

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Спектры света молекулярного рассеяния и некоторые их применения

И.Л. Фабелинский

Обсуждаются некоторые вопросы теории спектров света, рассеянного на оптических неоднородностях, вызванных флуктуациями разного происхождения. Приводятся примеры применения спектроскопии к изучению: распространения гиперзвука в различных веществах и при различных условиях, включая область критических явлений при фазовых переходах, магнитного спектра в ферро-, антиферромагнетиках, спектра Мандельштама–Бриллюэна (МБ) в пьезополупроводниках в постоянном электрическом поле, узкого фононного горла, температурной зависимости радиуса корреляции флуктуации концентрации, спектра МБ в условиях стационарного температурного градиента, тонкой структуры крыла линии Рэлея, распространения поперечного гиперзвука в широком интервале изменения сдвиговой вязкости среды и других вопросов.

PACS numbers: 78.30.Cp, 78.35.+c

Содержание

1. Введение (897).
2. Спектр Мандельштама–Бриллюэна, компоненты Мандельштама–Бриллюэна (900).
3. Некоторые приложения спектроскопии Мандельштама–Бриллюэна (903).
4. Спектральные исследования центральной, или рэлеевской, линии спектра рассеянного света (910).
5. Спектр деполаризованного рассеянного света (914).
5.1. Оценка интегральной интенсивности света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии. 5.2. Спектр деполаризованного света, рассеянного в жидкостях. 5.3. Дальнейшее исследование спектра света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии. Обнаружение дублетной структуры спектра.
6. Количественное описание спектров молекулярного рассеяния света (923).
7. Отношение интегральных интенсивностей света, рассеянного вследствие изобарических и адиабатических флуктуаций плотности в диспергирующей среде (924).
8. Количественная теория спектра света, рассеянного в изотропной среде, состоящей из анизотропных молекул (925).
8.1. О модуляции света, рассеянного вследствие временного изменения флуктуации анизотропии и о распространении попе-

речной упругой волны. 8.2. Спектры деполаризованного света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии в критической области.

Список литературы (933).

1. Введение

Спектры молекулярного рассеяния света несут в себе обширные и разнообразные сведения о самых тонких явлениях, обнаруживающихся при взаимодействии излучения с веществом.

Здесь под спектрами молекулярного рассеяния света понимаются такие изменения в частотном спектре возбуждающего или падающего на вещество света, которые вызваны изменением во времени флуктуаций различной физической природы и представляющих собой оптические неоднородности, ведущие к светорассеянию.

Под молекулярным рассеянием света понимается такое рассеяние света, которое обусловлено оптическими неоднородностями флуктуационного происхождения. Разумеется, это довольно условное определение, но так уж принято отличать этот вид рассеяния от комбинационного рассеяния (раман-эффекта) или рассеяния света на капельках воды в тумане и облаках, а также на коллоидных частицах.

Развитие теории молекулярного рассеяния света оказалось так тесно связано с теорией теплоемкости твердого тела, что не будет большой погрешности считать их общими.

Развитие теории в этой области представляет интерес, поэтому обозначим здесь кратко основные этапы выполненных исследований.

И.Л. Фабелинский. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 117924, Москва, Ленинский просп., 53
Тел. (095) 135-24-11

Статья поступила 1 апреля 1994 г.

Еще в начале прошлого века П. Дюлонг и А. Пти (1819) установили эмпирический закон, по которому теплоемкость любого твердого тела при нормальных условиях равна $C = 6$ кал моль⁻¹ град⁻¹, что нашло объяснение в гипотезе равномерного распределения энергии по степеням свободы. Однако расхождение предсказаний названного закона с результатами опыта для некоторых веществ и особенно при низких температурах требовало улучшения теории.

Эйнштейн [1] (1907) в теории теплоемкости твердого тела заменяет равномерное распределение энергии по степеням свободы планковским законом распределения энергии по частотам упругих колебаний. Здесь Эйнштейн делает качественно новый шаг, применяя закон Планка к энергии упругих колебаний, который ранее применялся только к задачам теории излучения. Но у Эйнштейна учитывается только средняя эффективная частота частиц, из которых состоит твердое тело.

Полученная Эйнштейном формула для теплоемкости твердого тела гораздо лучше описывает результаты опыта, хотя при очень низких температурах все еще требуется усовершенствование теории.

В этой работе Эйнштейн [1] не обсуждает вопросы рассеяния света или дифракции света на упругих колебаниях твердого тела.

Давно наблюдавшееся впечатляющее явление сильного увеличения светорассеяния в узком интервале температур и давлений при фазовом превращении и называемое критической опалесценцией, наконец, нашло правильное объяснение в работе Смолуховского [2] (1908), как результат сильного возрастания флуктуаций плотности в индивидуальных жидкостях и флуктуаций концентрации в растворах.

Эйнштейн [3] (1910) использует плодотворную идею Смолуховского о флуктуациях для количественного расчета интенсивности рассеянного света в жидкостях и растворах.

В этом расчете Эйнштейн разлагает флуктуации плотности в пространственный ряд Фурье. Нахождение амплитуд этих рядов позволяет рассчитать интенсивность рассеянного света. Здесь Эйнштейн не только получает свою знаменитую формулу для интенсивности рассеянного света, но кроме того дает современный метод расчета флуктуации любой термодинамической величины, используя термодинамические соотношения вместе со статистическим принципом Больцмана, связывающим энтропию с вероятностью состояния замкнутой системы. В этой обширной работе Эйнштейна ничего не говорится о теплоемкости твердого тела. Компоненты ряда Фурье — статические "волны". На плоские "дифракционные решетки" разлагает поверхностные флуктуационные шероховатости Мандельштам [4] (1913), и в этом случае поверхностные "волны" "решетки" статические.

Следующий существенный шаг был сделан Дебаем [5] (1912), когда он обратился к все еще актуальному вопросу о теплоемкости твердого тела и особенно при низких температурах, по существу, развивая уже упомянутую теорию Эйнштейна.

В теории Дебая твердое тело рассматривается как сплошная среда, но с конечным числом собственных колебаний, равным $3N$ (где N — число атомов или молекул в образце), и с минимальной длиной упругой волны, которая определяется межатомными расстоя-

ниями, а максимальная частота соответственно равна отношению скорости звука к межатомному расстоянию.

