $t$  вместо  $\mathbf{n}_1$ ,  $Q_1$  и  $\mathbf{n}_2$ ,  $Q_2$ , если бы частицы двигались свободно, не взаимодействуя друг с другом. Обычно для обозначения этого преобразования вводят оператор  $\hat{S}_{12}$ <sup>68</sup>;  $\Omega = \mathbf{M} / I$  — частота вращения молекулы,  $I$  — ее момент инерции.

Тензор поляризуемости двухатомной молекулы  $\alpha_{ik}(\mathbf{n}, \mathbf{M})$  можно представить в следующем виде:

$$\alpha_{ik}(\mathbf{n}, \mathbf{M}) = \alpha_0 \delta_{ik} + \alpha_1 e_{ijk} \frac{M_j}{M_0} + \alpha_2 \left( n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad (7)$$

где  $M_0 = (TI^{1/2})$ ,  $e_{ijk}$  — единичный антисимметричный тензор.

В этом выражении скалярная ( $\propto \alpha_0$ ) и симметричная ( $\propto \alpha_2$ ) части поляризуемости молекулы связаны с геометрической структурой самой молекулы, в то время как антисимметричная часть  $\propto \alpha_1$  возникает только для вращающейся молекулы и для обычных молекул очень мала:  $\alpha_1/\alpha_0 \sim 10^{-4}$ <sup>70</sup>.

В фурье-представлении уравнение (5) с начальным условием (6) имеет вид:

$$i(\mathbf{q}\mathbf{v}_1 - \omega) \chi_{\omega\mathbf{q}}(\mathbf{n}_1, Q_1) + [\Omega_1 \mathbf{n}_1] \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}_1} \chi_{\omega\mathbf{q}} + \hat{I}_0 \chi_{\omega\mathbf{q}} = B(\mathbf{n}_1, \mathbf{M}_1), \quad (8)$$

где

$$B(\mathbf{n}, \mathbf{M}) = e_{1i} \alpha_{ik}(\mathbf{n}, \mathbf{M}) e_{2k}.$$

Форма спектра рассеяния  $J_{\omega\mathbf{q}}$  выражается через  $\chi_{\omega\mathbf{q}}$  следующим образом:

$$J_{\omega\mathbf{q}} \propto \text{Re} \int B(\mathbf{n}, \mathbf{M}) f_0(Q) \chi_{\omega\mathbf{q}}(\mathbf{n}, Q) d\varphi dQ. \quad (9)$$

Выражения (8) и (9) описывают на классическом языке полный спектр рассеяния света в двухатомном газе, включая несмещенную рэлеевскую компоненту и две вращательные комбинационные компоненты, сдвинутые относительно  $\omega = 0$  на  $\pm 2\bar{\Omega} = \pm 2(T/I)^{1/2}$ .

В случае, когда рэлеевская и комбинационные компоненты спектрально разделены, т. е. средняя частота вращения молекул  $\bar{\Omega}$  много больше газовой нетической частоты столкновений  $\bar{\Omega} \gg \nu$  (условие свободного вращения), решение уравнения (8) удобно искать в виде разложения по собственным функциям оператора  $[\Omega n] \partial/\partial n$ , которые имеют вид  $\Psi_k = e^{ik\varphi}$ ,  $k$  — целое число,  $\varphi$  — угол поворота вектора  $n$  в плоскости вращения. Соответствующие собственные значения равны  $ik\bar{\Omega}$ . В этом базисе нулевая гармоника ( $k = 0$ ) спектрально отделена от всех остальных гармоник и описывает рэлеевское рассеяние. Вращательное комбинационное рассеяние описывается гармониками с  $k = \pm 2$  и проявляется в спектре рассеяния благодаря симметричной составляющей  $\alpha_2 [n_i n_k - (1/3) \delta_{ik}]$  в поляризуемости молекулы (7). Спектр вращательного комбинационного рассеяния представляет собой две неоднородно уширенные линии, структура которых подобна структуре доплеровски уширенной линии, где, однако, сдвиг частоты связан с вращением, а не со скоростью молекулы. Ширина этих линий равна  $\bar{\Omega}$  до тех пор, пока выполнено условие  $\bar{\Omega} \gg \nu$ . При дальнейшем увеличении плотности, когда  $\bar{\Omega} \lesssim \nu$ , начинается сужение спектра вращательного комбинационного рассеяния, механизм которого аналогичен сужению доплеровски уширенных линий столкновениями. Однако этих вопросов в настоящей работе мы касаться не будем.

### 3.1. Спектр рэлеевского рассеяния

Перейдем к рассмотрению несмещенной рэлеевской компоненты спектра. В этом случае функция  $\chi_{\omega q}$  не зависит от вектора  $n_1$  и уравнение (8) можно проинтегрировать по углу поворота  $d\varphi_1$ . При этом в левой части уравнения (8) исчезает второе слагаемое, описывающее сдвиг частоты рассеяния молекулы из-за вращения. Интеграл  $\hat{I}_0 \chi$  (см. формулу (5)) после интегрирования по  $d\varphi_1$  сводится известной процедурой<sup>68</sup> к обычному линейаризованному больцмановскому интегралу столкновений:

$$\hat{I}_0 \chi = \int dQ_2 d^2\rho d\varphi_1 d\varphi_2 v_{\text{отн}} f_0(Q_2) [\chi(Q_1) + \chi(Q_2) - \chi(Q_{10}) - \chi(Q_{20})], \quad (10)$$

где  $\rho$  — прицельный параметр,  $v_{\text{отн}} = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|$  — относительная скорость сталкивающихся частиц.

Интегрирование правой части уравнения (8) дает:

$$\int B(n, M) d\varphi = B_0 + B_2 \left( \frac{M}{M_1} \right), \quad (11)$$

где

$$B_0 = \alpha_0 (e_1 e_2), \quad B_2 = -\frac{1}{3} \alpha_2 \left\{ \frac{(e_1 M)(e_2 M)}{M^2} - \frac{1}{3} (e_1 e_2) \right\}.$$

В выражении для спектра рассеяния (9) интегрирование по  $d\varphi_1$  сводится к интегрированию величины  $B(n, M)$  по  $d\varphi_1$ .

Таким образом, кинетическое уравнение и выражение для спектра несмещенного рэлеевского рассеяния света принимают следующий окончательный вид:

$$i(qv_1 - \omega) \chi_{\omega q} + \hat{I}_0 \chi_{\omega q} = B_0 + B_2 \left( \frac{M_1}{M} \right), \quad (8')$$

$$J_{\omega q} \propto \text{Re} \int (B_0 + B_2) f_0(Q_1) \chi_{\omega q}(Q_1) dQ_1. \quad (9')$$



Вид рэлеевского спектра или решение системы (8') — (9') существенно зависит от свойств интеграла столкновений  $\hat{I}_0\chi$  (см. формулу (10)). В формуле (10) интеграл столкновений выражен через прицельный параметр столкновений  $\rho$ . При этом величины  $Q_{10}$  и  $Q_{20}$  характеризуют сталкивающиеся частицы до соударения, а  $Q_1$  и  $Q_2$  — после соударения.

Наиболее удобной с точки зрения физической интерпретации является эквивалентная (10) запись больцмановского интеграла столкновений через вероятность перехода  $w(Q_1, Q_2, Q'_1, Q'_2)$ , где  $Q'_1 = Q_{10}$ ,  $Q'_2 = Q_{20}$ <sup>68</sup>. В этой форме интеграл столкновений выглядит так<sup>68</sup>:

$$\hat{I}_0\chi(Q_1) = \int dQ_2 dQ'_1 dQ'_2 [\chi(Q_1) + \chi(Q_2) - \chi(Q'_1) - \chi(Q'_2)]. \quad (10')$$

Заметим, что интегралы столкновений (10) и (10')<sup>68</sup> отличаются знаком от общепринятых выражений. Такой выбор знака обеспечивает положительную определенность оператора  $\hat{I}_0$  и, следовательно, положительность всех его собственных значений.

Свойства симметрии оператора  $\hat{I}_0$ , записанного в виде (10'), определяются свойствами симметрии функции  $w(Q_1, Q_2, Q'_1, Q'_2)$ . Из симметрии уравнений механики по отношению к изменению знака времени функция  $w$  обладает в самом общем виде следующим свойством (см., например,<sup>68</sup>):

$$w(Q_1, Q_2, Q'_1, Q'_2) = w(Q_1^T, Q_2^T, Q_1^T, Q_2^T), \quad (12)$$

где  $Q^T = \hat{T}Q = (-\mathbf{v}, -\mathbf{M})$ ,  $\hat{T}$  — оператор обращения времени. Если взаимодействие между молекулами газа инвариантно к пространственной инверсии и не содержит членов вращательно-орбитального типа, то (12) сводится к простейшему варианту принципа детального равновесия

$$w(Q_1, Q_2, Q'_1, Q'_2) = w(Q'_1, Q'_2, Q_1, Q_2). \quad (12')$$

Этот случай соответствует газу без стереоизомеров, молекулы которого взаимодействуют между собой чисто электростатическим образом. Анализ кинетического уравнения Больцмана для газов с вращательными степенями свободы при наиболее общем виде принципа детального равновесия (12) был проведен Каганом и Максимовым<sup>71</sup>. Было показано, что в этом случае оператор столкновений может связывать функции разной пространственной и временной четности, вследствие чего возникает целый ряд интересных эффектов особенно при наличии стереоизометрии. Например, наличие градиента температуры приводит к появлению среднего углового момента, т. е. к вращению газа. По этой же причине изменение кинетических коэффициентов при включении внешнего поля возможно как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения, тогда как соотношение (12') приводит только к уменьшению кинетических коэффициентов с включением поля.

Простейший случай принципа детального равновесия (12') обеспечивает свойство самосопряженности оператора столкновений, т. е.  $\int \varphi^*(Q) f_0(Q) \times \times \hat{I}_0\psi(Q) dQ = \int \psi^*(Q) f_0(Q) \hat{I}_0\varphi(Q) dQ$  или  $\langle \varphi | \hat{I}_0 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{I}_0 | \varphi \rangle$ , где  $\varphi$  и  $\psi$  — произвольные функции от  $Q$ .

Для такого оператора, как известно, можно построить ортонормированный базис из собственных функций и в дальнейшем искать решение уравнения (8') в этом базисе.

Как известно (см., например,<sup>58,59,68</sup>), среди собственных функций  $\hat{I}_0$  имеется пять функций с нулевыми собственными значениями, которые соответствуют пяти законам сохранения в столкновении: числа частиц, трех компонент импульса  $mv_x$ ,  $mv_y$ ,  $mv_z$  и энергии  $\mathcal{E}$ , где под величиной  $\mathcal{E}$  понимается в данном случае сумма вращательной и поступательной энергий.

Нетрудно убедиться, что функции  $\chi = 1, m v, \xi$  зануляют интеграл столкновений (10'). В случае достаточно плотного газа, когда длина свободного пробега  $l \ll \lambda = 2\pi/q$ , главным членом в уравнении (8') является столкновительный, и уравнение (8') удобно решать с помощью теории возмущений по параметру  $qv/v \sim l/\lambda \ll 1$ . Тогда в первом порядке теории возмущений из пяти функций с нулевыми собственными значениями можно построить такие линейные комбинации, в которых оператор свободного движения  $i q v$  диагонален. Если выбрать ось  $x$  системы координат направленной вдоль  $q$ , то соответствующие собственные функции и собственные значения оператора  $i q v + \hat{I}_0$  запишутся следующим образом (13) <sup>57,58</sup>:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \left( \frac{c_v}{2c_p} \right)^{1/2} \left[ 1 - \left( \frac{c_p}{c_v} \right)^{1/2} \frac{v_x}{v_0} + c_v^{-1/2} \frac{\xi - \bar{\xi}}{\Delta\xi} \right], \quad \lambda_1 = -i q v_0 \left( \frac{c_p}{c_v} \right)^{1/2}, \\ \chi_2 &= \left( \frac{c_v}{2c_p} \right)^{1/2} \left[ 1 + \left( \frac{c_p}{c_v} \right)^{1/2} \frac{v_x}{v_0} + c_v^{-1/2} \frac{\xi - \bar{\xi}}{\Delta\xi} \right], \quad \lambda_2 = i q v_0 \left( \frac{c_p}{c_v} \right)^{1/2}, \\ \chi_3 &= \frac{v_y}{v_0}, \quad \lambda_3 = 0, \\ \chi_4 &= \frac{v_z}{v_0}, \quad \lambda_4 = 0, \\ \chi_5 &= \left( \frac{c_v}{c_p} \right)^{1/2} \left( c_v^{-1/2} - \frac{\xi - \bar{\xi}}{\Delta\xi} \right), \quad \lambda_5 = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $v_0 = (T/m)^{1/2}$  — тепловая скорость молекулы,  $\bar{\xi} = c_v T$  и  $\Delta\xi = (c_v)^{1/2} T$  — средняя энергия и дисперсия энергии молекулы,  $c_v$  и  $c_p$  — теплоемкости молекулы при постоянных объеме и давлении соответственно, с учетом вращательных и поступательных степеней свободы.

Перечисленные пять функций образуют набор гидродинамических мод, из которых функции  $\chi_1$  и  $\chi_2$  соответствуют звуковым модам, функции  $\chi_3$  и  $\chi_4$  — сдвиговым модам, а  $\chi_5$  — моде теплопроводности.

Как видно из (13), звуковые моды распространяются в газе со скоростью звука  $u_{зв} = (c_p/c_v)^{1/2} v_0$ , а три остальные моды не распространяются. Конечное время затухания гидродинамических мод, пропорциональное  $q^2$ , получается во втором порядке теории возмущений <sup>57,58</sup>.

Будем искать решение уравнения (8') в виде разложения по собственным функциям оператора  $\hat{I}_0$ :

$$\chi_{\omega q}(Q) = \sum_{\alpha=1}^{\infty} a_{\alpha}(\omega, q) \chi_{\alpha}(Q),$$

где  $\chi_{\alpha}(Q)$  при  $\alpha > 5$  являются собственными функциями с ненулевыми собственными значениями, т. е. так называемыми негидродинамическими модами. Из уравнений (8'), (9') можно перейти к уравнениям (14), (15) для коэффициентов  $a_{\alpha}$ :

$$\begin{aligned} -i(\omega + q u_{зв}) a_1 + i \sum_{\alpha>5} (q v_x)_{1\alpha} a_{\alpha} &= B_0 \left( \frac{c_v}{2c_p} \right)^{1/2}, \\ -i(\omega - q u_{зв}) a_2 + i \sum_{\alpha>5} (q v_x)_{2\alpha} a_{\alpha} &= B_0 \left( \frac{c_v}{2c_p} \right)^{1/2}, \\ -i\omega a_3 + i \sum_{\alpha>5} (q v_x)_{3\alpha} a_{\alpha} &= 0, \\ -i\omega a_4 + i \sum_{\alpha>5} (q v_x)_{4\alpha} a_{\alpha} &= 0, \\ -i\omega a_5 + i \sum_{\alpha>5} (q v_x)_{5\alpha} a_{\alpha} &= B_0 c_v^{-1/2}, \\ (-i\omega + \nu_{\alpha}) a_{\alpha} + i \sum_{\alpha'} (q v)_{\alpha\alpha'} a_{\alpha'} &= B_{2\alpha}, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\alpha > 5,$$

$$J_{\omega q} \propto \operatorname{Re} \left[ B_0 \left( \frac{c_v}{2c_p} \right)^{1/2} (a_1 + a_2) + B_0 c_v^{-1/2} a_5 \right] + \operatorname{Re} \sum_{\alpha > 5} B_{2\alpha}^* a_\alpha, \quad (15)$$

где

$$(qv_x)_{\alpha\alpha'} = \int \chi_\alpha^* f_0 qv_x \chi_\alpha dQ$$

— матричный элемент оператора  $qv_x$  между состояниями  $\chi_\alpha$  и  $\chi_{\alpha'}$ ,

$$B_{2\alpha} = \langle \chi_\alpha | B_2 \rangle \equiv \int \chi_\alpha^* f_0 B_2 dQ.$$

Из системы уравнений (14) следует, что решения для функций  $a_1(\omega, \mathbf{q})$ ,  $a_2(\omega, \mathbf{q})$  и  $a_5(\omega, \mathbf{q})$  описывают известный триплет скалярного рассеяния, а для интегральных интенсивностей этих компонент выполняется соотношение Ландау — Плачека

$$\frac{J_{\text{дубл}}}{J_{\text{полн}}} = \frac{c_v}{c_p},$$

где  $J_{\text{дубл}}$  — интегральная интенсивность дублета Мандельштама — Бриллюэна,  $J_{\text{полн}}$  — интегральная интенсивность всего триплета.