И в этой работе Дебай ничего не говорит о рассеянии или дифракции света на этих уже динамических упругих волнах.

Только позже стало ясно, что и в работах Эйнштейна и Дебая по теории теплоемкости твердого тела, и в работах Эйнштейна и Мандельштама по теории молекулярного рассеяния света речь идет о волнах одной и той же природы или даже можно сказать, что эйнштейновские и мандельштамовские фурье-компоненты и дебаевские тепловые упругие волны — это одно и то же.

Это, однако, не просто было понять в то время, когда теории создавались [6, т. 5], но установление этого факта способствовало развитию оптики, молекулярной акустики, открытию новых явлений и новых направлений экспериментального и теоретического исследования [7–10].

К этому фундаментальному факту мы еще вскоре вернемся, сейчас же сделаем некоторые замечания о расчете флуктуаций термодинамических величин и интенсивности света, рассеянного на таких флуктуациях.

В сплошной среде ($\bar{l} \ll \lambda$, \bar{l} — длина свободного пробега, а λ — длина волны света) оптические неоднородности возникают вследствие статистического характера движения частиц, из которых состоит среда.

Флуктуировать могут разные величины, характеризующие состояния вещества. Для рассеяния света существенны только такие флуктуации физических величин, которые ведут к появлению оптической неоднородности в изучаемой среде. К ним относятся флуктуации плотности и температуры, а флуктуации плотности в свою очередь зависят от флуктуаций давления и энтропии.

Флуктуация давления возникает, когда в малом объеме среды в определенном месте в определенное время собираются частицы с импульсами несколько меньшими или большими, чем средние по объему всего образца, а флуктуация температуры ΔT или энтропии ΔS означает, что в некоторой малой области в определенное время собрались частицы с большей или меньшей кинетической энергией, чем в среднем по образцу.

Флуктуация давления ΔP происходит совершенно независимо от флуктуации температуры ΔT или энтропии ΔS . Это означает, что статистические средние произведения флуктуации давления на флуктуацию энтропии оказываются равными нулю.

При рассмотрении всей картины явления полагаем, что рассеяние вследствие флуктуаций давления в определенной точке объема и в определенное время не связано с такой же флуктуацией, происходящей в любой другой точке объема образца в то же самое время. То же относится и к флуктуациям энтропии. Следовательно, для расчета интенсивности света, рассеянного вследствие флуктуаций разного происхождения, достаточно рассчитать рассеяние на одной флуктуации и умножить полученный результат на число таких флуктуаций в рассеивающем объеме.

Расчет величины флуктуации давления и энтропии и концентрации по методу, развитому Эйнштейном [3, 11–13], дает следующие величины, например, для давления

P , энтропии S и концентрации C :

$$\begin{aligned}\langle \Delta P^2 \rangle &= \frac{kT}{V^* \beta_S}, \\ \langle \Delta S^2 \rangle &= \frac{kC_P \rho}{V^*}, \\ \langle \Delta C^2 \rangle &= \frac{CkT}{V^* \partial P_1 / \partial C}.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь V^* , β_S , P_1 , C , T , k — эффективный объем флуктуаций, адиабатическая сжимаемость, осмотическое давление, концентрация, абсолютная температура и постоянная Больцмана соответственно. Угловые скобки означают усреднение по ансамблю.

Здесь будет рассматриваться случай, когда эффективные размеры флуктуации значительно меньше длины волны λ рассеянного света. Приблизительно можно положить, что $(V^*)^{1/3} = l_{\text{eff}} < \lambda/25$.

Интенсивность света молекулярного рассеяния вследствие флуктуаций (1) оказывается следующей [11] для случая возбуждающего естественного света:

$$I_{\text{ad}} = \frac{I_0 \pi^2 V}{2\lambda^4 L^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S \beta_S kT (1 + \cos^2 \theta), \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность возбуждающего света, L , ρ и θ — расстояние рассеивающего объема до точки наблюдения, плотность и угол рассеяния соответственно;

$$I_{\text{is}} = \frac{I_0 \pi^2 V}{2\lambda^4 L^2} \left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P \frac{\sigma^2 kT^2}{C_P \rho} (1 + \cos^2 \theta), \quad (3)$$

где σ , C_P — коэффициент объемного расширения и теплоемкость при постоянном давлении соответственно;

$$I_c = \frac{I_0 \pi^2 V}{2\lambda^4 L^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)_{P,S} \frac{CkT}{\partial P_1 / \partial C} (1 + \cos^2 \theta), \quad (4)$$

где C — концентрация, а P_1 — осмотическое давление.

Суммарная интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности в жидкости, равна [11]

$$\begin{aligned}I = I_{\text{ad}} + I_{\text{is}} &= \frac{I_0 \pi^2 V}{2\lambda^4 L^2} \left[\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S \beta_S kT + \left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P \frac{\sigma^2 kT^2}{C_P \rho} \right] \times \\ &\times (1 + \cos^2 \theta).\end{aligned}\quad (5)$$

Если положить, что

$$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S = \left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P = \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T$$

и учесть известное термодинамическое соотношение [12]

$$\beta_T = \beta_S + \frac{\sigma^2 T}{\rho C_P} \quad (6)$$

(всюду индекс S означает, что взято адиабатическое значение этой величины, а индекс T — значение изотермическое), то вместо (5) получим известную формулу Эйнштейна [3, 9, 11, 12, 15]

$$I = \frac{I_0 \pi^2 V}{2\lambda^4 L^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \beta_T kT. \quad (7)$$

Подчеркнем, что свет, рассеянный вследствие флуктуации плотности I_{ad} и I_{is} и концентрации, во всех случаях линейно поляризован при наблюдении под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$ с вектором электрического поля световой волны, лежащим в плоскости, перпендикулярной плоскости рассеяния.

Если возбуждающий свет линейно поляризован так, что его вектор электрического поля лежит в плоскости рассеяния, то при наблюдении под углом $\theta = 90^\circ$ рассеянный свет I , I_c будет отсутствовать. Рассеянный свет вследствие таких флуктуаций, как флуктуации анизотропии, будет деполаризован, но это обусловлено не термодинамическими флуктуациями, и о них речь будет ниже.

Во всех случаях, указанных выше, оптические неоднородности флуктуационного происхождения предполагались статическими, "замерзшими", не зависящими от времени, и поэтому выражения (2–5, 7) дают интегральную интенсивность.

Между тем флуктуации (1) как статистические флуктуации вообще, ведущие к флуктуации диэлектрической проницаемости $\Delta \varepsilon$ или показателя преломления Δn ($\varepsilon \equiv n^2$), меняются во времени. Они возникают и разрушаются, вновь возникают и вновь разрушаются и т.д. Словом, средний квадрат (или корень квадратный из нее) флуктуаций $\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle$ или $\sqrt{\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle}$ есть функция времени. Падающий на такую флуктуацию возбуждающий свет определенной частоты ω_0 будет рассеиваться в стороны и поле рассеянной световой волны также будет функцией времени. Другими словами, факт временной зависимости оптической неоднородности ведет к модуляции рассеянного света.

Явление модуляции проявляется в самых разных областях физики, радиофизики и техники. Теория этого явления хорошо разработана [6, 11, 15, 16]. В рассматриваемом случае рассеяния света модуляция и явление Доплера — это те физические причины, которые ведут к появлению спектра рассеянного света, отличного от спектра света возбуждающего, под действием которого рассеяние и возникает. Рассеяние света всегда происходит под действием возбуждающего света и поэтому — это процесс вынужденный.

Теория временной зависимости флуктуации концентрации в растворе и плотности жидкости детально и строго разработана Леонтовичем [7]. Ее результаты применены к вопросу о спектре рассеянного света и получена формула для распределения интенсивности рассеянного света по частотам. Это последнее и есть наша цель для случаев всевозможных флуктуаций, но пока речь будет о флуктуациях давления, энтропии или температуры и концентрации.

Естественно, что у разных флуктуаций будет различный характер изменения со временем или, другими словами, различная модуляционная функция $\Phi(t)$. Обозначим квадратный корень из среднего квадрата флуктуации диэлектрической проницаемости, обусловленной ΔP , ΔS и ΔC , через $\Phi_P(t)$, $\Phi_S(t)$, $\Phi_C(t)$ и т.д. Пусть монохроматический свет, возбуждающий рассеяние, есть

$$E = E_0 \exp[i(\omega_0 t - \mathbf{k}\mathbf{r})].$$

Тогда электрическое поле рассеянного света можно записать следующим образом:

$$E'(t) = E(t)\Phi(t). \quad (8)$$

Для получения конкретного вида $E'(t)$ необходимо найти закон изменения $\Phi(t)$.

2. Спектр Мандельштама–Бриллюэна, компоненты Мандельштама–Бриллюэна

$\Phi(t)$ или средняя величина флуктуации $\sqrt{\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle}$, вызванной флуктуацией давления, описывается феноменологическими уравнениями, которые как раз имеют силу и написаны для средних величин.

В случае флуктуации давления в идеализированной среде без потерь и дисперсии — это будет волновое уравнение вида

$$\ddot{\Phi} - v^2 \nabla^2 \Phi = 0. \quad (9)$$

Решением волнового уравнения (9), как известно, может быть любая функция известного аргумента $t - (r/v)$, поэтому мы поступим, как обычно, и будем искать решения (9) в форме

$$\Phi(t) = \Phi_0 \cos(\Omega_0 t - \mathbf{q} \mathbf{r} - \varphi), \quad (10)$$

где Φ_0 , Ω_0 , q , r — максимальное значение $\Phi(t)$, круговая частота, волновой вектор, координата соответственно и v — скорость звука.

Таким образом, в этом случае модулирующая функция $\Phi(t)$ меняется по косинусоидальному закону, и легко можно определить $E'(t)$, следуя (8) и (10), а именно,

$$E'(t) = \frac{\Phi_0 E_0}{2} [\exp\{i[(\omega_0 + \Omega_0)t - \mathbf{q} \mathbf{r} - \varphi]\} + \exp\{i[(\omega_0 - \Omega_0)t + \mathbf{q} \mathbf{r} + \varphi]\}]. \quad (11)$$

Из (11) следует, что в рассеянном свете будут существовать два сателлита — стоксов с частотой $\omega_0 - \Omega_0$ и антистоксов с частотой $\omega_0 + \Omega_0$, а частота упругой волны, как следует из (9) и (10), есть $\Omega_0 = vq$.

Возникающие в процессе модуляции рассеянного света сателлиты называются компонентами Мандельштама–Бриллюэна (КМБ), которые впервые и независимо были предсказаны Мандельштамом и Бриллюэном [17, 18], а Мандельштам также экспериментально искал предсказанное им явление. По предложению Ландс-

берга и Мандельштама Гросс [19] присоединился к этой работе и на совершенном спектральном приборе обнаружил компоненты Мандельштама–Бриллюэна в монокристалле кварца. Он обнаружил это явление также в жидкостях.

Из закона сохранения энергии и импульса следует, что

$$\omega_0 - \omega_s = \pm \Omega_0, \quad \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s = \pm \mathbf{q}, \quad (12)$$

где ω_s — частота рассеянного света, Ω_0 — частота упругой (звуковой) волны, \mathbf{k}_s и \mathbf{q} — волновые векторы рассеянного света и упругой волны соответственно.

Поскольку Ω/ω_0 мало ($\sim 10^{-5}$), можно положить $|\mathbf{k}_s| \sim |\mathbf{k}_0|$, а

$$|q| = \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (13)$$

Здесь Λ — длина упругой волны, а θ — угол рассеяния.

Из (12) найдена связь между Ω_0 , q и v , а именно,

$$\Omega_0 = vq = \frac{4\pi n v}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = 2n \frac{v}{c} \omega_0 \sin \frac{\theta}{2}. \quad (14)$$

Отсюда следует, что частотный сдвиг Ω от частоты ω_0 пропорционален отношению скорости звука v к скорости света c , показателю преломления и синусу половины угла рассеяния:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \pm 2n \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (15)$$

Здесь $\Delta\omega$ сдвиг частоты компоненты Мандельштама–Бриллюэна.