Как видно из (14), симметричная часть тензора поляризуемости или функция  $B_2$ , определяющая деполяризованную часть спектра рассеяния, не дает вклада в интегральную интенсивность триплета, так как гидродинамические моды не зависят от направления вектора  $\mathbf{M}$ . С другой стороны, из ортогональности функций 1 и  $\chi_\alpha$ , где  $\alpha > 5$ , следует, что скалярная часть тензора поляризуемости (или функция  $B_0$ ) не влияет на интегральную интенсивность широкой деполяризованной составляющей оператора. Таким образом, два слагаемых в выражении для интенсивности (15), проинтегрированные по частотам, соответствуют скалярному и симметричному типам рассеяния.

Однако спектры скалярного и симметричного рассеяния не являются независимыми, так как уравнения для коэффициентов  $a_1, \dots, a_5$  системы (14) зацепляются с уравнениями для  $a_\alpha$ , где  $\alpha > 5$ , с помощью матричных элементов оператора  $iqv$ .

При решении системы (14) с помощью теории возмущений по параметру  $qv/v$  в уравнениях с  $\alpha > 5$  можно пренебречь членами  $(qv_x)_{\alpha\alpha'} a_{\alpha'}$  по сравнению с  $v_\alpha a_\alpha$  и разрешить их относительно коэффициентов  $a_\alpha$ :

$$a_\alpha = \frac{B_{2\alpha}}{-i\omega + v_\alpha} - i \sum_{\beta \leq 5} \frac{(qv_x)_{\alpha\beta} a_\beta}{v_\alpha}. \quad (16)$$

Подставляя это выражение в первые пять уравнений (для гидродинамических мод) системы (14), получим

$$-i(\omega + \Omega_j) a_j + \Gamma_j a_j = B_j - i\Delta B_j, \quad j = 1, \dots, 5, \quad (17)$$

где  $\Omega_1 = qu_{\text{зв}}$ ,  $\Omega_2 = -qu_{\text{зв}}$ ,  $\Omega_{3,4,5} = 0$ . Ширины гидродинамических мод  $\Gamma_j$  во втором порядке теории возмущений равны

$$\Gamma_j = \sum_{\alpha > 5} v_\alpha^{-1} (qv_x)_{j\alpha} (qv_x)_{\alpha j}, \quad (18)$$

$$\Delta B_j = \sum_{\alpha > 5} v_\alpha^{-1} (qv_x)_{j\alpha} B_{2\alpha},$$

$$B_1 = B_2 = B_0 \left( \frac{c_v}{2c_p} \right)^{1/2}, \quad B_3 = B_4 = 0, \quad B_5 = B_0 \cdot c_v^{-1/2}.$$

Величины  $\Gamma_1 = \Gamma_2$ ,  $\Gamma_3 = \Gamma_4$ ,  $-\Delta B_1 = \Delta B_2$ ,  $\Delta B_5 = 0$  в силу свойств симметрии оператора  $\hat{I}_0$  по отношению к обращению времени и к повороту.

Заметим, что вклад в величины  $\Delta B_j$ , которые характеризуют «спектральное перемешивание» скалярного и симметричного рассеяния, дает только симметричная часть поляризуемости молекулы  $\alpha_2$  в силу ортогональности функций 1 и  $\chi_\alpha$ , где  $\alpha > 5$ .

Для величин  $\Gamma_j$  и  $\Delta B_j$  возможна другая, эквивалентная (18), форма записи через обратный оператор  $\hat{I}_0^{-1}$  (см., например, <sup>57,58</sup>):

$$\Gamma_j = \langle \chi_j q v_x | \hat{I}_0^{-1} | q v_x \chi_j \rangle, \quad \Delta B_j = \langle \chi_j q v_x | \hat{I}_0^{-1} | B_j \rangle, \quad (19)$$

которой удобно пользоваться при выводе зависимости спектральных характеристик от поляризаций падающей и рассеянной волн.

Отметим, что ширины мод  $\Gamma_j$ , где  $j \leq 5$ , согласно обычной гидродинамической теории выражаются через кинетические коэффициенты сдвиговой вязкости  $\eta$ , объемной вязкости  $\zeta$  и коэффициент теплопроводности  $\kappa$  <sup>57,58,66</sup>

$$\Gamma_1 = \frac{q^2}{2\rho} \left[ \frac{4}{3} \eta + \zeta + \kappa m \left( \frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) \right], \quad \Gamma_3 = \frac{q^2}{\rho} \eta, \quad \Gamma_5 = \frac{q^2 m}{\rho c_p} \kappa; \quad (20)$$

здесь  $\rho = mN$  — плотность газа.

Сравнение формул (20) с выражениями (18) дает возможность выразить кинетические коэффициенты через собственные функции бoльцмановского интеграла столкновений:

$$\left. \begin{aligned} \kappa &= \frac{\rho}{mT^2} \langle v_x (\mathcal{E} - c_p T) | \hat{I}_0^{-1} | v_x (\mathcal{E} - c_p T) \rangle, \\ \eta &= \frac{\rho m}{T} \langle v_x v_y | \hat{I}_0^{-1} | v_x v_y \rangle, \\ \zeta &= \frac{\rho}{mT} \left\langle \frac{mv^2}{3} - \frac{\mathcal{E}}{c_v} \middle| \hat{I}_0^{-1} \middle| \frac{mv^2}{3} - \frac{\mathcal{E}}{c_v} \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Как видно из этих формул, коэффициент объемной вязкости  $\zeta$  характеризует вклад скалярных негидродинамических мод в затухание звука в газе, коэффициент теплопроводности  $\kappa$  — векторных, а коэффициент сдвиговой вязкости  $\eta$  — тензорных второго ранга. Преимущество такой формы записи кинетических коэффициентов заключается в том, что она позволяет выделить в явном виде вклад различных степеней свободы. Впервые аналогичные соотношения для кинетических коэффициентов одноатомного газа (без вращения) были получены в работах <sup>57,58</sup>.

Общее решение системы уравнений (16)–(18) приводит к следующему выражению для спектра рэлеевского рассеяния:

$$\begin{aligned} J_{\omega q} &= J_0(\omega, q) + J_2(\omega, q), \\ J_0(\omega, q) &= \frac{c_v}{2c_p} B_0^2 \left[ \frac{\Gamma_1}{(\omega + qu_{3B})^2 + \Gamma_1^2} + \frac{\Gamma_1}{(\omega - qu_{3B})^2 + \Gamma_1^2} + \frac{2}{c_v} \frac{\Gamma_5}{\omega^2 + \Gamma_5^2} \right] + \\ &\quad + \left( \frac{c_v}{2c_p} \right)^{1/2} B_0 \Delta B_1 \left[ \frac{\omega + qu_{3B}}{(\omega + qu_{3B})^2 + \Gamma_1^2} - \frac{\omega - qu_{3B}}{(\omega - qu_{3B})^2 + \Gamma_1^2} \right], \quad (22) \\ J_2(\omega, q) &= \sum_{\alpha > 5} \frac{(B_{2\alpha})^2 v_\alpha}{\omega^2 + v_\alpha^2} - (\Delta B_3^2 + \Delta B_4^2) \frac{\Gamma_3}{\omega^2 + \Gamma_3^2} - \\ &\quad - (\Delta B_1)^2 \left[ \frac{\Gamma_1}{(\omega + qu_{3B})^2 + \Gamma_1^2} + \frac{\Gamma_1}{(\omega - qu_{3B})^2 + \Gamma_1^2} \right]. \end{aligned}$$

Здесь  $J_0(\omega, q)$  описывает узкую поляризованную часть рэлеевского спектра рассеяния, которая состоит из известного триплета и малых асимметричных добавок на частотах дублета Мандельштама — Бриллюэна  $\Omega_{MB} = \pm qu_{3B}$ , с интенсивностью, пропорциональной  $B_0 \Delta B_1$ , т. е.  $\alpha_0 \alpha_2$ . Знаки этих добавок противоположны для стоксовой и антистоксовой компонент.

В случае ортогональности поляризации падающей и рассеянной волн  $e_1 e_2 = 0$ ,  $B_0 = 0$  функция  $J_0(\omega, q) = 0$  и спектр деполаризованного рассея-

ния описывается функцией  $J_2(\omega, \mathbf{q})$ . Из выражения (22) для  $J_2(\omega, \mathbf{q})$  видно, что в спектре деполаризованного рассеяния на фоне широкого контура с шириной  $\sim \nu_\alpha$  появляются узкие провалы на частотах звуковых компонент  $\omega = \Omega_{\text{МБ}}$  и в центре линии, за счет подмешивания звуковых ( $\chi_1$  и  $\chi_2$ ) и сдвиговых мод ( $\chi_3$  и  $\chi_4$ ) к негидродинамическим модам  $\chi_\alpha$ .

Зависимость интенсивности провалов от поляризаций падающей  $\mathbf{e}_1$  и рассеянной  $\mathbf{e}_2$  волн получается из (19) при учете сферической симметрии оператора  $\hat{I}_0^{-1}$ :

$$\Delta B_1 \propto 2e_{1x}e_{2x} - \frac{2}{3}(e_1e_2),$$

$$\Delta B_3 \propto e_{1x}e_{2y} + e_{1y}e_{2x},$$

$$\Delta B_4 \propto e_{1x}e_{2z} + e_{1z}e_{2x}.$$

В результате для интенсивности провалов в деполаризованном спектре рассеяния  $\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 = 0$  получим

$$\begin{aligned} \Delta B_1^2 &= \Delta B_2^2 \propto e_{1x}^2 e_{2x}^2, \\ (\Delta B_3)^2 + (\Delta B_4)^2 &\propto (e_{1x}^2 + e_{2x}^2)(1 - e_{1x}^2 - e_{2x}^2). \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, если поляризации  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  лежат в плоскости рассеяния, определяемой волновыми векторами  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ , тонкая структура спектра деполаризованного рассеяния состоит из двух узких провалов на сдвинутых частотах  $\omega = \pm \Omega_{\text{МБ}}$ . Этот случай соответствует НН-составляющей деполаризованного спектра рассеяния.

В случае VH-рассеяния тонкая структура состоит из одного провала на несмещенной частоте  $\omega = 0$ . Последний случай соответствует экспериментально обнаруженной впервые Фабелинским с сотрудниками<sup>1</sup>, а затем в большой серии работ<sup>2-18</sup> тонкой структуре в деполаризованном спектре рассеяния в маловязких жидкостях. Описанная тонкая структура показана на рис. 1.

Особого внимания заслуживает случай небольшого отклонения от условия  $\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 = 0$ . При этом в НН-поляризации на фоне контура, определяемого функцией  $J_2(\omega, \mathbf{q})$ , проявится спектральная структура, описываемая функцией  $J_0(\omega, \mathbf{q})$  (см. формулу (22)). В этом случае тонкая структура в «деполаризованном рассеянии» дополняется триплетом и асимметричными добавками на частотах  $\omega = \pm \Omega_{\text{МБ}}$  Мандельштама — Бриллюэна. В частности, может реализоваться случай, показанный на рис. 4,  $\Delta B_1^2 = B_0^2 c_v / 2c_p$ , когда тонкая структура на частотах Мандельштама — Бриллюэна имеет вид чисто асимметричных контуров, определяемых вторым слагаемым в выражении для  $J_0(\omega, \mathbf{q})$ .

Аналогичное нарушение ортогональности для VH-поляризации ( $\Delta B_3^2 + \Delta B_4^2 = B_0^2 / c_p$ ) приводит к исчезновению провала в центре линии, а форма тонкой структуры на сдвинутых частотах становится суперпозицией пика и асимметричного контура, согласно формуле (22). Отметим, что показанный на рис. 4 случай соответствует следующей оценке по отклонению от ортогональности:  $(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2) \sim (qv/\nu) \alpha_2/\alpha_0 \ll 1$ . Отсюда следует, что по мере увеличения плотности газа для наблюдения тонкой структуры необходимо выполнять условие ортогональности газа все с большей точностью.

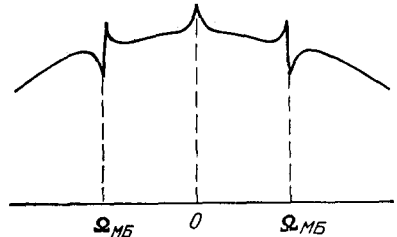


Рис. 4.  $I_{\text{VH}}$ -спектр рассеяния при условии слабого нарушения ортогональности  $\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 \neq 0$ ,  $\Delta B_1^2 = B_0^2 c_v / 2c_p$

### 3.2. Теория возмущений по анизотропии потенциала взаимодействия

Обычно для ряда простых молекул столкновения с изменением скорости происходят более часто, чем столкновения с изменением вращательного момента, т. е. анизотропная часть потенциала относительно мала по сравнению с изотропной<sup>72,73</sup>. В этом приближении оператор столкновений  $\hat{I}_0$  можно разбить на два слагаемых:

$$\hat{I}_0 = \hat{I} + \Delta\hat{I}, \quad (24)$$

где  $\hat{I}$  относится к изотропной части потенциала, т. е. описывает только изменение скорости в столкновениях, а малая добавка  $\Delta\hat{I}$ , связанная с анизотропной частью потенциала, характеризует столкновения с изменением вращательного момента молекул. Характерные частоты этих операторов обозначим  $\nu$  и  $\Delta\nu$  соответственно, причем считаем выполненным условие  $q\nu \ll \Delta\nu \ll \nu$ .

Анализ кинетического уравнения с оператором столкновений вида (24) проводился Каганом и Максимовым в работе<sup>74</sup>. Из этой работы следует, что множество собственных функций оператора можно разбить на три класса:

- а)  $\chi_\alpha^v$  — функции, зависящие только от скорости  $\mathbf{v}$ ,
- б)  $\chi_\alpha^M$  — функции, зависящие только от углового момента  $\mathbf{M}$ ,
- в)  $\chi_\alpha^{Mv}$  — функции, зависящие как от  $\mathbf{v}$ , так и от  $\mathbf{M}$ .

Угловая зависимость этих функций от векторов  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{M}$  представляется в виде биполярных гармоник или сферических полиномов

$$|\chi_\alpha| \propto \sum_{m=m_1+m_2} |(l_1 l_2 l m | l_1 m_1 l_2 m_2) Y_{l_1 m_1} \left( \frac{\mathbf{v}}{v} \right) Y_{l_2 m_2} \left( \frac{\mathbf{M}}{M} \right)|,$$

где  $Y_{lm}$  — сферическая гармоника,  $(l_1 l_2 l m | l_1 m_1 l_2 m_2)$  — коэффициент Клебша — Гордана.

Собственные значения функций  $\chi_\alpha^v$  имеют порядок величины  $\nu$ , функций  $\chi_\alpha^M$  —  $\Delta\nu$ , а функции  $\chi_\alpha^{Mv}$  могут иметь собственные значения как порядка  $\nu$ , так и  $\Delta\nu$ .