Из выражений (14) и (15) следует, что частоту изучаемого звука Ω_0 можно менять в широких пределах путем вариации угла наблюдения рассеянного света от $\Omega_0 = 0$ при $\theta = 0$ до $\Omega_0 = 2n(v/c)\omega_0$ при $\theta = 180^\circ$.

Для воды $v = 1,5 \cdot 10^5$ см с^{-1} и $n = 1,33$ для зеленого света $\omega_0 = 5 \cdot 10^{15}$ рад с^{-1} получим $\Omega_0 \sim 5 \cdot 10^{10}$ рад с^{-1} , $f \sim 10^{10}$ Гц. Для алмаза величина Ω_0 на порядок больше, чем для воды.

Таким образом, открывается возможность изучения звуковых волн, частота которых вариацией угла рассеяния может меняться на много порядков. Особенно эффективно исследование на гиперзвуковых частотах $\Omega_0 > 10^9$ – 10^{10} Гц. Подробнее об этом скажем несколько ниже.

Упругие или звуковые и гиперзвуковые волны — это те же дебаевские тепловые волны, число которых равно $3N$, где N — число молекул или частиц в объеме изучаемого образца. Это огромное количество звуковых волн распространяется по самым разнообразным направлениям объемного образца и поэтому на первый взгляд кажется, что нет никакой надежды изучить свойства вещества на одной какой-нибудь частоте Ω_0 с волновым вектором \mathbf{q} . Однако это опасение напрасно. Рис. 1 помогает понять, как это можно сделать экспериментально. Если на изучаемый образец направить плоскую световую волну с волновым вектором \mathbf{k}_0 и наблюдать в направлении волнового вектора \mathbf{k}_s , то в этом направлении \mathbf{k}_s будет наблюдаться дифрагированный свет от решетки, образованной стоячей волной с такими $\pm \mathbf{q}$, которые удовлетворяют (12) или условию Брегга. Это последнее можно записать следующим

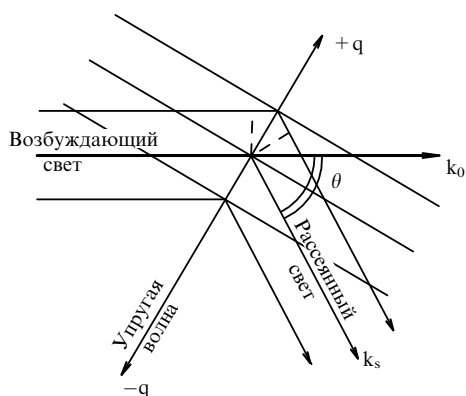


Рис. 1. Схема рассеяния (дифракции) света на упругой звуковой волне — фурье-компонента флуктуации давления. Волновые векторы \mathbf{k}_0 возбуждающего света, \mathbf{k}_s — рассеянного света, \mathbf{q} — упругой волны

образом:

$$2An \sin \frac{\theta}{2} = \lambda, \quad (16)$$

где A — период "решетки" или длина волны звука, λ — длина волны света в пустоте.

Об образовании стоячей "решетки" можно говорить, поскольку во множестве звуковых волн всегда найдутся волны с равными по величине и противоположными по направлению волновыми векторами [11].

В результате учета модуляции рассеянного света было получено выражение для поля рассеянного света (11).

Пользуясь (11), получим выражение для зависимости интенсивности от времени

$$E'(t)E'^*(t) = I(t) = I_0 [1 + \cos(2\Omega_0 t - 2\mathbf{q}\mathbf{r})]. \quad (17)$$

Здесь

$$I_0 = \frac{(E'_0 \Phi_0)^2}{2}$$

(см. формулы (10), (11)). Формула (17) показывает, что выражение для интенсивности компонент Мандельштама-Бриллюэна содержит составляющую, не зависящую от времени, по величине равную I_0 , и на фоне постоянной интенсивности имеется интенсивность, меняющаяся с частотой $2\Omega_0 \cong 2 \cdot 10^{10}$ Гц. В максимуме переменная составляющая равна I_0 , а в минимуме она определяется постоянной составляющей, также равной I_0 . Таким образом, суммарно максимум интенсивности равен $2I_0$.

Таким образом, в принятой идеализированной модели, где вещество не имеет потерь и дисперсии скорости звука, в спектре рассеянного света в жидкости будут наблюдаться две компоненты МБ, симметрично расположенные относительно ω_0 . КМБ в этой модели не имеют конечной ширины, но представляют собой δ -функцию. В изотропном теле, таком, как стекло, будут наблюдаться две КМБ, обусловленные продольным звуком и две КМБ, обусловленные поперечным звуком. В случае анизотропного кристалла формула для частоты звука Ω_0 или оптического смещения в спектре $\Delta\omega$ будет следующей [26]

$$\Omega_0 = \omega_0 \frac{v(q)}{c} \sqrt{(n_i - n_s)^2 + 4n_i n_s \sin^2 \frac{\theta}{2}}. \quad (18)$$

Здесь n_i , n_s — коэффициенты преломления возбуждающего и рассеянного света соответственно.

Учитывая, что в кристалле в любом направлении может распространяться одна квазипродольная и две квазипоперечные волны ("быстрая" и "медленная"), а также, что положения компонент различаются при двух состояниях поляризации возбуждающего света и двух поляризациях рассеянного света всего КМБ может быть 24, но при определенных поляризации и ориентации кристалла одновременно в спектре можно наблюдать шесть КМБ. На рис. 2 четыре КМБ.

Чтобы получить больше сведений из спектра рассеянного света, следует отыскать функцию $\Phi(t)$ для более реалистического случая среды, обладающей потерями, но пренебрегая дисперсией.

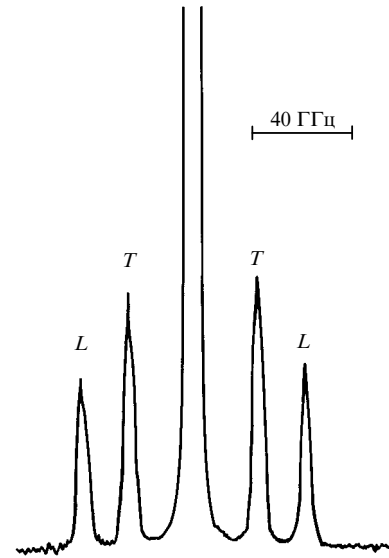


Рис. 2. Спектр света, рассеянного в иттрий-алюминиевом гранате ($Y_3Al_5O_{12}$) [89]. L и T — КМБ, обусловленные продольной и поперечной упругими волнами соответственно

В таком случае нужно для $\Phi(t)$ использовать феноменологическое уравнение гидродинамики для средних величин — уравнение Стокса [7, 11, 23, 24]:

$$\ddot{\Phi} - v^2 \nabla^2 \Phi - \Gamma \nabla^2 \dot{\Phi} = 0. \quad (19)$$

Здесь

$$\Gamma = \frac{1}{\rho} \left[\frac{4}{3} \eta + \eta' + \frac{\kappa}{C_P} (\gamma - 1) \right], \quad (20)$$

η' — коэффициент объемной вязкости, κ — коэффициент теплопроводности, $\gamma = C_P/C_V$, где C_P , C_V — теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно.

Решение уравнения (19) будем искать в форме разложения в пространственный ряд Фурье вида

$$\Phi(t, r) = \sum_q \Phi(t) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (21)$$

Подставив (21) в (19), получим для одной из составляющих суммы (21)

$$\ddot{\Phi} + \Gamma q^2 \dot{\Phi} + v^2 q^2 \Phi = 0. \quad (22)$$

Из уравнения (22) путем преобразования Лапласа

$$\Phi(p) = \int_0^\infty \Phi(t) \exp(-pt) dt \quad (23)$$

получим для $\Phi(p)$

$$\Phi = \frac{\phi(t=0)(p + \Gamma q^2 + \dot{\Phi}(t=0))}{p^2 + p q^2 \Gamma + v^2 q^2} = \frac{\Phi(0)(p + 2\delta + \dot{\Phi}(0))}{p^2 + 2\delta p + \Omega_0^2}, \quad (24)$$

где

$$\delta = \frac{1}{2} \Gamma q^2, \quad \Omega_0^2 = v^2 q^2. \quad (25)$$

Временная зависимость модулирующей функции $\Phi(t)$ получается из (24) обратным преобразованием Фурье и имеет вид

$$\Phi(t) = \Phi(0) \exp(-\delta t) \left(\cos \sqrt{\Omega_0^2 - \delta^2} t + \sin \sqrt{\Omega_0^2 - \delta^2} t \right). \quad (26)$$

При замене в преобразовании Лапласа p на $i\omega$, оно становится интегралом Фурье, и, далее, умножая (23) на $\Phi(0)$ и полагая $\langle \Phi(0)\Phi(0) \rangle = 0$, получим в соответствии с [7] для распределения интенсивности

$$\begin{aligned} I(\omega) &\sim E_0^2 \langle |\Phi(\omega)|^2 \rangle = E_0^2 \operatorname{Re} \int_0^\infty \Phi(0) \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt = \\ &= E_0^2 \langle |\Phi(0)|^2 \rangle \frac{2\Omega_0^2 \delta}{(\omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\delta^2 \omega^2}. \end{aligned} \quad (27)$$

Интеграл по всем частотам от (27) должен быть равен интенсивности света, рассеянного на адиабатических флуктуациях плотности (2), I_{ad} . Отсюда условия нормировки дают

$$\begin{aligned} I_{\text{ad}} &= \int_{-\infty}^\infty I(\omega) d\omega = E_0^2 \Phi^2(0) \int_{-\infty}^\infty \frac{2\Omega_0^2 \delta d\omega}{(\omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\delta^2 \omega^2} = \\ &= \pi E_0^2 \Phi^2(0); \end{aligned} \quad (28)$$

отсюда следует, что

$$I(\omega) = I_{\text{ad}} \frac{(2/\pi) \delta \Omega_0^2}{(\omega^2 - \Omega_0^2)^2 + 4\delta^2 \omega^2}. \quad (29)$$

При условии

$$\delta \ll \Omega_0, \quad (30)$$

$$I(\omega) = I_{\text{ad}} \frac{\delta/\pi}{(\omega - \Omega_0)^2 + \delta^2}. \quad (31)$$

Из (31) следует, что полная ширина КМБ на половине максимальной интенсивности будет

$$(\delta\omega)_{\text{МБ}} = 2\delta. \quad (32a)$$

Формула (29) другим путем была получена Гинзбургом [8, 9]. Временной коэффициент затухания просто выражается через амплитудный коэффициент α , а именно,

$$\delta = \alpha v, \quad (32b)$$

где v — скорость звука.

С другой стороны гидродинамическая теория дает для α выражение

$$\alpha = \frac{q^2}{2v} \Gamma, \quad (33)$$

где Γ определяется формулой (20). Подставляя (33) в (32), получим

$$2\delta\omega_{\text{МБ}} = q^2 \Gamma. \quad (34)$$

Следовательно, если записать надлежащим образом спектр молекулярного рассеяния света, то по положению компонент Мандельштама–Бриллюэна можно найти фазовую скорость звука, а по полуширине этих компонент определяется коэффициент затухания звука или

гиперзвука. Таким образом, возникает новое направление оптических и акустических исследований. На этом пути была обнаружена дисперсия скорости звука [20, 21] и количественно исследованы процессы релаксации и поглощения гиперзвука в жидкостях [22]. Целый ряд явлений сказывается и на интенсивности КМБ, но об этом будет сказано подробнее ниже.

Нужно, однако, подчеркнуть, что упругая тепловая, или дебаевская волна, существенно отличается от упругой, акустической волны, которая генерируется некоторым излучателем и затем вводится в изучаемую среду.

Генерируемая излучательная плоская волна может быть записана следующим образом:

$$A = A_0 \exp[i(\Omega_a t - Qx)], \quad (35)$$

где A_0 , Ω_a , Q — амплитуда, частота и волновое число звуковой волны соответственно.

Если в момент времени $t = 0$ и в точке пространства $x = 0$, $A = A_0$, то с течением времени и при продвижении в среде волна будет описываться (35).