Используя эти свойства, проанализируем основные параметры спектра рэлеевского рассеяния света. Спектр деполаризованного рассеяния света в нулевом приближении теории возмущений по параметру  $\Delta\nu/\nu$  описывается одной собственной функцией  $\chi_\alpha = Y_{2m}(M/M)$  с собственным значением  $\Delta\nu = 0$ . Конечная ширина деполаризованного спектра получается в следующем порядке теории возмущений при решении секулярного уравнения в вырожденном пространстве функций  $\chi_\alpha^M$ .

Пусть  $\chi_\alpha^M = c_\alpha(M) Y_{2m}(M/M)$  — полученная из секулярного уравнения собственная функция оператора  $\Delta\hat{I}$  с собственным значением  $\Delta\nu_\alpha$ . Тогда контур деполаризованного рассеяния представляет собой суперпозицию лоренцевских контуров с ширинами  $\Delta\nu_\alpha$  и интенсивностями, пропорциональными  $|\langle c_\alpha | 1 \rangle|^2$ . Из условия нормировки следует при этом, что  $\sum_\alpha |\langle c_\alpha | 1 \rangle|^2 = 1 = \langle c_\alpha | c_\alpha \rangle$ . Как уже указывалось во введении, имеется целый ряд теоретических и экспериментальных работ<sup>24-32</sup>, в которых вычислялось и измерялось отклонение формы линии деполаризованного рэлеевского рассеяния от простого лоренцевского контура в газах простых молекул.

Для коэффициентов  $\Delta B_j$  в первом порядке теории возмущений по параметру  $\Delta v/v$  за счет подмешивания к собственным функциям  $\chi_\alpha^M$  функций  $\chi_\alpha^v$  получим

$$\Delta B_j = - \sum_{\alpha\alpha'} \frac{\langle \chi_{j,qv_x} | \chi_{\alpha'}^v \rangle}{v_{\alpha'}} \frac{\langle \chi_{\alpha'}^v | \Delta \hat{I} | \chi_\alpha^M \rangle}{\Delta v_\alpha} \langle \chi_\alpha^M | B_j \rangle. \quad (25)$$

Как видно из (25), коэффициенты  $\Delta B_j$  не зависят от параметра  $\Delta v/v$ , а пропорциональны гидродинамическому малому параметру  $qv/v$ . Отсюда следует, что интегральная интенсивность провалов в деполяризованном рассеянии  $\propto \Delta B_j^2$  также не зависит от параметра  $\Delta v/v$ , т. е. от степени анизотропии потенциала взаимодействия молекул.

Для ширин гидродинамических мод (или кинетических коэффициентов) теория возмущений приводит к следующим результатам.

В первом порядке теории возмущений ширина  $\Gamma_5$  или коэффициент теплопроводности не зависят от вращательных степеней свободы молекулы, так как в силу инвариантности к пространственной инверсии оператор  $\Delta \hat{I}$  не может связать между собой полярный  $v$  и аксиальный  $M$  векторы. В результате выражение для  $\Gamma_5$  имеет вид:

$$\Gamma_5 = \sum_{\alpha > 5} \frac{|\langle \chi_{5,qv_x} | \chi_\alpha^v \rangle|^2}{v_\alpha (l=1)}, \quad (26)$$

где записанное в скобках условие  $l=1$  означает, что суммирование проводится по векторным негидродинамическим функциям. Ненулевые поправки к  $\Gamma_5$  (или теплопроводности  $\kappa$ ) из-за вращения молекулы возникают только во втором порядке теории возмущений по параметру  $\Delta v/v$ <sup>74</sup>. Несмотря на малость этих добавок, например для азота  $\Delta \kappa/\kappa \approx 10^{-2}$ , они экспериментально обнаружены по изменению теплопроводности газов при включении внешних полей<sup>75-81</sup> и будут подробнее обсуждаться в следующей главе.

Выражение для ширины  $\Gamma_3$  (или для коэффициента сдвиговой вязкости) в первом порядке теории возмущений имеет вид:

$$\Gamma_3 = \sum_{\alpha > 5} \frac{|\langle \chi_{3,qv_x} | \chi_\alpha^v \rangle|^2}{v_\alpha (l=2)} + \sum_{\alpha > 5} \frac{1}{\Delta v_\alpha (l=2)} \left| \sum_{\alpha' > 5} \langle \chi_{3,qv_x} | \chi_{\alpha'}^v \rangle v_{\alpha'}^{-1/2} \langle \chi_{\alpha'}^v | \Delta \hat{I} | \chi_\alpha^M \rangle \right|^2. \quad (27)$$

Обозначение  $(l=2)$  соответствует суммированию по тензорным негидродинамическим функциям второго ранга. Первое слагаемое в правой части (27), равное  $\eta(v)$ , обусловлено вкладом только поступательных степеней свободы в коэффициент сдвиговой вязкости, а второе  $(\Delta \eta)$  учитывает вклад вращательных степеней свободы и порядка  $\Delta v/v$  по отношению к первому.

Сравнение выражений (25 и (27) позволяет получить оценку по теории возмущений для контрастности провала на несмещенной частоте:

$$R(\omega=0) = \frac{\Delta B_3^2 + \Delta B_1^2}{\Delta B_2^2} \frac{\Delta v}{\Gamma_3} \sim \frac{l \Delta \eta}{\eta(v)} \sim \frac{\Delta v}{v}. \quad (28)$$

Используя явные выражения (13) для гидродинамических функций  $\chi_i$ , где  $i = 1, \dots, 5$ , можно выразить ширину звуковой моды  $\Gamma_1$  через ширины  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_5$  и коэффициент объемной вязкости  $\zeta$ . Оставляя в  $\zeta$  главные члены (в первом порядке теории возмущений), получим

$$\Gamma_1 = \frac{1}{2c_0} \Gamma_5 + \frac{2}{3} \Gamma_3 + \frac{q^2}{\rho} \zeta, \quad (29)$$

$$\zeta = \sum_{\alpha > 5} \frac{|\langle \chi_{1,qv_x} | \chi_\alpha \rangle|^2}{\Delta v_\alpha (l=0)}. \quad (30)$$

В выражении (30) для объемной вязкости  $\zeta$  производится суммирование только по правильным скалярным ( $l = 0$ ) негидродинамическим функциям нулевого приближения, которые в первом порядке теории возмущений релаксируют с частотой  $\Delta\nu_\alpha$ . Это выражение для  $\zeta$  отличается от общеизвестного определения (21) (см., например, <sup>68</sup>) только формой записи. Сравнение выражений (26), (27), (29), (30) показывает, что основной вклад в затухание звука дает слагаемое с объемной вязкостью  $\zeta$ , если выполняется условие  $\Delta\nu \ll \nu$ . Воспользовавшись этим, получим следующую оценку контрастности провалов на сдвинутых частотах:

$$R(\omega = \Omega_{\text{МВ}}) = \frac{\Delta B_1^2}{B_2^2} \frac{\Delta\nu}{\Gamma_1} \sim \frac{\Delta\eta}{\zeta} \sim \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)^2. \quad (31)$$

Таким образом, контрастность тонкой структуры, как в  $VH$ -, так и в  $HH$ -рассеянии не зависит от плотности газа и характеризует относительный вклад вращательных степеней свободы в коэффициент сдвиговой вязкости. Точность этого вывода ограничена только применимостью кинетического уравнения Больцмана для газа с вращательными степенями свободы. В этих рамках проведенное описание является чисто микроскопическим и не содержит элементов феноменологии, присущих всем известным нам статистическим теориям, в том числе основанным на методе Мори <sup>8,47,48,52,53,56</sup>.

Из сказанного следует, что интерпретация обсуждаемой тонкой структуры в плотных газах является более простой и однозначной, чем в жидкости. В связи с этим представляется очень интересным проведение экспериментов по обнаружению тонкой структуры в газах. Например, для таких молекул, как  $N_2O$ ,  $CO_2$ , величина анизотропии потенциала достаточно велика,  $\Delta\nu/\nu \sim 0,8$  <sup>72,73</sup>, поэтому можно ожидать большой контрастности тонкой структуры.

В заключение этой главы проанализируем полученный кинетическим методом спектр рэлеевского рассеяния света в газе с точки зрения общих свойств симметрии тензора рассеяния  $h_{iklm}(\omega, \mathbf{q})$  с учетом пространственной дисперсии среды <sup>44</sup>. Как известно <sup>44</sup>, в изотропной среде спектральная зависимость тензора рассеяния  $h_{iklm}(\omega, \mathbf{q})$  с учетом пространственной дисперсии задается пятью независимыми функциями  $\sigma_1(\omega, q^2), \dots, \sigma_5(\omega, q^2)$ :

$$h_{iklm}(\omega, \mathbf{q}) = \sigma_1 \delta_{ik} \delta_{lm} + \sigma_2 \mu_{iklm} + \sigma_3 (\delta_{ik} \pi_{lm} + \delta_{lm} \pi_{ik}) + \sigma_4 \pi_{ik} \pi_{lm} + \sigma_5 \nu_{iklm}, \quad (32)$$

где

$$\pi_{ik} = q_i q_k - \frac{1}{3} q^2 \delta_{ik},$$

$$\mu_{iklm} = \frac{1}{2} (\delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl}) - \frac{1}{3} \delta_{ik} \delta_{lm},$$

$$\nu_{iklm} = \frac{1}{4} (\delta_{il} q_k q_m + \delta_{im} q_k q_l + \delta_{km} q_i q_l + \delta_{kl} q_i q_m) - q_i q_k q_l q_m q^{-2}.$$

Для определения всех пяти функций  $\sigma_1, \dots, \sigma_5$  в газе при условии  $\nu, \Delta\nu \gg q\nu$  достаточно иметь спектральную зависимость трех составляющих рассеянного света:  $J_{VV}(\omega, \mathbf{q})$ ,  $J_{VH}(\omega, \mathbf{q})$  и  $J_{HH}(\omega, \mathbf{q})$ . Эти функции, как известно <sup>44</sup>, связаны с функциями  $\sigma_1, \dots, \sigma_5$  следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} J_{VV}(\omega, \mathbf{q}) &= \sigma_1 + \frac{2}{3} \sigma_2 - \frac{2}{3} q^2 \sigma_3 + \frac{1}{9} q^4 \sigma_4, \\ J_{HH}(\omega, \mathbf{q}) &= \frac{1}{2} \sigma_1 + \frac{1}{4} q^4 \sigma_4, \quad J_{VH}(\omega, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sigma_2 + \frac{1}{8} q^2 \sigma_5. \end{aligned} \quad (33)$$

Отметим, что интегралы по частоте от функций  $\sigma_{3,4,5}$  равны нулю.

Сравнение выражений (33) и (22) позволяет определить все пять функций  $\sigma_1, \dots, \sigma_5$ . А именно: функция  $\sigma_1(\omega, \mathbf{q})$  описывает триплет поляризованного



рассеяния; функция  $\sigma_2(\omega, \mathbf{q})$  представляет собой широкую часть спектра деполаризованного рассеяния, ширина которого порядка  $\Delta\nu$ . Функции  $\sigma_4(\omega, \mathbf{q})$  и  $\sigma_5(\omega, \mathbf{q})$  определяют тонкую структуру в деполаризованном спектре рассеяния, а функция  $\sigma_3(\omega, \mathbf{q})$  описывает асимметричные добавки в спектр поляризованного рассеяния на сдвинутых частотах. На рис. 5 представлена полная картина с учетом тонкой структуры. Отметим, что интегральная интенсивность провалов в деполаризованном спектре не равна нулю, поскольку мы пренебрегаем частотной дисперсией величин  $\Delta B_j$ , т. е. членами  $i\omega$  в знаменателях  $(i\omega + \nu_\alpha)^{-1}$ . При учете этой частотной зависимости интегральная интенсивность тонкой структуры строго обратится в нуль, поскольку отрицательный вклад провалов в узкой частотной области  $\omega \sim qv_{\text{зв}}$  компенсируется положительными добавками на частотах  $\omega \sim \Delta\nu$ .

#### 4. СПЕКТР РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА БОЛЬЦМАНОВСКОГО ГАЗА В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В настоящей главе проведен расчет спектра рэлеевского рассеяния света в газе, состоящем из анизотропных двухатомных молекул, помещенном во внешнее достаточно сильное магнитное поле. Показано, что структура спектра, как поляризованного, так и в особенности деполаризованного, очень чувствительна к присутствию магнитного поля. Это связано с эффектом частичного замораживания магнитным полем вращательных степеней свободы молекул <sup>71,74,82,83</sup>. В свою очередь вращательные степени свободы активно проявляются в структуре спектра рассеяния (см. раздел 3), как в поляризованной ее составляющей через зависимость кинетических коэффициентов от вращательных степеней свободы, так и в деполаризованной составляющей спектра, ширина которой определяется столкновениями, изменяющими вращательный момент молекулы. Кроме того, в деполаризованной части рассеянного света есть своя тонкая структура в виде трех узких провалов (на несмещенной частоте и на частотах Мандельштама — Бриллюэна), интенсивности которых определяются связью в столкновениях поступательных и вращательных степеней свободы, причем ширина провала на несмещенной частоте определяется только сдвиговой вязкостью  $\eta$ . Поэтому зависимость ширины провала на несмещенной частоте от направления магнитного поля позволяет изучать изменения непосредственно сдвиговой вязкости от магнитного поля.

После первой теоретической работы Кагана и Максимова <sup>83</sup>, в которой было показано, что магнитное и электрическое поля влияют на коэффициенты переноса газа через вращательные степени свободы, последовала большая серия работ, посвященных этому интересному явлению <sup>74–82</sup>. Зависимость кинетических коэффициентов от внешних электрических и магнитных полей изучалась в условиях неравновесных газов, причем основная часть экспериментов посвящена исследованиям теплопроводности при различных давлениях газа <sup>75–81</sup>.

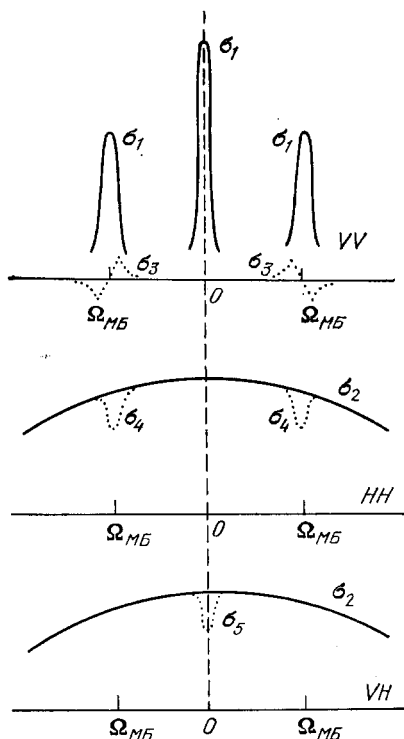


Рис. 5. Структура спектра рэлеевского рассеяния идеального газа

Прецизионные исследования структуры спектра рэлеевского рассеяния света в газе, помещенном в магнитное поле, которые стали возможны в последнее время благодаря использованию лазеров и техники высокого разрешения<sup>19</sup>, позволяют получать информацию о зависимости от магнитного поля всех кинетических коэффициентов, в том числе сдвиговой и объемной вязкостей, исследования которых в условиях неравновесного газа затруднены.

Все параметры спектра рассеяния газа в магнитном поле, в том числе и коэффициенты переноса, выражены через собственные функции и собственные значения линеаризованного бoльцмановского интеграла столкновений. В приближении малого отклонения потенциала взаимодействия молекул газа от изотропного угловая зависимость спектральных характеристик рассеяния позволяет в явном виде выделить вклад поступательных и вращательных степеней свободы во все кинетические коэффициенты.