Если при этом среда обладает акустическими потерями, то это означает, что частота Ω_a или Q являются комплексными. Так, например, положим

$$\Omega_a = \Omega_1 + i\Gamma. \quad (36)$$

Подставляя (36) в (35), получим

$$A = A_0 \exp(-\Gamma t) \exp[i(\Omega_1 t - Qx)]. \quad (37)$$

Из этого последнего выражения следует, что амплитуда звуковой волны будет затухать во времени, а принимая во внимание (32), и в пространстве. Легко показать, что Γ в (37) и в (33) — это одна и та же величина [14, 23–25].

В случае тепловых упругих или дебаевских волн ситуация оказывается совершенно другой.

В соответствии с теорией Дебая [5] на каждое нормальное колебание тела приходится средняя энергия, равная $\hbar\Omega[\exp(\hbar\Omega/kT) - 1]^{-1}$, и, учитывая, что $\hbar\Omega/kT \ll 1$, для спектра Мандельштама–Бриллюэна на каждое нормальное колебание приходится средняя энергия, равная kT . Отсюда следует, что упругая тепловая или дебаевская волна при температуре T сохраняет постоянную амплитуду A и поэтому в общепринятом смысле (37) не затухает. При постоянной температуре T в любой точке вещества и в любое время амплитуда тепловой волны неизменна и выражается комбинацией постоянных, скоростью звука и интервалом частот¹.

Из всего здесь сказанного следует естественный вывод, что, располагая спектром Мандельштама–Бриллюэна и имея распределение интенсивности в КМБ, можно найти коэффициент затухания звуковой волны, вообще говоря, в интервале от $\Omega = 0$ до $\Omega = 2n(v/c)\omega_0$. Но, подчеркнем еще раз, что есть такая возможность не потому, что тепловая упругая волна затухает, но потому,

¹ Для оценки эффективной величины амплитуды A_{eff} тепловой волны можно положить, что энергия волн в интервале $d\Omega$ при $\hbar\Omega/kT \ll 1$ определяется из формулы Планка (формулой Рэлея–Джинса) — $E_\Omega d\Omega = (\rho\pi^2 V^3)^{-1} \Omega^2 kT d\Omega$ или $\rho\Omega^2 A_{\text{eff}}^2 = (\rho\pi^2 V^3)^{-1} \Omega^2 kT d\Omega$, откуда

$$A_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{kT}{\rho^2 \pi^2 V^3}} d\Omega.$$

В качестве $d\Omega$ естественно принять величину истинной полуширины КМБ. Например, для жидкого бензола $d\Omega \sim 10^9$ рад с^{-1} при $T = 300^\circ\text{C}$ оценка дает $A_{\text{eff}} \sim 3 \cdot 10^{-10}$ см.

что в модулирующую функцию для временного изменения $\Phi(t)$ входят, как параметр, такие величины, как вязкость, определяющая потери упругого возмущения, частота и волновой вектор упругого колебания.

3. Некоторые приложения спектроскопии Мандельштама–Бриллюэна

Как уже было отмечено выше, первое эффективное приложение спектроскопии МБ было сделано автором совместно с О.А. Шустинным [20] и В.А. Молчановым [21] при обнаружении дисперсии скорости звука в бензоле, четыреххлористом углероде, хлороформе, сероуглероде, а затем и в ряде других жидкостей². Коэффициент поглощения гиперзвука α был нами измерен только после появления в нашей лабораторной практике лазерных источников света [22]. Было получено для бензола $\alpha = 4,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и для четыреххлористого углерода $\alpha = 1,6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Изложенная здесь техника измерения дисперсии скорости звука и коэффициента поглощения позволила подвергнуть прямой экспериментальной проверке формулы релаксационной теории, развитой Мандельштамом и Леонтовичем [29], и определить время релаксации объемного коэффициента вязкости τ . Для бензола, например, $\tau = 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ с}$, для сероуглерода $\tau = 28,3 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. τ также найдено для других жидкостей.

Изложенными здесь экспериментальными исследованиями, можно полагать, было положено начало новому количественному методу изучения оптических и акустических свойств вещества в самых различных состояниях, например, при фазовых переходах в критической области, в парамагнетиках при фоновом "узком горле", в магнетиках, в полупроводниках-пьезоэлектриках во внешнем постоянном электрическом поле, в прозрачных и непрозрачных диэлектриках, полупроводниках и металлах, в вязких жидкостях и стеклах.

Разумеется, этим не ограничиваются многочисленные применения развитого метода.

В качестве примера приведем первый спектр молекулярного рассеяния в бензоле света He–Ne-лазера [22], по которому можно было определить амплитудный коэффициент затухания гиперзвука α , а также измерить скорость гиперзвука, используя соотношения (31) и (15) (рис. 3).

Спектры Мандельштама–Бриллюэна дают также возможность изучить распространение гиперзвука в области фазового перехода жидкость — пар, а также в жидких растворах. По положению компонент Мандельштама–Бриллюэна определена температурная зависимость скорости звука при фазовом переходе в углекислоте (CO_2) выше и ниже критической температуры [44].

В недавнем исследовании было изучено распространение гиперзвука в области верхней, нижней и двойной критических точек в растворе гваякол–глицерин с малой добавкой воды. При малой добавке воды в этом растворе на фазовой диаграмме (зависимость температуры T от концентрации C) образуется замкнутая область или

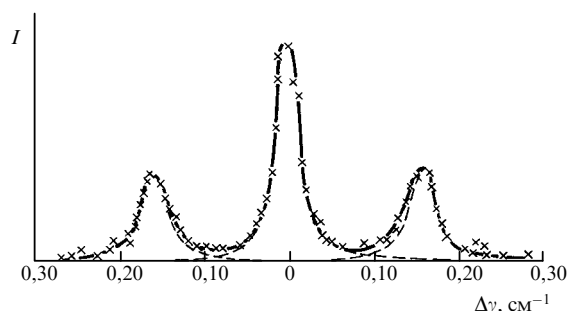


Рис. 3. Спектр света, рассеянного в жидком бензоле [11, 22]