#### 4.1. Структура деполяризованной составляющей спектра

При включении магнитного поля  $\mathbf{H}$  молекулы начинают с ним взаимодействовать, поскольку вращающаяся молекула обладает магнитным моментом  $\mu$ , равным  $\mu = \gamma \mathbf{M}$ , где гиромангнитное отношение  $\gamma$  зависит от внутренней природы двухатомной молекулы<sup>74</sup>. Для парамагнитных молекул  $\gamma \approx \mu_B/\hbar$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора, равный  $0,93 \cdot 10^{-20}$  эрг/Э. У большинства молекул основное состояние является невырожденным с равным нулю спином — непарамагнитные молекулы. В этом случае магнитный момент молекул связан с вращением ядра и величина гиромангнитного отношения  $\gamma$  определяется ядерным магнетонном (например, для азота  $\gamma = 0,25 \mu_N/\hbar$ , где  $\mu_N$  — ядерный магнетон, равный  $5,05 \cdot 10^{-24}$  эрг/Э).

При наличии магнитного поля в левую часть кинетического уравнения (8') добавляется член  $\gamma [\mathbf{M}\mathbf{H}] \partial \chi / \partial \mathbf{M}$ , описывающий прецессию магнитного момента молекулы во внешнем поле, и уравнение приобретает вид:

$$i(q\mathbf{v} - \mathbf{v}) \chi_{\omega q} + \gamma [\mathbf{M}\mathbf{H}] \frac{\partial}{\partial \mathbf{M}} \chi_{\omega q} + \hat{I}_0 \chi_{\omega q} = B_0 + B_2. \quad (34)$$

Собственными функциями оператора  $\gamma [\mathbf{M}\mathbf{H}] \partial / \partial \mathbf{M}$  являются сферические гармоники  $Y_{lm}^H(\mathbf{M}/M)$  с осью квантования  $z$ , направленной вдоль  $\mathbf{H}$ . Соответствующие чисто мнимые собственные значения равны  $im\gamma H$ .

В настоящей главе будет в основном рассматриваться случай достаточно сильного магнитного поля, удовлетворяющего соотношению:

$$T \gg \gamma H \gg v \gg qv. \quad (35)$$

Для парамагнитных молекул (например, для кислорода) это соотношение выполняется при следующих значениях параметров:  $H > 5 \cdot 10^2$  Э,  $p \approx 1$  атм,  $\gamma H/T \sim 5 \cdot 10^{-4}$  или  $H > 5 \cdot 10^3$  Э,  $p \approx 10$  атм,  $\gamma H/T \sim 5 \cdot 10^{-3}$ ; для непарамагнитных (типа азота)  $H > 10^6$  Э,  $p \approx 1$  атм,  $\gamma H/T \sim 10^{-4}$ .

При выполнении условия (35) основным членом в кинетическом уравнении (34) является член с магнитным полем  $\gamma [\mathbf{M}\mathbf{H}] \partial \chi_{\omega q} / \partial \mathbf{M}$ . С учетом только этого члена деполяризованный спектр рассеяния ( $\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 = 0$ ) представляет собой пять разрешенных компонент, расположенных на частотах  $\omega = 0$  ( $m = 0$ ),  $\omega = \pm \gamma H$  ( $m = \pm 1$ ),  $\omega = \pm 2\gamma H$  ( $m = \pm 2$ ). Интегральная интенсивность каждой компоненты зависит от направления магнитного поля следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} J(m=0) &\propto 4(\mathbf{h}\mathbf{e}_1)^2(\mathbf{h}\mathbf{e}_2)^2, \\ J(m=\pm 1) &\propto \frac{2}{3}[(\mathbf{h}\mathbf{e}_1)^2 + (\mathbf{h}\mathbf{e}_2)^2 - 4(\mathbf{h}\mathbf{e}_1)^2(\mathbf{h}\mathbf{e}_2)^2], \\ J(m=\pm 2) &\propto \frac{2}{3}[1 - (\mathbf{h}\mathbf{e}_1)^2][1 - (\mathbf{h}\mathbf{e}_2)^2], \quad h = \frac{H}{H}. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Естественно, что полная интегральная интенсивность всех пяти компонент не зависит от магнитного поля  $H$  (в чем нетрудно убедиться, просуммировав все компоненты в (36)), а определяется квадратом симметричной составляющей  $\alpha_2^2$  тензора поляризуемости. Рис. 6 иллюстрирует вид спектра деполаризованного рассеяния света при некоторых соотношениях между векторами  $h$ ,  $e_1$  и  $e_2$ .

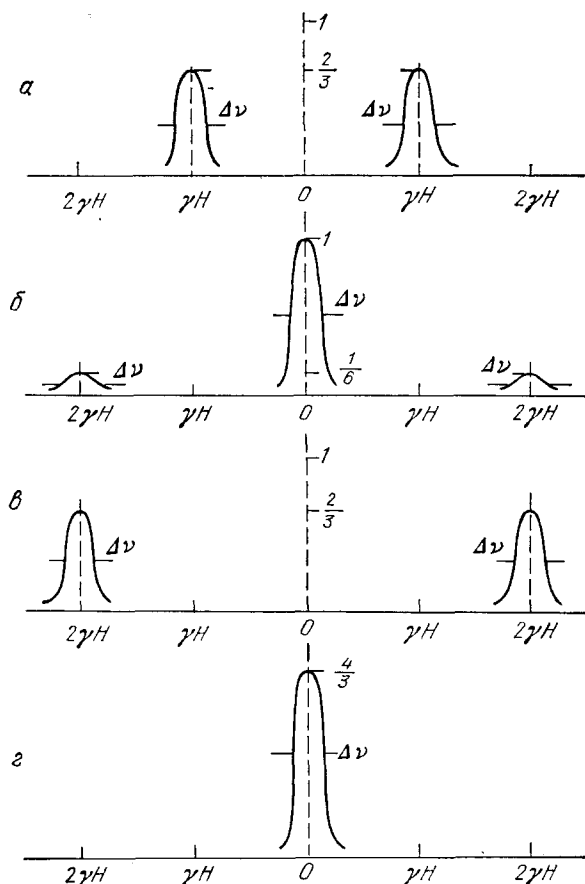


Рис. 6. Спектр деполаризованного рэлеевского рассеяния света двухатомными газами в сильном магнитном поле  $\gamma H \gg \Delta\nu$ .

$\gamma H$  — частота прецессии вращательного момента вокруг направления магнитного поля,  $\Delta\nu$  — ширина деполаризованной составляющей спектра рассеяния. а — Вектор  $h$  параллелен одному из векторов  $e_1$  и  $e_2$ . б — Вектор  $h$  лежит в плоскости векторов  $e_1$  и  $e_2$  под углом  $45^\circ$ . в — Вектор  $h$  перпендикулярен векторам  $e_1$  и  $e_2$ . г — Вид спектра в отсутствие магнитного поля  $H = 0$ .

Учет столкновительного члена в кинетическом уравнении приводит к появлению конечной ширины каждой компоненты деполаризованного рассеяния, равной  $\Delta\nu_m$ :

$$\Delta\nu_m = \left\langle Y_{2m}^H \left( \frac{M}{M} \right) | \hat{I}_0 | Y_{2m}^H \left( \frac{M}{M} \right) \right\rangle. \quad (37)$$

Напомним, что величина  $\Delta\nu_m < \nu$  связана только с анизотропной частью потенциала взаимодействия молекул.

Перейдем к рассмотрению тонкой структуры спектра рассеяния, связанной с учетом членов  $iq\nu$  в уравнении (34). Оператор  $\gamma [MH] \partial/\partial M$  разбивает полное пространство функций  $\chi_\alpha$  на пять подпространств, каждое из которых соответствует определенному собственному значению  $im\gamma H$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2$ . Эти подпространства спектрально независимы, поскольку не свя-

заны между собой столкновениями, в силу условия  $v \ll \gamma H$ . В таком сильном магнитном поле для вычисления тонкой структуры спектра достаточно решить уравнение (34) только в подпространстве функций с нулевым собственным значением. Любая функция из нулевого подкласса может быть представлена в виде:

$$\chi(v, M) = \sum_l a_l(v, M) Y_{l0}^H \left( \frac{M}{M} \right). \quad (38)$$

Заметим, что ограничение полного множества функций подклассом (38) физически эквивалентно переходу от прецессирующей в магнитном поле переменной  $M$  к среднему между столкновениями значению  $\langle M \rangle = (Mh)h$ . Ситуация здесь полностью аналогична случаю отщепления чисто вращательного комбинационного рассеяния от рэлеевского компонента, когда производится переход от описания с помощью векторов  $M$  и  $n$  к усредненному по периоду вращения описанию с помощью только вектора углового момента  $M$  (см. формулы (10) и (11), уравнения (8') и (9')).

При решении уравнения (34) в пространстве (38) роль столкновительного оператора играет оператор  $\tilde{I}_0 = \hat{P} \hat{I}_0 \hat{P}_0$ , где  $\hat{P}$  — проекционный оператор на пространство функций (38). Собственные функции  $I_0$  удобно выбрать в виде:

$$\chi_{\alpha m} = \sum_{l, s} \varphi_{\alpha m}^{ls}(v, M) Y_{sm}^H \left( \frac{v}{v} \right) Y_{l0}^H \left( \frac{M}{M} \right), \quad (39)$$

где  $\varphi_{\alpha m}^{ls}(v, M)$  — действительные функции. Поскольку оператор  $\tilde{I}_0$  веществен, функции  $\chi_{\alpha m}$  и  $\chi_{\alpha -m}$  связаны соотношением  $\chi_{\alpha -m}^* = (-1)^m \chi_{\alpha m}$  и соответствующие собственные значения равны  $\nu_{\alpha m} = \nu_{\alpha -m}$ . Дальнейшие вычисления в выбранном пространстве (38) практически полностью аналогичны вычислениям в отсутствие магнитного поля (см. раздел 3). Отметим, что в задаче с магнитным полем наиболее удобной является система координат, в которой ось  $x$  направлена вдоль вектора  $q$ , ось  $y$  лежит в плоскости векторов  $q$  и  $H$ , а ось  $z$  перпендикулярна этой плоскости. Соответствующие орты обозначим

$$e_x = \frac{q}{q}, \quad e_y = [e_x h] e_x, \quad e_z = [e_x h]. \quad (40)$$

Далее уравнение (34) разлагается по базису собственных функций оператора столкновений  $\tilde{I}_0$  в системе координат (40).

Таким образом, при вычислении тонкой структуры спектра в магнитном поле можно пользоваться системой уравнений (8'), в которой негидродинамические моды берутся из подпространства (38), а суммирование по  $\alpha > 5$  необходимо понимать как суммирование в пространстве (38).

Отметим, что оператор  $\tilde{I}_0$  обладает аксиальной симметрией относительно вектора  $h$  в отличие от сферической симметрии полного оператора  $\hat{I}_0$ . В силу этого появляется зависимость параметров спектра рассеяния от угла между вектором рассеяния  $q$  и направлением магнитного поля  $h$ . В частности, при наличии магнитного поля величины  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$  не совпадают, а в выбранной системе координат (40) моды  $\chi_3$  и  $\chi_4$  не связаны между собой.

#### 4.2. Зависимость спектральных характеристик поляризованного рассеяния от магнитного поля

Как известно<sup>57,58</sup>, ширины узких компонент спектра рассеяния определяются затуханием гидродинамических мод и могут быть выражены через кинетические коэффициенты — сдвиговой и объемной вязкостей и теплопро-

водности. При наличии магнитного поля эти коэффициенты становятся анизотропными и поэтому описываются тензорными величинами.

Начнем рассмотрение с величины  $\Gamma_5$ , которая определяется только тензором теплопроводности

$$\Gamma_5 = \sum_{ij} q_i q_j \kappa_{ij} \frac{m}{\rho c_p},$$

где  $\rho$  — плотность газа ( $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ )

$$\kappa_{ij} = \frac{\rho}{mT^2} \sum_{\alpha > 5, k} v_{\alpha k}^{-1} \langle v_i (\xi - c_p T) | \chi_{\alpha k} \rangle \langle \chi_{\alpha k} | v_j (\xi - c_p T) \rangle. \quad (41)$$

Подставляя в (41) явные выражения для собственных функций  $\chi_{\alpha k}$  из (38) и выделяя угловую зависимость от скорости  $\mathbf{v}$ , получим

$$\begin{aligned} \kappa_{ij} &= \sum_{k=0, \pm 1} \left\langle \frac{v_i}{v} \left| Y_{1k}^H \left( \frac{\mathbf{v}}{v} \right) \right\rangle \left\langle Y_{1k}^H \left( \frac{\mathbf{v}}{v} \right) \left| \frac{v_j}{v} \right\rangle C_k, \right. \\ C_k &= \frac{1}{3} \sum_{\alpha > 5} \frac{\rho}{mT^2} v_{\alpha k}^{-1} |\langle v (\xi - c_p T) | \varphi_{\alpha k}^{10} \rangle|^2 \geq 0. \end{aligned} \quad (42)$$

Поскольку коэффициенты  $\varphi_{\alpha k}^{10}$  и собственные значения  $v_{\alpha k}$  зависят только от модуля  $k$ , постоянные  $C_k$  в (42) обладают свойством  $C_k = C_{-k}$ . Используя это отношение, получаем следующее выражение для  $\kappa_{ij}$ :

$$\kappa_{ij} = \kappa \delta_{ij} + \kappa_1 h_i h_j, \quad \kappa = C_1, \quad \kappa_1 = C_0 - C_1. \quad (43)$$

Антисимметричная часть тензора теплопроводности появляется в случае не слишком сильных полей, когда  $\gamma H \sim v^{7/4}$ , однако в величину  $\Gamma_5$ , как видно из (41), вклада не дает. Используя явный вид зависимости тензора теплопроводности от магнитного поля (43), определим аналогичную зависимость для ширины центральной компоненты поляризованного триплета  $\Gamma_5$ :

$$\Gamma_5 = \frac{m}{\rho c_p} q^2 (\kappa + \kappa_1 \cos^2 \theta), \quad \cos \theta = \mathbf{h} \cdot \mathbf{e}_x. \quad (44)$$

Из полученного выражения видно, что ширина  $\Gamma_5$  зависит от угла  $\theta$  между направлением магнитного поля и вектором рассеяния  $\mathbf{q}$ . Меняя угол  $\theta$ , можно экспериментально отделить изотропную и анизотропную части в ширине  $\Gamma_5$  и тем самым определить коэффициенты  $\kappa$  и  $\kappa_1$ , характеризующие тензор теплопроводности. Как показано Каганом и Максимовым <sup>74</sup>, в случае слабоанизотропного потенциала  $\Delta v/v \ll 1$  отношение  $\kappa_1/\kappa \sim (\Delta v/v)^2$ , т. е. отношение анизотропной части ширины линии  $\Gamma_5$  к ее изотропной части порядка  $(\Delta v/v)^2$ . Экспериментальные исследования теплопроводности газов во внешних полях по измерению потока тепла при наличии градиента температуры см. в работах <sup>75-81</sup>. В большинстве случаев теплопроводность газов уменьшается при включении поля и становится анизотропной функцией направления внешнего поля. Эти изменения теплопроводности, например, для азота, составляют величину порядка нескольких процентов <sup>84</sup>.

Перейдем теперь к рассмотрению величин  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$ , определяющих ширины сдвиговых мод. Эти коэффициенты связаны с тензором сдвиговой вязкости  $\eta_{ijkl}$  следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \Gamma_3 &= \frac{1}{\rho} \sum_{ijkl} q_j q_k \eta_{ijkl} e_{yi} e_{yl}, \\ \Gamma_4 &= \frac{1}{\rho} \sum_{ijkl} q_j q_k \eta_{ijkl} e_{zi} e_{zl}, \end{aligned} \quad (45)$$

где

$$\eta_{ijkl} = \frac{\rho m}{T} \sum_{\alpha > 5, k'} v_{\alpha k'}^{-1} \left\langle v_i v_j - \frac{1}{3} v^2 \delta_{ij} \middle| \chi_{\alpha k'} \right\rangle \left\langle \chi_{\alpha k'} \middle| v_k v_l - \frac{1}{3} v^2 \delta_{kl} \right\rangle.$$

Выделяя в (45) угловую зависимость от скорости  $\mathbf{v}$  в явном виде, получаем

$$\eta_{ijkl} = \sum_{k'=0, \pm 1, \pm 2} \left\langle \frac{v_i v_j}{v^2} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \middle| Y_{2k'}^1 \left( \frac{\mathbf{v}}{v} \right) \right\rangle \left\langle Y_{2k'}^H \left( \frac{\mathbf{v}}{v} \right) \middle| \frac{v_k v_l}{v^2} - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right\rangle d_{k'}, \quad (46)$$

$$d_{k'} = \frac{4}{3} \cdot \left( \frac{1}{15} \right)^2 \sum_{\alpha > 5} \frac{\rho m}{T} \frac{|\langle v^2 | \varphi_{\alpha k'}^{20} \rangle|^2}{v_{\alpha k'}}.$$

Используя свойство коэффициентов  $d_k = d_{-k}$ , представим тензор  $\eta_{ijkl}$  в следующем виде <sup>74, 82, 83</sup>:

$$\begin{aligned} \eta_{ijkl} = & \eta \left( \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) + \eta_1 (h_i h_k \delta_{jl} + h_i h_l \delta_{jk} + h_j h_l \delta_{ik} + \\ & + h_j h_k \delta_{il} - 4 h_i h_j h_k h_l) + \eta_2 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ij} \delta_{kl} + h_i h_j \delta_{kl} + h_l h_k \delta_{ij} + \\ & + h_i h_j h_k h_l - h_i h_k \delta_{jl} - h_l h_l \delta_{jk} - h_j h_k \delta_{il} - h_j h_l \delta_{ik}), \\ \eta = & \sum_{k=0, \pm 1, \pm 2} d_k, \quad \eta_1 = d_1 - d_0, \quad \eta_2 = d_2 - d_0. \end{aligned} \quad (47)$$

В нулевом приближении коэффициент  $\eta$  в формуле (47) совпадает со скалярным коэффициентом вязкости в отсутствие магнитного поля, а величины  $\eta_1$  и  $\eta_2$  равны нулю. (Коэффициенты  $d_k$  в этом случае равны друг другу.) Анизотропная часть тензора вязкости возникает за счет подмешивания к нулевым собственным функциям типа  $\chi_{\alpha 0} \propto Y_{20}^H(\mathbf{M}/M)$  функций  $\chi_{\alpha 0} \propto Y_{20}^H(\mathbf{v}/v)$ . Это подмешивание приводит к поправке первого порядка по  $\Delta v/v$  к коэффициенту  $d_0$ . Поправки к коэффициентам  $d_{k \neq 0}$  возникают только во втором порядке теории возмущений по параметру  $\Delta v/v$ . В результате в первом порядке теории возмущений коэффициенты  $\eta_1$  и  $\eta_2$  равны и порядка  $\eta \Delta v/v$ . При отсутствии магнитного поля в тензор вязкости дают вклад дополнительные члены, обусловленные подмешиванием к нулевым собственным функциям вида  $Y_{2m}^H(\mathbf{M}/M)$ , где  $m \neq 0$ , функций  $Y_{2m}^H(\mathbf{v}/v)$ . Этот вклад также порядка  $\eta \cdot \Delta v/v$ .

Поскольку для элементов тензора  $\eta_{ijij}$  указанный выше вклад положителен, можно утверждать, что включение поля уменьшает тензорные компоненты  $\eta_{ijij}$  на величину порядка  $\eta \Delta v/v$  и тем самым уменьшает ширины  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$  на величину  $\Gamma_3 \Delta v/v$ .

Ометим, что полученное изменение ширины  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$  при включении магнитного поля больше, чем изменение ширины  $\Gamma_5$ , так как возникает в более низком порядке теории возмущений по параметру  $\Delta v/v$ . Это связано с тем, что в силу инвариантности оператора столкновений относительно пространственной инверсии оператор  $\hat{I}_0$  связывает функции  $Y_{lm}(\mathbf{v}/v)$  и  $Y_{lm}(\mathbf{M}/M)$ , только если  $l$  четно. Поэтому в случае теплопроводности ( $l = 1$ ) такой матричный элемент равен нулю, а в случае сдвиговой вязкости ( $l = 2$ ) отличен от нуля. В результате изменение сдвиговой вязкости в магнитном поле пропорционально  $\Delta v/v$ , а теплопроводности —  $(\Delta v/v)^2$ .

Используя выражения для  $\eta_{ijkl}$  (47), вычислим  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_4$ :

$$\begin{aligned} \Gamma_3 = & \frac{q^2}{\rho} \left[ \eta + \eta_1 + \left( \frac{1}{4} \eta_2 - \eta_1 \right) \sin^2 2\theta \right], \\ \Gamma_4 = & \frac{q^2}{\rho} [\eta + \eta_1 + (\eta_2 - \eta_1) \sin^2 \theta], \quad \cos \theta = \mathbf{h} \cdot \mathbf{e}_x, \quad \sin \theta = \mathbf{h} \cdot \mathbf{e}_y. \end{aligned} \quad (48)$$

Из (18), (19), (39) можно получить, что при наличии магнитного поля интенсивность провалов на несмещенной частоте ( $\omega = 0$ ) в деполяризованном спектре рассеяния равна

$$\begin{aligned} \Delta B_4^2 &\propto (\mathbf{h}\mathbf{e}_z)^2 (\mathbf{h}\mathbf{q})^2 (\mathbf{h}\mathbf{e}_1)^2 (\mathbf{h}\mathbf{e}_2)^2 = 0, \\ \Delta B_3^2 &\propto (\mathbf{h}\mathbf{e}_y)^2 (\mathbf{h}\mathbf{q})^2 (\mathbf{h}\mathbf{e}_1)^2 (\mathbf{h}\mathbf{e}_2)^2 \propto (\mathbf{h}\mathbf{e}_1)^2 (\mathbf{h}\mathbf{e}_2)^2 \sin^2 2\theta. \end{aligned} \quad (49)$$

Как видно из (49), провал в деполяризованном спектре возникает только для моды  $\chi_3$  и имеет максимальную глубину для угла  $\theta = 45^\circ$ . В случае, когда  $\mathbf{h}$  параллельно или перпендикулярно  $\mathbf{q}$ , провал исчезает. Контрастность провала  $R$  в присутствии поля равна

$$R(\omega = 0) \sim \frac{\Delta\eta}{\eta(v)} \sin^2 2\theta.$$

Зависимость интенсивности провала от поляризации падающей и рассеянной волн (формула (49)) такая же, как и для интенсивности основной составляющей деполяризованного рассеяния (см. (36)). Поэтому контрастность провала на несмещенной частоте оказывается одинаковой для деполяризованных VH- и HH-составляющих рассеяния, в то время как при отсутствии поля в HH-составляющей этот провал отсутствует.

Исследование зависимости ширины провала от направления магнитного поля позволяет разделить изотропную и анизотропную части в выражении для ширины провала  $\Gamma_3$ . В рамках теории возмущений по параметру  $\Delta v/v$  (с точностью до первого порядка) этого оказывается достаточно для полного описания всех компонент тензора вязкости. Действительно, в этом случае  $\eta_1 = \eta_2 = -\Delta\eta$ , где  $\Delta\eta > 0$  — изменение коэффициента  $\eta$  при включении вращательных степеней свободы  $\eta = \eta(v) + \Delta\eta$ , а ширина провала  $\Gamma_3$  принимает простой вид:

$$\Gamma_3 = \frac{q^2}{\rho} \left[ \eta(v) + \frac{3}{4} \Delta\eta \cdot \sin^2 2\theta \right]. \quad (50)$$

Для сравнения, в отсутствие поля эта же величина равна

$$\Gamma_3(\mathbf{H} = 0) = \frac{q^2}{\rho} [\eta(v) + \Delta\eta].$$

Таким образом, не зависящая от угла  $\theta$  часть ширины провала определяет часть вязкости, зависящую только от поступательных степеней свободы. По анизотропной части ширины  $\Gamma_3$  определяется положительная добавка  $\Delta\eta$ , что позволяет найти все три коэффициента вязкости ( $\eta_1 = \eta_2 = -\Delta\eta$ ,  $\eta = \eta(v) + \Delta\eta$ ) и тем самым полностью охарактеризовать зависимость тензора вязкости от магнитного поля. Перейдем к рассмотрению зависимости ширины звуковой моды  $\Gamma_1$  от магнитного поля. Используя формулы (18), (39), представим  $\Gamma_1$  в виде

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \sum_{ij} \frac{1}{2\rho} q_i q_j \xi_{ij}, \\ \xi_{ij} &= 2\rho \sum_{\alpha > \beta, k} v_{\alpha k}^{-1} \langle \chi_1 v_i | \chi_{\alpha k} \rangle \langle \chi_{\alpha k} | \chi_1 v_j \rangle. \end{aligned} \quad (51)$$

Используя явный вид функции  $\chi_1$  из (13), можно в (51) выделить слагаемые, связанные с тензорами теплопроводности и вязкости  $\kappa_{ij}$ ,  $\eta_{ijkl}$ . В результате получим

$$\begin{aligned} \xi_{ij} &= (\kappa \delta_{ij} + \kappa_i h_i h_j) m \left( \frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) + \eta_{ixjx} + \\ &+ \delta_{ix} \delta_{jx} \zeta + \zeta_i \left[ h_i h_j (\delta_{ix} + \delta_{jx}) - \frac{2}{3} \delta_{ix} \delta_{jx} \right], \end{aligned} \quad (52)$$

где

$$\zeta = \frac{\rho m}{T} \sum_{\alpha > 5} \frac{1}{9} v_{\alpha 0}^{-1} |\langle v^2 | \varphi_{\alpha 0}^{00} \rangle|^2$$

— обычный коэффициент объемной вязкости, описывающий не зависящую от направления магнитного поля диссипацию кинетической энергии,

$$\zeta_1 = \frac{\rho m}{T} \cdot \frac{2}{5} \sum_{\alpha > 5} \frac{1}{9} v_{\alpha 0}^{-1} \langle v^2 | \varphi_{\alpha 0}^{00} \rangle \langle \varphi_{\alpha 0}^{20} | v^2 \rangle$$

— коэффициент объемной вязкости, описывающий анизотропные по магнитному полю эффекты.

С помощью формул (51)—(52) получим окончательное выражение для ширины  $\Gamma_1$  звуковых мод в присутствии сильного магнитного поля:

$$\Gamma_1 = \frac{mq^2}{2c_p c_v \rho} (\kappa + \kappa_1 \cos^2 \theta) + \frac{q^2}{2\rho} \zeta + \frac{q^2}{2\rho} \zeta_1 \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) + \frac{q^2}{2\rho} \left( \frac{4}{3} \eta + \eta_1 \sin^2 2\theta + \frac{4}{3} \eta_2 \sin^4 \theta \right). \quad (53)$$

Как видно из (53), в ширину  $\Gamma_1$  дают вклад изотропные и анизотропные составляющие теплопроводности, сдвиговой вязкости и, кроме того, члены,

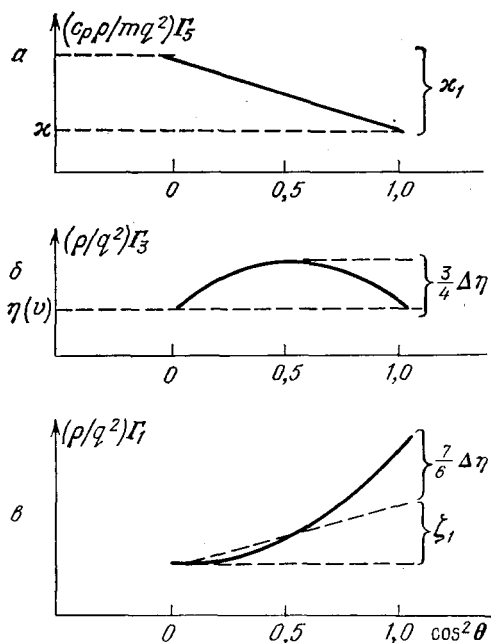


Рис. 7. Зависимость величин  $\Gamma_5$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_1$  от угла  $\theta$  между направлением магнитного поля и вектором рассеяния  $\mathbf{q}$ .

а:  $\kappa = \kappa_{\perp}$  — значение коэффициента теплопроводности в случае, когда  $\mathbf{H}$  перпендикулярно градиенту температуры  $T$ ;  $\kappa + \kappa_1 = \kappa_{\parallel}$  — теплопроводность в случае  $\mathbf{H} \parallel \nabla T$ ,  $\kappa_1 < 0$ . б:  $\eta(v)$  и  $\Delta\eta$  — части коэффициента сдвиговой вязкости, связанные с поступательными и вращательными степенями свободы соответственно. в:  $\zeta_1$  — анизотропная часть коэффициента объемной вязкости

связанные с объемной вязкостью. Оценка всех кинетических коэффициентов, входящих в (53), приводит к следующим результатам:

$$\kappa, \eta \sim \frac{\Delta v}{v} \zeta, \quad \zeta_1, \eta_1, \eta_2 \sim \left( \frac{\Delta v}{v} \right)^2 \zeta, \quad \kappa_1 \sim \left( \frac{\Delta v}{v} \right)^3 \zeta.$$

Из этой оценки следует, что в рамках теории возмущений основной вклад в зависимость ширины звуковой моды (или затухания звука) от направления магнитного поля дают сдвиговая и объемная вязкости  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $\zeta_1$ . Так же как и в случае ширины  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_5$ , ширина звуковой моды  $\Gamma_1$  уменьшается при включении магнитного поля на величину  $\sim \Delta v / v \Gamma_1$  из-за соответствующего уменьшения величины  $\zeta$ . Зависимость  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_5$  от направления магнитного поля показана на рис. 7.



Величина контрастности провалов на сдвинутых частотах равна в присутствии поля

$$R(\omega = \Omega_{\text{МВ}}) \sim \frac{\Delta\eta}{\xi} \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right)^2 \quad (54)$$

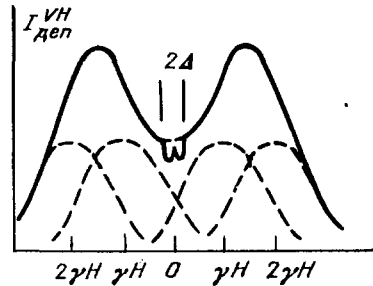
и не зависит от поляризаций падающей и рассеянной волн. Как видно из (54), величина  $R(\omega = \Omega_{\text{МВ}})$  максимальна, если  $\mathbf{h}$  параллелен или перпендикулярен  $\mathbf{q}$ , т. е. в том случае, когда провал в центре вообще отсутствует.

#### 4.3. Влияние нечетных по магнитному полю эффектов на структуру спектра рассеяния

Как известно, при включении магнитного поля в тензорах кинетических коэффициентов появляются члены, нечетные по магнитному полю <sup>74</sup>, которые исчезают в пределе достаточно сильных полей  $\gamma H \gg v$ . Нетрудно убедиться (см. (41) и (51)), что ширины рэлеевской  $\Gamma_5$  и мандельштам-бриллюэновской  $\Gamma_1$  компонент поляризованного рассеяния нечувствительны к этим эффектам.

Рис. 8. Тонкая структура  $I_{\text{ВН-составляющей}}$  деполаризованного спектра рассеяния в магнитном поле  $\gamma H \sim \Delta v$  ( $\mathbf{h} \parallel \mathbf{q}$ ).

$2\Delta$  — расщепление сдвиговых мод  $\chi_3$  и  $\chi_4$ , обусловленное нечетными по магнитному полю эффектами



В спектре рассеяния нечетные эффекты могут проявиться только в тонкой структуре деполаризованной части рассеяния на несмещенной частоте.