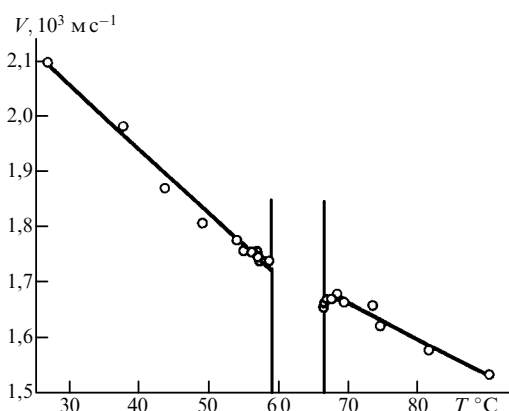


Рис. 4. Температурная зависимость скорости гиперзвука в области верхней и нижней критических точек в растворе гваякол–глицерин [155]

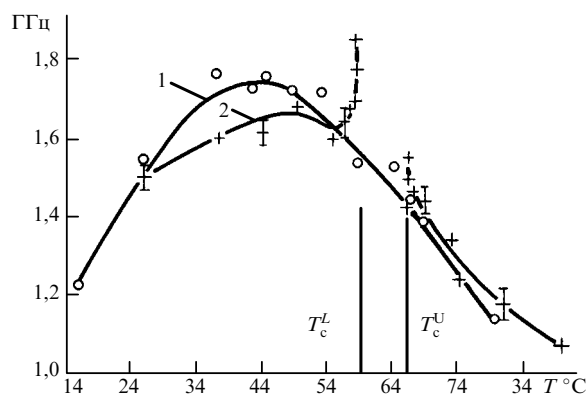


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента поглощения гиперзвука в области верхней и нижней критических точек в растворе гваякол–глицерин [155]

петля, внутри которой компоненты раствора не смешиваются, а вне этой области раствор гомогенен. На рис. 4 приведена зависимость скорости гиперзвука в области верхней и нижней критических точек в таком образце раствора, в котором верхняя и нижняя точки отличаются по температуре всего на 7 К. Представляется нетривиальным, что в области нижней критической точки температурный коэффициент скорости гиперзвука в два раза превосходит этот коэффициент в области верхней критической точки. Это еще требует объяснения.

На рис. 5 представлено поглощение гиперзвука, полученное из ширины компоненты Мандельштама–

² Следует отметить, что попытка использовать КМБ для определения скорости гиперзвука была предпринята гораздо раньше [28], но эти исследования не были удачными. В ряде жидкостей, в которых есть положительная дисперсия скорости звука, она в [28] не была обнаружена.

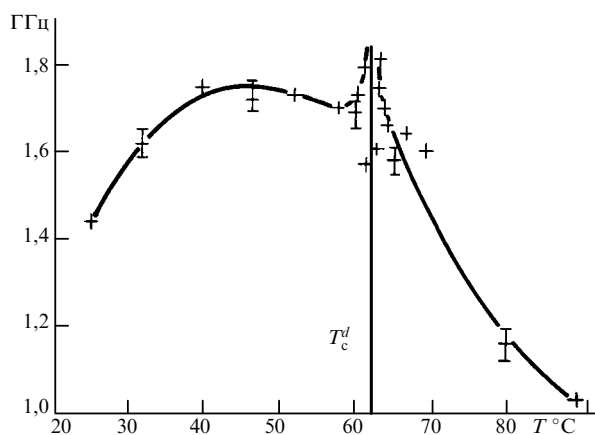


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента поглощения гиперзвука в двойной критической точке раствора гваякол–глицерин [155]

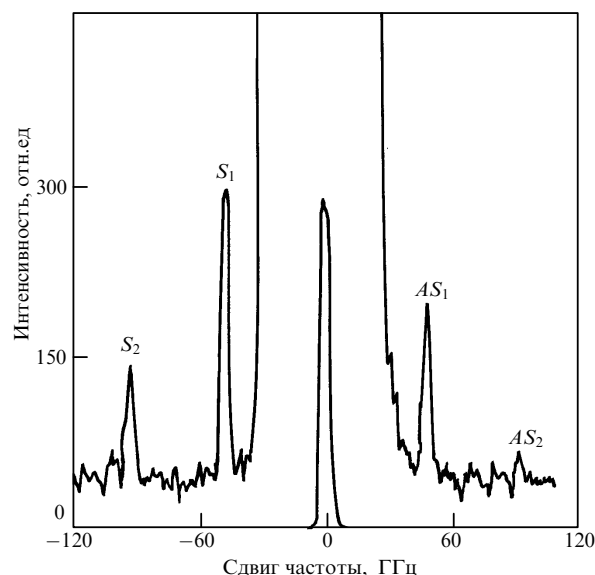


Рис. 7. Спектры Мандельштама–Бриллюэна в антиферромагнетике EuTe; температура 1,5 К, угол рассеяния $\theta = 180^\circ$, $q = 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$; $\mathbf{H} \parallel [001]$, $H = 25 \text{ кэ}$, КМБ S_1 и AS_1 соответствуют магнонам низкочастотной ветви, S_2 и AS_2 — магнонам высокочастотной ветви. Положение КМБ меняется в зависимости от напряженности магнитного поля [366]

Бриллюэна в том же образце раствора в области верхней и нижней критических точек.

На рис. 6 приведена кривая поглощения гиперзвука, когда верхняя и нижняя точки сливаются, образуя двойную критическую точку.

По измерению скорости гиперзвука в кристаллах по различным кристаллографическим направлениям можно детально изучить анизотропию упругих постоянных, равно как их температурное поведение. Особенно интересно поведение упругих постоянных в области фазового перехода. Сильная аномалия упругой постоянной ($C_{66} = \rho v^2$) обнаружена по положению КМБ в кристалле КДР в области ферроэлектрического (сегнетоэлектрического) фазового перехода [30].

Применению спектроскопии молекулярного рассеяния света твердыми телами посвящено труднообозримое множество работ. Среди них серия книг: "Рассеяние света

в твердых телах" под редакцией М. Кардоны и Г. Гюнтеродта (есть перевод на русский язык) [31]. Здесь под твердым телом подразумеваются диэлектрики, полупроводники, металлы, сверхпроводники и стекла.