Для не слишком сильных магнитных полей ( $\gamma H \sim \Delta v$ ) тензор сдвиговой вязкости  $\eta_{ijkl}$  характеризуется пятью независимыми величинами <sup>74</sup>. В качестве таких величин можно выбрать комплексные  $d_k$ ,  $k = 0, \pm 1, 2$ , в разложении (46) для которых выполняется соотношение  $(d_k)^* = d_{-k}$  <sup>74</sup>. Причем  $d_0$ ,  $\text{Re } d_1$ ,  $\text{Re } d_2$  характеризуют четные по полю эффекты, а  $\text{Im } d_1$ ,  $\text{Im } d_2$  — нечетные. Наиболее ярко эти члены проявляются в спектре в случае, когда магнитное поле направлено вдоль вектора рассеяния ( $\mathbf{h} \parallel \mathbf{q}$ ). В этом случае решение секулярного уравнения для мод  $\chi_3$  и  $\chi_4$  приводит к двум комплексно-сопряженным собственным значениям:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{q^2}{\rho} \left[ \text{Re } d_1 + i \left( \text{Im } d_1 + \frac{1}{2} \text{Im } d_2 \right) \right] = \Gamma + i\Delta, \\ \lambda_2 &= \frac{q^2}{\rho} \left[ \text{Re } d_1 - i \left( \text{Im } d_1 + \frac{1}{2} \text{Im } d_2 \right) \right] = \Gamma - i\Delta. \end{aligned} \quad (55)$$

Наличие двух комплексно-сопряженных собственных значений означает, что в тонкой структуре деполаризованной части рассеяния появляются два провала с одинаковыми ширинами  $\Gamma$ , сдвинутые относительно несмещенной частоты на величину  $\Delta$ . Порядок отношения величин  $\Delta$  и  $\Gamma$  следующий:

$$\frac{\Delta}{\Gamma} \sim \left( \frac{\Delta v}{v} \right)^2 \frac{\xi^2}{1 + \xi^2}, \quad \xi = \frac{\gamma H}{\Delta v}.$$

Таким образом, измерение величины  $\Delta$  по расщеплению в спектре позволяет определить величину  $\text{Im } d_1 + (1/2) \text{Im } d_2$  и тем самым оценить вклад нечетных эффектов в тензор сдвиговой вязкости. Для случая, когда  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{q}$ , спектр деполаризованного рассеяния в магнитном поле состоит из четырех компонент на частотах  $\pm \gamma H$  и  $\pm 2\gamma H$  для ВН-поляризации рассеяния и

из трех компонент на частотах  $\pm 2\gamma H$  и  $\omega = 0$  для  $HH$ -рассеяния. Указанный выше эффект расщепления тонкой структуры следует наблюдать в  $VH$ -поляризации рассеяния, поскольку сама тонкая структура в случае  $h \parallel q$  возникает только благодаря подмешиванию сдвиговых мод  $\chi_3, \chi_4$  к функциям вида  $Y_{1k}(M/M)$ , дающих вклад в деполяризованное рассеяние на частотах  $\pm \gamma H$ . Интенсивность двух расщепленных контуров одинакова. Качественная картина спектра для рассмотренного случая показана на рис. 8. В случае  $HH$ -поляризации тонкая структура вообще не возникает, поскольку отсутствуют составляющие деполяризованного спектра на частотах  $\pm \gamma H$ . Отметим, что картина спектра симметрична относительно частоты  $\omega = 0$ . А поэтому изменение знака магнитного поля, что эквивалентно замене  $\omega \rightarrow -\omega$ , вида спектра не меняет.

## 5. ДИСПЕРСИЯ ЗВУКА И УЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

Рассмотрение спектра рэлеевского рассеяния света проводилось выше при условии  $qv \ll \Delta\nu$ ,  $\nu$ , где  $\nu$  и  $\Delta\nu$  — частоты столкновений, характеризующие релаксацию по поступательным и вращательным степеням свободы соответственно. Указанное условие означает отсутствие дисперсии звука, поскольку частота звука в среде, которая определяется параметром  $qv$ , много меньше частот релаксации  $\nu$  и  $\Delta\nu$ . Все остальные частоты релаксации  $\Delta\nu_k$ , которыми может обладать среда (например, связанные с переходом колебательной или электронной энергии в поступательную), предполагались очень малыми по сравнению с частотой звука  $\Delta\nu_k \ll qv$ . Поэтому в формировании гидродинамических мод в среде, и в частности звуковых, могли участвовать только поступательные и вращательные степени свободы.

Если одна из частот релаксации  $\Delta\nu_k$  приближается к частоте звука, т. е.  $\Delta\nu_k \sim qv$ , то ситуация качественно меняется. Здесь происходит как бы «подключение» новой степени свободы, характеризуемой частотой  $\Delta\nu_k$ , к образованию гидродинамических мод. Например, скорость звука в идеальном газе при переходе (по плотности газа) через область дисперсии  $\Delta\nu_k \sim qv$  меняется от значения  $u_- = v_0 (c_p^-/c_v^-)^{1/2}$  до значения  $u_+ = v_0 (c_p^+/c_v^+)^{1/2}$ , где  $c_p^-$  и  $c_v^-$  — теплоемкости газа при постоянном давлении и объеме без учета  $k$ -й степени свободы, а  $c_p^+$  и  $c_v^+$  — с учетом  $k$ -й степени свободы.

Для описания области дисперсии в рамках кинетического метода необходимо набор величин  $Q = (p, M)$  дополнить новыми параметрами, которые характеризуют подключающиеся степени свободы и усреднены по соответствующему периоду движения. Для колебательных степеней свободы двухатомной молекулы таким параметром является энергия колебаний  $\epsilon_k > 0$ . Скалярный параметр  $\epsilon_k$  можно рассматривать как классически, так и квантовым образом. В последнем случае интегрирование по  $dQ$  подразумевает суммирование по уровням энергии  $\epsilon_k$ .

В качестве примера рассмотрим подробнее дисперсию звука, обусловленную подключением колебательных степеней свободы в двухатомной молекуле. В этом случае в кинетическом уравнении для коррелятора одночастичной функции распределения столкновительный член можно разбить на два слагаемых  $\hat{I}_0 = \hat{I} + \hat{\Delta I}_k$ , первое из которых описывает столкновения без изменения колебательной энергии  $\epsilon_k$ , а второе — с изменением  $\epsilon_k$ . Характерные частоты операторов  $\hat{I}$  и  $\hat{\Delta I}_k$  равны  $\Delta\nu$  и  $\Delta\nu_k$  соответственно и удовлетворяют неравенству  $\Delta\nu \gg \Delta\nu_k$ . Из этого неравенства следует, что оператор  $\hat{\Delta I}_k$  наряду с оператором  $iqv$  можно рассматривать как малую добавку к  $\hat{I}$  и пользоваться теорией возмущений по параметру  $(iqv + \Delta\nu_k)/\Delta\nu$ .

В нулевом приближении теории возмущений пространство собственных функций оператора  $\hat{I}$  разбивается на гидродинамические собственные функ-

ции без учета колебаний  $\chi_i(v, M)$ ,  $i = 1, \dots, 5$ , и  $\chi_K(\mathcal{E}_K)$  — колебательные собственные функции, зависящие только от  $\mathcal{E}_K$ .

Функции  $\chi_i(v, M)$  и  $\chi_K(\mathcal{E}_K)$  составляют нулевое подпространство, в котором собственные значения оператора  $\hat{I}$  равны нулю.

Для построения правильных гидродинамических мод в первом порядке теории возмущений по параметру  $(iqv + \Delta v_k)/\Delta v$  необходимо решить секулярное уравнение и найти соответствующие собственные значения в нулевом подпространстве. Наиболее простой случай секулярного уравнения получается, когда частота столкновений с резонансной передачей колебательной энергии  $\Delta v_{\text{рез}}$  во много раз больше частоты столкновений с передачей колебательной энергии в другие степени свободы (вращательную или поступательную)  $\Delta v_k$ . В этом случае в системе довольно быстро (за время  $\tau \sim \Delta v_{\text{рез}}^{-1}$ ) устанавливается колебательная температура, которая относительно медленно (за время  $\tau \sim \Delta v_k^{-1}$ ) релаксирует к равновесной температуре газа  $T$ . С точки зрения кинетического уравнения эта картина означает, что среди всех колебательных мод основную роль играет мода  $\Phi_k = (\mathcal{E}_K - \bar{\mathcal{E}}_K)/\Delta \mathcal{E}_K$ , где  $\bar{\mathcal{E}}_K = T$  — средняя колебательная энергия,  $\Delta \mathcal{E}_K = T$  — дисперсия колебательной энергии, которая описывает релаксацию колебательной энергии системы к равновесному значению  $\bar{\mathcal{E}}_K$ .

При составлении секулярного уравнения достаточно учесть только моду  $\Phi_k$ . В этом приближении  $\Delta v_{\text{рез}} \gg \Delta v_k$  секулярное уравнение является уравнением третьего порядка:

$$[\lambda^2 + (qu_-)^2] \lambda = [\lambda^2 + (qu_+)^2] \Delta v_k, \quad (56)$$

где  $u_-$  и  $u_+$  — значения скорости звука без учета и с учетом колебательных степеней свободы соответственно:

$$\Delta v_k = \left[ 1 + \frac{1}{(c_v^-)^{1/2}} \right]^2 \langle \Phi_k | \Delta \hat{I}_k | \Phi_k \rangle,$$

где  $c_v^-$  — теплоемкость молекулы без учета колебаний.

Полученное уравнение (56) простой заменой переменных  $\lambda = -i\Omega$ ,  $\Delta v_k = 1/\tau$  сводится к известному дисперсионному уравнению релаксационной теории Мандельштама — Леонтовича распространения звука в жидкости с одним временем релаксации  $\tau$ <sup>85</sup>. Уравнение (56), как известно, имеет три корня, два из которых  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — комплексно сопряжены и соответствуют двум распространяющимся звуковым модам, а третий корень  $\lambda_3 \sim \Delta v_k$  — вещественный и определяет частоту передачи колебательной энергии в поступательную или вращательную. Хотя полученное уравнение (56) хорошо известно для жидкостей, представляет интерес обсудить его решение для газа, где переменной величиной является плотность газа. В результате решения секулярного уравнения (56) можно получить явное выражение для  $\text{Im } \lambda_1 = -\text{Im } \lambda_2$  или скорости звука во всей области изменения плотности газа. Эта зависимость представлена на рис. 9, а. При вычислении поглощения звука или ширины гидродинамических мод  $\text{Re } \lambda_1 = \text{Re } \lambda_2$  оказывается, что в области малых плотностей газа  $\Delta v_k \ll qv$  поправки второго порядка  $\sim (qv)^2/\Delta v$  превышают поправки первого порядка  $\Delta v_k$  и определяют ширину звуковых мод. На рис. 9, б показана зависимость ширины звуковых мод от плотности газа. Как видно из рисунка, имеются три характерные области в этой зависимости.

В области малых плотностей  $(qu_-)^2/\Delta v \gg \Delta v_k$  ширина звуковых мод обратно пропорциональна плотности и не зависит от колебательной релаксации. В этом случае при вычислении спектра колебательные степени свободы можно не учитывать.

Вторая область на рис. 9, б соответствует линейному росту затухания звука от плотности по закону

$$\Gamma_1 = \operatorname{Re} \lambda_1 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{u_+^2}{u_-^2} \right) \Delta \nu_k.$$

Этот рост продолжается до тех пор, пока  $\Delta \nu_k \lesssim qu_-$ . Максимальное значение ширины равно  $(\Gamma_1)_{\max} \approx 2q(u_- - u_+)$ , т. е. удвоенному скачку скорости звука из-за дисперсии (см. рис. 9, а). Дальнейшее увеличение плотности

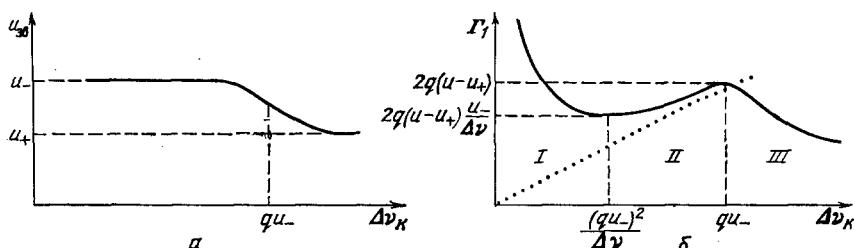


Рис. 9. Дисперсия скорости звука  $u_{\omega}$  (а) и поглощения  $\Gamma_1$  звука (б), обусловленная колебательными степенями свободы.

$u_-$  и  $u_+$  — скорости звука без учета и с учетом колебательных степеней свободы;  $\Delta \nu_k$  — частота передачи колебательной энергии в другие степени свободы (поступательную или вращательную);  $\Delta \nu$  — частота вращательно-поступательного обмена энергией

газа приводит к тому, что колебательная мода  $\varphi_k$  становится негидродинамической:  $\Delta \nu_k \gg qu_-$  и линейный рост заменяется спаданием по закону

$$\Gamma_1 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{u_+^2}{u_-^2} \right) \frac{(qu_-)^2}{\Delta \nu_k}.$$

Напомним, что здесь, так же как и в области II рис. 9, б, присутствует масштабный фактор

$$\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{u_+^2}{u_-^2} \right),$$

который, как известно, последовательно уменьшается при подключении все новых степеней свободы и является максимальным при дисперсии за счет вращательной релаксации. Для двухатомной молекулы величина

$$\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{u_+^2}{u_-^2} \right) = 0,08$$

для вращательных степеней свободы и 0,04 — для колебательных.

Из приведенного рассмотрения видно, что в области дисперсии  $\Delta \nu_k \sim \sim qu$  ширина звуковых мод (или поглощение звука) существенно зависит от трех параметров:  $\Delta \nu_k$ ,  $u_-$  и  $u_+$ . Такой простой результат является следствием учета в секулярном уравнении только моды  $\varphi_k$ . В общем случае, если учитывать вклад в затухание звука всех остальных колебательных мод, то появятся малые добавки порядка  $(\Delta \nu_k / \Delta \nu_{\text{рез}})^3$  в коэффициент объемной вязкости или в ширину звуковой моды  $\Gamma_1$  в области  $\Delta \nu_k \gg qu_-$ . При этом наклон линейной части зависимости  $\Gamma_1$  от плотности (область II на рис. 9, б) будет, по-прежнему, определяться только частотой релаксации колебательной энергии  $\Delta \nu_k$ .

Таким образом, отклонение закона дисперсии звука от простой релаксационной теории Мандельштама — Леонтовича проявляется через зависимость поглощения звука от плотности газа в области III на рис. 9, б и может быть существенным, если параметр  $\Delta \nu_k / \Delta \nu_{\text{рез}}$  приближается к единице. Этот случай может реализоваться, например, для молекул, находящихся на высоких колебательных уровнях, на которых вследствие ангармоничности вероятности процессов колебательно-поступательной  $\Delta \nu_k$  и резонансной колебательно-колебательной релаксации  $\Delta \nu_{\text{рез}}$  становятся одного порядка<sup>73,86</sup>.

По-видимому, параметр  $\Delta\nu_k/\Delta\nu_{\text{рез}}$  близок к единице, если дисперсия звука связана с вращательными степенями свободы, для которых отношение частот вращательно-поступательной и вращательно-вращательной релаксации одного порядка <sup>72,86</sup>.

Отметим, что точка максимума на кривой зависимости поглощения звука от плотности газа (см. рис. 9, б) при давлениях газа порядка атмосферного соответствует ультразвуковым частотам, если дисперсия звука обусловлена колебательными степенями свободы, и сильно меняется для различных молекул. Например, для кислорода эта частота составляет  $\sim 10$  Гц, а для молекул  $\text{CO}_2 \sim 5 \cdot 10^4$  Гц <sup>86</sup>. Если дисперсия звука обусловлена вращательными степенями свободы, то соответствующая частота значительно выше. Например, для молекулярного водорода при атмосферном давлении резонансная частота составляет  $\sim 10^7$  Гц <sup>86</sup>. В этом случае зависимость поглощения звука от плотности газа может быть измерена по ширине компонент Мандельштама — Бриллюэна, а частота звука, соответствующая максимуму поглощения  $\Omega_{\text{max}} \approx \approx qv$ , может изменяться за счет угла рассеяния  $\theta$ , поскольку  $q \approx \approx 2k \sin (\theta/2)$ .

Поскольку ширины гидродинамических мод однозначно связаны с кинетическими коэффициентами (см. <sup>57,58</sup> и формулы (20)), то дисперсию ширин этих мод можно рассматривать как дисперсию соответствующих кинетических коэффициентов. В частности, подключение колебательных степеней свободы приводит к дисперсии коэффициента объемной вязкости  $\zeta$ . При этом ни коэффициент теплопроводности, ни коэффициент сдвиговой вязкости не испытывают дисперсии, так как они возникают за счет связи гидродинамических мод с векторными и тензорными второго ранга негидродинамическими модами соответственно (см. (21)).

Если же дисперсия звука возникает благодаря вращательным степеням свободы, которые характеризуются векторным параметром  $M$ , то дисперсию могут испытывать как коэффициент сдвиговой вязкости, так и теплопроводности. Отметим, что увеличение коэффициента теплопроводности в этом случае затруднено из-за правила отбора по пространственной четности. На рис. 10 проиллюстрирован рассмотренный случай.

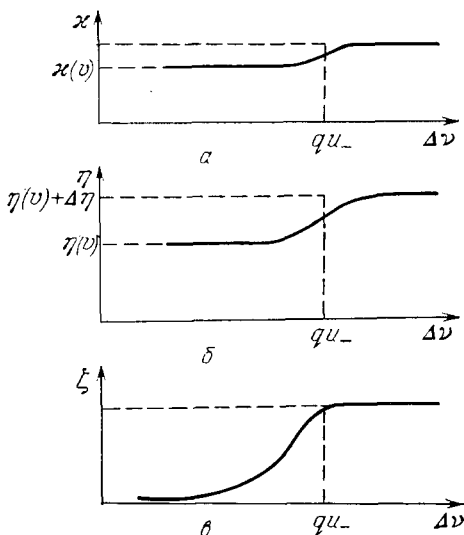


Рис. 10. Дисперсия кинетических коэффициентов  $\kappa$ ,  $\eta$  и  $\zeta$ , обусловленная вращательными степенями свободы молекул.

$\Delta\nu$  — частота вращательно-поступательного обмена энергией;  $v_\infty$  — скорость звука с учетом только поступательных степеней свободы;  $\kappa(v)$  и  $\eta(v)$  — коэффициенты теплопроводности и вязкости, связанные только с поступательными степенями свободы

## 6. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В НЕИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ

Проведенное выше описание спектра рэлеевского рассеяния света было основано на кинетическом уравнении Больцмана, которое применимо для идеального газа. По существу, понятие идеального газа содержит в себе следующие ограничения: 1) предположение о бинарности столкновений или об ударном приближении в описании столкновений и 2) предположение о свободном вращении молекул газа. Для выполнения первого предположения

необходимо выполнение условия  $\tau_c \ll \tau = 1/\nu$ , где  $\tau_c$  — время столкновения, а  $\tau$  — время между столкновениями,  $\nu$  — частота газокINETических столкновений ( $\text{с}^{-1}$ ). Это условие можно записать в виде  $\tau_c/\tau \sim Nd^3 \ll 1$ , где  $d$  — радиус действия молекулярных сил,  $N$  — концентрация частиц в газе ( $\text{см}^{-3}$ ). Малый параметр  $Nd^3$  обычно называют параметром газовойости.

Нетрудно убедиться, что выполнение второго предположения о свободном вращении молекул газа требует, чтобы угловая скорость вращения молекулы  $\Omega$  была больше частоты столкновений  $\nu$ . Поскольку величина  $\Omega \sim 1/\tau_c$ , то это условие сводится к предыдущему  $\tau_c \nu \ll 1$  или  $Nd^3 \ll 1$ . Для простых молекулярных газов величина  $d \sim 10^{-7}$ , что приводит к следующему известному ограничению на плотность газа, связанному с приближением ударности:  $N < 10^{21} \text{ см}^{-3}$  или давлению газа при комнатной температуре  $p < 30 \text{ атм}$  <sup>87</sup>.

При повышении давления газа ( $p \sim 100 \text{ атм}$ ) начинают проявляться эффекты, связанные с взаимной корреляцией частиц или с отклонением газа от идеального. Спектральный состав рассеянного света зависит от вида уравнения, описывающего кинетику неидеального газа. В первом порядке по параметру газовойости  $Nd^3$  поправки к кинетическому уравнению, как известно <sup>68,88,89</sup>, сводятся к учету нелокальных парных и локальных тройных столкновений. Вклад тройных столкновений приводит лишь к малому увеличению собственных значений больцмановского оператора столкновений, поскольку эти столкновения не нарушают локальных законов сохранения числа частиц импульса и энергии. Более интересные результаты для спектра получаются при рассмотрении нелокальных добавок к интегралу столкновений.

Как показано в работах <sup>66,88,89</sup>, линеаризованное кинетическое уравнение для функции  $\chi_{\omega q}$  имеет вид:

$$i(qv_1 - \omega) \chi_{\omega q} + (\hat{I}_0 + \Delta \hat{I}_0) \chi_{\omega q} + \hat{I}_2 i(qv_1 - \omega) \chi_{\omega q} + iq\hat{I}_1 \chi_{\omega q} = B_0 + B_1(M) + B_2\left(\frac{M}{M}\right), \quad (57)$$

где

$$B_0 = \alpha_0 (e_1 e_2),$$

$$B_1 = \alpha_1 \left( [e_1 e_2] \frac{M}{M_0} \right),$$

$$B_2 = -\frac{1}{3} \alpha_2 \left\{ \frac{(Me_1)(Me_2)}{M^2} - \frac{1}{3} (e_1 e_2) \right\},$$

$\alpha_1$  — антисимметричная часть тензора поляризуемости. Здесь мы сохранили антисимметричную составляющую рассеяния света;  $\hat{I}_0$  — больцмановский оператор столкновений;  $\Delta \hat{I}_0$  — добавка порядка  $Nd^3$  к больцмановскому интегралу, обусловленная тройными столкновениями; нелокальная часть интеграла столкновений  $iq\hat{I}_1$  фактически является добавкой порядка  $Nd^3$  к нелокальному оператору свободного движения  $iqv$ . Этот оператор  $iq\hat{I}_1$  нарушает локальные законы сохранения импульса и энергии:  $\langle \mathcal{E} | iq\hat{I}_1 \neq 0$ ,  $\langle v | iq\hat{I}_1 \neq 0$ , но сохраняет число частиц  $\langle 1 | iq\hat{I}_1 = 0$ . Оператор  $\hat{I}_2$  связан с конечностью времени столкновения (порядка  $Nd^3$  от  $\hat{I}_0$ ) и нарушает только локальный закон сохранения энергии  $\langle \mathcal{E} | \hat{I}_2 \neq 0$ , но сохраняет импульс и число частиц  $\langle v | \hat{I}_2 = \langle 1 | \hat{I}_2 = 0$ . Наиболее интересное качественное отличие уравнения (57) от уравнения для идеального газа заключается в том, что нелокальная добавка  $iq\hat{I}_1$  связывает между собой сдвиговые моды  $\chi_3 = v_y/v_0$  и  $\chi_4 = v_z/v_0$  с модами  $Y_{1m}(M/M)$ , описывающими антисимметричное рассеяние. Явное вычисление прямых и обратных матричных элементов

оператора  $i\mathbf{q}\hat{\mathbf{I}}_1$  приводит к соотношениям:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{v_y}{v_0} | i\mathbf{q}\hat{\mathbf{I}}_1 | \frac{M_z}{M_0} \varphi_\alpha(M) \right\rangle &= -iq \left( \frac{I}{m} \right)^{1/2} \left\langle \frac{M_z}{M_0} | \hat{I}_0 | \frac{M_z}{M_0} \varphi_\alpha(M) \right\rangle = \\ &= -2 \left\langle \frac{M_z}{M_0} \varphi_\alpha(M) | i\mathbf{q}\hat{\mathbf{I}}_1 | \frac{v_y}{v_0} \right\rangle, \\ \left\langle \frac{v_z}{v_0} | i\mathbf{q}\hat{\mathbf{I}}_1 | \frac{M_y}{M_0} \varphi_\alpha(M) \right\rangle &= iq \left( \frac{I}{m} \right) \left\langle \frac{M_y}{M_0} | \hat{I}_0 | \frac{M_y}{M_0} \varphi_\alpha(M) \right\rangle = \\ &= -2 \left\langle \frac{M_y}{M_0} \varphi_\alpha(M) | i\mathbf{q}\hat{\mathbf{I}}_1 | \frac{v_z}{v_0} \right\rangle. \end{aligned} \quad (58)$$

Эти соотношения являются следствием закона сохранения полного момента количества движения  $\mathbf{M} + [\mathbf{gr}]$ , записанного в виде матричных элементов полного оператора столкновений в фурье-представлении по координатам. Впервые тот факт, что закон сохранения полного момента количества движения, т. е. сумма вращательного и орбитального моментов молекул, строго выполняется только с учетом нелокальности интеграла столкновений, был рассмотрен в работе Кагана и Максимова<sup>90</sup>. В этой работе был учтен новый интеграл движения и обычные уравнения гидродинамики дополнены уравнением для полного момента импульса.

Поскольку прямые и обратные матричные элементы (58) чисто мнимые и противоположных знаков, то в антисимметричном рассеянии появляется тонкая структура в виде узкого пика с шириной  $\Gamma_3$  и интенсивностью  $I_a$ :

$$\begin{aligned} \Delta B_3^a &= \sum_{\alpha > 5} v_\alpha^{-1} (q \hat{I}_{1\alpha})_{3\alpha} B_{1\alpha} = -q \left( \frac{I}{m} \right)^{1/2} \left\langle \frac{M_z}{M_0} | B_1(\mathbf{M}) \right\rangle, \\ \Delta B_4^a &= q \left( \frac{I}{m} \right)^{1/2} \left\langle \frac{M_y}{M_0} | B_1(\mathbf{M}) \right\rangle, \\ I_a &\propto (\Delta B_3^a)^2 + (\Delta B_4^a)^2 \propto \alpha_1^2 q^2 \frac{I}{m} \{ (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2)^2 - (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_x)^2 \}, \end{aligned} \quad (59)$$

где  $I$  и  $m$  — момент инерции и масса молекулы.

Физически появление пика связано с процессом релаксации вихрей в плотном газе, т. е. с переходом орбитального момента вихрей  $[\mathbf{gr}]$  во внутренний момент  $\mathbf{M}$ . Заметим, что в больцмановском приближении орбитальный момент количества движения сохраняется.

Контрастность пика (по отношению к широкой антисимметричной части рассеяния) является малой величиной порядка  $\sim (Nd^3)^2$  и заметно возрастает только при приближении к жидкости.

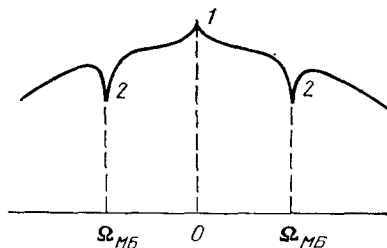


Рис. 11. НН-спектр деполаризованного рассеяния света в неидеальном газе. 1 — пикок в антисимметричной составляющей спектра, связанный с обменом моментом количества движения между внутренним  $\mathbf{M}$  и орбитальным  $[\mathbf{gr}]$  моментами; 2 — провалы в симметричной составляющей спектра, обусловленные вкладом вращательных степеней свободы в сдвиговую вязкость  $\eta$

Наблюдать этот пикок следует в НН-поляризации деполаризованного рассеяния, где на несмещенной частоте вклада от тонкой структуры симметричного рассеяния нет. Этот случай представлен на рис. 11. Экспериментальное наблюдение антисимметричного рассеяния молекул обычно очень затруднено вследствие малости сечения соответствующего вида рассеяния  $(\alpha_1/\alpha_{10})^2 \sim 10^{-8}$ <sup>91</sup>. Однако, как указали Баранова и Зельдович в работе<sup>91</sup>,

величину сечения можно значительно увеличить до значений  $(\alpha_1/\alpha_0)^2 \sim 10^{-2}$ , приближаясь к полосе электронного поглощения молекул.

Другие изменения в спектре рассеяния, вызванные неидеальностью газа, проявляются следующим образом. Во-первых, зависимость скорости звука от плотности газа приводит к аналогичной зависимости от плотности величины расщепления дублета Мандельштама — Бриллюэна. При этом относительное изменение частоты дублета пропорционально параметру  $Nd^3$ . Зависимость скорости звука  $u_{зв}$  от плотности газа в отсутствие дисперсии выражается через вириальный коэффициент

$$B(T) = \int (1 - e^{-U_{12}/T}) dr d\mathbf{o}_{n_1} d\mathbf{o}_{n_2},$$

где  $U_{12}$  — потенциал взаимодействия молекул в газе:

$$u_{зв} = v_0 \left( \frac{c_p}{c_v} \right)^{1/2} \left( 1 + NB + \frac{NT}{c_p} \frac{dB}{dT} + \frac{N}{2c_p c_v} \frac{dT^2}{dT} \frac{dB}{dT} \right). \quad (60)$$

Для газа Ван-дер-Ваальса  $B(T) = b - (a/T)$  и относительное смещение частоты дублета равно

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = N \left( b - \frac{c_v}{c_p} \frac{a}{T} \right).$$

Например, для молекулы  $N_2$  при изменении температуры вириальный коэффициент изменяется от значения  $B(T = 300 \text{ K}) = -1 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$  до  $B(T = 1000 \text{ K}) = 5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ , для  $H_2$  — от  $B(T = 50 \text{ K}) = -7 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$  до  $B(T = 1000 \text{ K}) = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ <sup>92</sup>. Отсюда видно, что смещение частоты дублета (или дисперсия скорости звука) может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от конкретного значения температуры. Оценка по порядку величины отношения  $\Delta\Omega/\Omega$  для простых молекул дает  $\Delta\Omega/\Omega \sim 10^{-3}$  при изменении давления газа на одну атмосферу, что является вполне наблюдаемым при использовании современных методов лазерной спектроскопии<sup>93</sup>.

Во-вторых, контрастность узких провалов в спектре деполяризованного рассеяния становится функцией плотности газа.

Используя уравнение (57), можно получить выражения для контрастностей провалов  $R(\omega = 0)$  и  $R(\omega = \Omega_{MB})$ <sup>65</sup>, которые для дальнейшего анализа удобно представить в следующем простом виде, используя теорию возмущений по параметру  $\Delta v/v$ :

$$R(\omega = 0) = \frac{\Delta B_3^2 + \Delta B_4^2}{B_2^2} \frac{\Delta v}{\Gamma_3} \sim \frac{\Delta v + \langle \Delta \hat{I}_0 \rangle_{MM}}{v + \langle \Delta \hat{I}_0 \rangle_{vv}} (1 + 2NB(T)), \quad (61)$$

$$R(\omega = \Omega_{MB}) = \frac{\Delta B_1^2}{B_2^2} \frac{\Delta v}{\Gamma_1} \sim \frac{\Delta v + \langle \Delta \hat{I}_0 \rangle_{MM}}{v + \langle \Delta \hat{I}_0 \rangle_{vv}} R(\omega = 0);$$

здесь  $\langle \Delta \hat{I}_0 \rangle_{MM}$  и  $\langle \Delta \hat{I}_0 \rangle_{vv}$  — положительные поправки к частям столкновений  $\Delta v$  и  $v$  соответственно, обусловленные тройными столкновениями;  $B(T)$  — вириальный коэффициент. Отметим, что выражения (61) представляют собой оценку контрастности по порядку величины, поэтому в них опущены численные множители порядка единицы, которые следуют из более точного микроскопического выражения для  $R$ . Поправка, пропорциональная вириальному коэффициенту  $B(T)$ , связана с операторами  $\hat{I}_1$  и  $\hat{I}_2$ , учитывающими пространственную и временную нелокальность двойных столкновений. Для ван-дер-ваальсовского газа  $B = b - (a/T)$ , где параметр  $b$  пропорционален объему молекулы  $d^3$ , а величина

$$a \propto \int_d^\infty |U_{12}| dr d\mathbf{o}_{n_1} d\mathbf{o}_{n_2}$$



определяется дальнедействующей частью потенциала. Тогда в области высоких температур, где  $U_{12}/T \ll 1$ , основную роль в потенциале взаимодействия играет область отталкивания  $B \approx b$ , что приводит к увеличению контрастности  $R$  ( $\omega = 0$ ) с ростом плотности газа  $N$ . Этот случай, если пренебречь вкладом тройных столкновений, соответствует моделям типа Энскога<sup>58</sup>. Конкретные численные расчеты  $R$  ( $\omega = 0$ ) в рамках модели Энскога для жестких эллипсоидов были приведены в работе Коула, ХOFFмана и Эванса<sup>56</sup>. Как уже упоминалось во введении, авторы получили независимость глубины провала от формы молекулы и линейный рост этой величины с плотностью газа. С нашей точки зрения, контрастность провала в этой модели зависит от формы молекулы через параметр  $\Delta v/v$ . (В частности, для слабоанизотропных молекул  $\Delta v/v \rightarrow 0$ , т. е. контрастность провала мала.)

В области достаточно низких температур газа, когда  $U_{12}/T \sim 1$  и основную роль играет дальнедействующая часть потенциала, величина  $B(T)$  может стать отрицательной:  $B(T) \approx -a/T$ . Это приводит к уменьшению контрастности провала с увеличением плотности газа.

Вклад тройных столкновений, который фактически сводится к переопределению частот столкновений  $\Delta v$  и  $v$ , непосредственно проявляется в зависимости от плотности газа отношения контрастностей провалов  $R$  ( $\omega = \Omega_{MB}$ )/ $R$  ( $\omega = 0$ ) и, таким образом, может быть определен из эксперимента.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный выше кинетический подход к вычислению спектра рассеяния света в молекулярных газах представляется нам весьма перспективным, поскольку позволяет провести полностью микроскопическое описание структуры спектра. В частности, для бoльцмановского газа удалось полностью вычислить тонкую структуру рэлеевского спектра рассеяния как в поляризованной, так и в деполяризованных составляющих, т. е. определить все компоненты тензора рассеяния (см. рис. 5). В рамках этого метода удобно учитывать влияние внешних полей, в частности магнитного поля  $\mathbf{H}$ , на внутренние степени свободы молекул. Для вращающихся молекул действие магнитного поля приводит к зависимости параметров спектра от величины и направления  $\mathbf{H}$ , что позволяет выделить вклад вращательных степеней свободы во все кинетические коэффициенты (см. рис. 7).

Применение кинетического метода к описанию дисперсии звука дает критерий применимости феноменологической теории Мандельштама — Леонтовича. Учет поправок на неидеальность газа приводит к появлению узкого пика в антисимметричной составляющей рассеяния света, связанного с обменом моментом количества движения между поступательными и вращательными степенями свободы. Параметры спектра неидеального газа оказываются возможным выразить через вириальный коэффициент  $B(T)$ .

В заключение отметим, что в настоящей работе кинетический метод использовался только для несмещенного чисто рэлеевского рассеяния при самых простых предположениях о структуре интеграла столкновений и об одновременном корреляторе функции распределения, а именно: оператор столкновений считался самосопряженным, а одновременный коррелятор относился к равновесному идеальному газу. Отказ от первого предположения позволяет, например, исследовать газ, состоящий из стереоизомерных молекул<sup>71</sup>. Учет неидеальности газа для одновременных корреляторов приводит к перенормировке поляризуемости, которая теперь не сводится к поляризуемости отдельной молекулы, что соответствует эффекту Лорентц — Лоренца для диэлектрической проницаемости среды<sup>69</sup>. Эти поправки изменяют интегральную интенсивность рассеянного света. Этим же методом можно исследовать спектр вращательного комбинационного рассеяния света в газах. Интересных особенностей в спектре, связанных с интерференцией гидродинамических и негидродинамических мод, можно ожидать, если рассматривать

неравновесный газ, в котором внешним образом возбуждаются отдельные негидродинамические или гидродинамические моды. Например, внешним лазером можно значительно повысить колебательную температуру газа, что соответствует возбуждению колебательной моды  $\Phi_k$ , при протекании газа по трубе возможно возбуждение сдвиговых мод и т. д.

Известные нам теоретические работы по вычислению спектра рассеяния в неравновесной среде, связанные с наличием градиента температуры и скорости, дают неоднозначные результаты<sup>94-97</sup>, а имеющиеся экспериментальные данные очень немногочисленны. К настоящему моменту нам известны только две работы по исследованию спектра поляризованного рассеяния при наличии градиента температуры в воде и плавленом кварце<sup>98,99</sup>.

Все перечисленные выше особенности спектра рассеяния газа вполне наблюдаемы при современных методах лазерной спектроскопии, и проведение экспериментальных исследований в этой области является, на наш взгляд, очень интересной задачей.

Авторы благодарны В. Л. Гинзбургу и И. Л. Фабелинскому за полезные обсуждения.

Физический институт им. П. И. Лебедева  
АН СССР

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Старунов В. С., Тиганов Е. В., Фабелинский И. Л. // Письма ЖЭТФ. 1967. Т. 5. С. 317.  
Fabelinskii I. L., Starunov V. S. // Appl. Opt. 1967. V. 6. P. 1793; Phys. Lett. Ser. A. 1969. V. 29. P. 414.
2. Stegeman G. I. A., Stoicheff B. P. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. P. 202.
3. Stegeman G. I. A., Stoicheff B. P. // Phys. Rev. Ser. A. 1973. V. 7. P. 1160.
4. Alms G. R., Bauer D. R., Brauman J. I., Pecora R. // J. Chem. Phys. 1975. V. 59. P. 5304.
5. Enright G. D., Stoicheff B. P. // Ibidem. 1976. V. 60. P. 2536.
6. Sixou P., Bezot P., Searby G. M. // Ibidem. 1975. V. 30. P. 1149.
7. Searby G. M., Bezot P., Sixou P. // Phys. Lett. Ser. A. 1975. V. 51. P. 159.
8. Tsay S. Y., Kivelson P. // Mol. Phys. 1975. V. 29. P. 1.
9. Bezot P., Searby G. M., Sixou P. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3813; Opt. Commun. 1976. V. 16. P. 278.
10. Searby G. M., Bezot P., Sixou P. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 1485.
11. Enright G. D., Stoicheff B. P. // Ibidem. P. 3658.
12. Searby G., Bezot P., Sixou P. // Farad. Symp. 1977. V. 11. P. 63.
13. Alms G. R., Gierke T. D., Patterson G. D. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 5779.
14. Patterson G. D., Alms G. R. // Macromolecules, 1977. V. 10. P. 1237.
15. Alms G. R., Patterson G. D. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3440; V. 71. P. 563.
16. Viogy J. L., Searby G. M., Sixou P., Champion Y. V. // Mol. Phys. 1980. V. 39. P. 471.
17. Kivelson D., Madden P. A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 523.
18. Allen M., Kivelson D. // Mol. Phys. 1981. V. 44. P. 945.
19. Bezot P., Hesse-Bezot C., Ostrowsky N., Quentrec B. // Ibidem. 1980. V. 39. P. 549.
20. Lempert W., Wang C. H. // J. Chem. Phys. 1984. V. 76. P. 1283.
21. Wang C. H., Quan-L. Liu // Ibidem. 1983. V. 78. P. 4363.
22. Bezot P., Hesse-Bezot C., Pruzan Ph. // Can. J. Phys. 1983. V. 61. P. 1291.
23. Колесников Г. И. // Тр. ФИАН СССР. 1979. Т. 118. С. 58.
24. Cooper V. G., May A. D., Hara E. H., Knaap H. F. P. // Phys. Lett. Ser. A. 1968. V. 27. P. 52.
25. Keijser R. A. J., Van den Hout K. D., Knaap H. F. P. // Ibidem. 1972. V. 42. P. 109; Physica. 1974. V. 76. P. 577.
26. Keijser R. A. J., Yansen M., Cooper V. G., Knaap H. F. P. // Ibidem. 1971. V. 51. P. 593.
27. Keijser R. A. J., Van den Hout K. D., De Groot D., Knaap H. F. P. // Ibidem. 1974. V. 75. P. 515.
28. Gupta B. K., May A. D. // Can. J. Phys. 1972. V. 50. P. 1777.
29. Knaap H. F. P., Lallemand P. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1975. V. 26. P. 59.

30. Knaap H. F. P., Van den Hout, K. D., Hermans P. W.//Phil. Trans. Roy Soc. Ser. A. 1979. V. 293. P. 407.
31. Van den Hout K. D., Hermans P. W., Knaap H. F. P.//Physica. Ser. A. 1980. V. 104. P. 648.
32. Rudensky T., McCourt F. R., Lin W. K.//Ibidem. 1984. V. 111. P. 114.
33. Cazabat A. M., Larous J.//J. Phys. 1975. V. 36. P. 1209.
34. Cazabat A. M., Lallemand P., Larous J.//Opt. Commun. Ser. A. 1975. V. 13. P. 179.
35. Hammond J. R., Wiggins T. A.//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 2788.
36. Hubert M., May A. D.//Can. J. Phys. 1977. V. 55. P. 23.
37. Ghaem-Maghani V., May A. D.//Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 22. P. 692, 698, 1686.
38. Latemandi L., Chabrat J. P., Nouchi G., Rouch J., Vaucamps C., Chen S.-H.//Ibidem. 1981. V. 24. P. 1574.
39. Duffy J. W., Lindenfeld N. J.//Ibidem. P. 1132.
40. She C. Y., Herring G. G., Moosmuller M., Lee S. A.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 1648.
41. Leontovich M. A.//J. Phys. USSR, 1941. V. 4. P. 499.
42. Рытов С. М.//ЖЭТФ. 1970. Т. 58. С. 2154; Т. 59. С. 2130.
43. Романов В. П., Соловьев В. А.//Опт. и спектр. 1970. Т. 29. С. 884.
44. Андреева Т. Л., Рубин Р. Л.//Квант. электрон. 1984. Т. 11. С. 981.
45. Вихренко В. С.//УФН. 1974. Т. 113. С. 627.
46. Volterra V.//Phys. Rev. 1969. V. 180. P. 156.
47. Chung C. H., Yip S.//Ibidem. Ser. A. 1971. V. 4. P. 928.
48. Anderson H. C., Pecora R.//J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 2584.
49. Ailwadi N. K.//Ibidem. 1972. V. 56. P. 2106.
50. Gershon N. D., Oppenheim I.//Physica. 1973. V. 64. P. 247.
51. Wang C. H.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 3796.
52. Vaucamps S., Chabrat J. P., Letamandia L., Nouchi G., Rouch J.//Opt. Commun. 1975. V. 15. P. 201.
53. Allen M. P., Chappel P. J., Hallem R. I., Kivelson D.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5929.
54. Chappel P. J., Kivelson D.//Ibidem. 1982. V. 76. P. 1742.
55. Kivelson D., Hallem R.//Mol. Phys. 1979. V. 38. P. 1411.
56. Calef D. F., Wolyness P. G.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 535.
57. Cole R. G., Hoffman D. K., Evans G. T.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 5365.
58. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. — М.: Мир, 1978. — С. 95.
59. Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. — М.: Мир. 1980. — С. 143—150, 171.
60. Gordon R. G.//J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 3083; V. 45. P. 1649.
61. Shafer R., Gordon R. G.//Ibidem. 1973. V. 58. P. 1649, 5422.
62. Hess S.//Zs. Naturforsch. 1969. Bd. 24a, S. 1675, 1970; Bd. 25a. S. 350.
63. Hess S.//Physica. 1972. V. 61. P. 80.
64. Андреева Т. Л., Малюгин А. В.//ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 2006.
65. Андреева Т. Л., Малюгин А. В.//ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 847.
66. Андреева Т. Л., Малюгин А. В.//ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 1182.
67. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Физматгиз., 1982. — С. 587.
68. Кадомцев Б. Б.//ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 943.
69. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. — М.: Наука, 1979. — С. 105—110; 97; 94—95; 23; 46.
70. Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. — М.; Л.: Гостехиздат, 1951. — С. 36—44.
71. Ваганова Н. В., Zel'dovich B. Ya.//J. Raman. Spectr. 1978. V. 7. P. 118.
72. Каган Ю., Максимов Л. М.//ЖЭТФ. 1971. Т. 60. С. 1339.
73. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1974. — С. 160.
74. Lames T., Yardley //Introduction of Molecular Energy Transfer. — New York; London; Toronto; Sydney: Academic Press, 1980.
75. Каган Ю., Максимов Л. А.//ЖЭТФ. 1966. Т. 51. С. 1893.
76. Горелик Л. Л., Синицын В. В.//ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 401.
77. Горелик Л. Л., Синицын В. В., Редкобродый Ю. Н.//ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 761.
78. Горелик Л. Л., Николаевский В. Г., Синицын В. В.//Письма ЖЭТФ. 1966. Т. 4. С. 456.
79. Борман В. Д., Горелик Л. Л., Николаев Б. И., Синицын В. В.//Ibidem. 1967. Т. 6. С. 945.
80. Борман В. Д., Лазько В. С., Николаев Б. И.//ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 886; ЖЭТФ. 1976. Т. 66. С. 1343.

80. Борман В. Д., Крылов С. Ю., Николаев Б. И., Рябов В. А., Троян В. И.//ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 1373.
81. Борман В. Д., Максимов Л. А., Попов А. П., Троян В. И.//ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 749.
82. Каган Ю., Афанасьев А. М.//ЖЭТФ. 1961. Т. 41. С. 1536.
83. Каган Ю., Максимов Л. А.//Ibidem. С. 842.
84. Борман В. Д., Николаев В. И.//Природа. 1982. № 4. С. 42.
85. Мандельштам Л. И., Леонтович М. А.//ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 438; то же: Мандельштам Л. И. Полное собрание трудов.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947.— Т. 2. С. 176.
86. Кнезер Г.//Физическая акустика/Под ред. У. Мэзона.— М.: Мир, 1968.— С. 155.
87. Вайнштейн Л. А., Собельман И. И., Юков Е. А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий.— М.: Наука, 1979.— С. 254.
88. Климонтович Ю. Л.//ЖЭТФ. 1971. Т. 60. С. 1352; Статистическая физика.— М.: Наука, 1982.— С. 209.
89. Силин В. П. Введение в кинетическую теорию газов.— М.: Наука, 1971.— С.190
90. Каган Ю., Максимов Л. А.//ЖЭТФ. 1970. Т. 59. С. 2059.
91. Ваганова Н. В., Zel'dovich B. Ya.//J. Raman. Spectr. 1978. V. 7. P. 118.
92. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1979.— С. 243.
93. Бенедек Дж.//УФН. 1972. Т. 106. С. 481.
94. Prosaccia I., Ronis D., Oppenheim I.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 287; Phys. Rev. Ser. A. 1979. V. 19. P. 1324.
95. Trembley A. M. S., Arai M., Siggia E. D.//Ibidem. 1981. V. 23. P. 1451.
96. Kirpatrick T., Cohen E. G. D., Dorfman J. R.//Ibidem. 1982. V. 26. P. 972.
97. Sahoo D., Sood A. K.//Phys. Lett. Ser. A. 1983. V. 93. P. 476.
98. Beysens D., Garrabos Y., Zalczner G.//Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 403.
99. Kieffe H., Clouter M. J., Penny R.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 30. P. 4017.