Представляет большой интерес изучение спектра Мандельштама–Бриллюэна на спиновых волнах в ферромагнетиках и антиферромагнетиках. После первых исследований Флери и др. [32, 33] были выполнены обширные теоретические и экспериментальные исследования, написаны обзоры и монография [34]. В качестве иллюстрации на рис. 7 приведен спектр Мандельштама–Бриллюэна в EuTe [36, а, б]. Спектроскопия Мандельштама–Бриллюэна эффективна и при исследовании акустического парамагнитного резонанса (АПР) [35]. Особенно интересен случай изучения эффекта, который получил название фононного "узкого горла" (phonon-bottle neck), суть которого может быть пояснена следующим образом.

В парамагнитном кристалле уровни вкрапленных ионов, например, Ni^{2+} или Ce^{3+} , расщепляются в постоянном магнитном поле и образуются в простом случае два уровня с разностью энергий ΔE . Если на такую систему воздействует высокочастотное электромагнитное поле с $\hbar\omega = \Delta E$, то будет наблюдаться обычная линия ЭПР. Поглощенная энергия пойдет на резонансное "возбуждение спинов". Если поток энергии спинового возбуждения к решетке кристалла будет больше, чем поток энергии от решетки к термостату (жидкий гелий), то число фононов энергии $\hbar\Omega \sim \hbar\omega$ будет превышать равновесное значение. Следовательно, в интервале частот, не превышающем ширину линии парамагнитного резонанса, неравновесная температура $T_{\text{нр}}$ будет превышать равновесную температуру $T_{\text{р}}$. Фактором фононного "узкого горла" называют величину $\sigma = T_{\text{нр}}/T_{\text{р}}$, которая может быть рассчитана.

Если теперь наблюдать КМБ в свете, рассеянном в кристалле, в котором возник эффект фононного "узкого горла" таким образом, чтобы они были вызваны резонансными фононами $\hbar\Omega$, то интенсивность КМБ будет больше, чем в случае, когда кристалл имеет температуру теплового резервуара, в который оно помещено. Такие опыты были выполнены Бройя, Гешвиндом и Девлином [37] с кристаллом MgO и ионами Ni^{2+} и Альтшулером, Валишевым и Хасановым [38] в двойном нитрате церия с ионами Ce^{3+} . В случае кристаллов MgO температура резервуара была 2 К, а интенсивность КМБ соответствовала 60 К или $\sigma = 30$. При изучении двойного нитрата церия температура резервуара была 1,5 К, а интенсивность КМБ соответствовала 100 К и, следовательно, $\sigma = 70$. Уже имеются данные, полученные обеими группами, когда σ превышает тысячу. Этот путь изучения АПР способен дать сведения о наиболее тонких сторонах явления.

Одно из ярких и впечатляющих явлений разыгрывается в спектре света, рассеянного в полупроводниках — пьезоэлектриках, помещенных в постоянное электрическое поле.

Дело в том, что несколько более тридцати лет тому назад было установлено, что в полупроводниках, которые в то же время являются пьезоэлектриками при определенных условиях, ультразвуковая волна, распространяющаяся в них, может не ослабляться, как это обычно бывает, а усиливаться [39, 40]. Условия эти —

наложение внешнего постоянного электрического поля такой напряженности E , чтобы оно разгоняло носители заряда полупроводника до скоростей равных или больших фазовой скорости звука. Примером таких веществ может служить ZnO и CdS . Как показали расчеты, временной коэффициент затухания звуковой волны выражается формулой

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{\chi[1 - (E/E_c)]\omega\tau q}{(1 + q^2 R^2)^2 + [1 - (E/E_c)]^2 \Omega^2 \tau^2}, \quad (38)$$

где Γ_0 — поглощение кристаллической решетки, $\tau = \varepsilon/4\pi\sigma$, ε — диэлектрическая проницаемость, σ — проводимость, χ — постоянная электромеханической связи, Ω — частота звука и q — волновое число, R — радиус Дебая.

Когда второе слагаемое формулы (38) становится отрицательным при $E/E_c > 1$ и Γ отрицательно, что легко достижимо, тогда ультразвуковая волна (37) не затухает, а усиливается.

Естественно, что усиление происходит в некоторой полосе частот, причем максимум усиления в этой полосе приходится на частоту $\Omega_{\max} = v/R$. Здесь радиус Дебая

$$R = \sqrt{\frac{ekT}{4\pi n_0 e^2}},$$

n_0 — число носителей заряда e в 1 см^3 .

Если частота упругой тепловой волны, ответственной за возникновение компоненты Мандельштама–Бриллюэна, находится внутри полосы усиливающихся частот упругих волн в полупроводнике, то должна изменяться картина спектра молекулярного рассеяния света. Если усиливается упругая волна по частоте, поляризации и направлению распространения такая, которая порождает стоксову (или антистоксову) КМБ, то эта компонента должна заметно возрасти по сравнению с другой компонентой. Именно такое явление впервые наблюдалось в опытах Ветлинга [41] и обстоятельно изучено в серии работ Яковлева и его сотрудников (см. [42] и цитируемую там литературу).

На рис. 8 представлена картина спектра КМБ света, рассеянного в монокристалле ZnO , на который наложено постоянное электрическое поле [43].

Опыты показывают, что усиление гиперзвука в полупроводнике, который в то же самое время и пьезоэлектрик, в постоянном электрическом поле ведет к увеличению интенсивности одной из КМБ в сотни тысяч раз при прохождении света в кристалле на расстоянии около двух миллиметров от катода.

По-видимому, здесь открываются широкие возможности изучения различных свойств материалов усилителя, а также изучения гиперзвука большой интенсивности и сопровождающие его нелинейные акустические явления. Отчасти такие особенности уже наблюдались в работе [42].

Рассеяние света на поверхности раздела двух сред было предсказано Смолуховским [2] и наблюдалось Мандельштамом [4], построившим также и теорию этого явления, развитую затем Андроновым и Леонтовичем [46]. В этих первых работах изучался спектрально неразложенный свет и только через 55 лет появилась первая экспериментальная работа, исследовавшая свет неупругого рассеяния поверхностью жидкого метана [47].

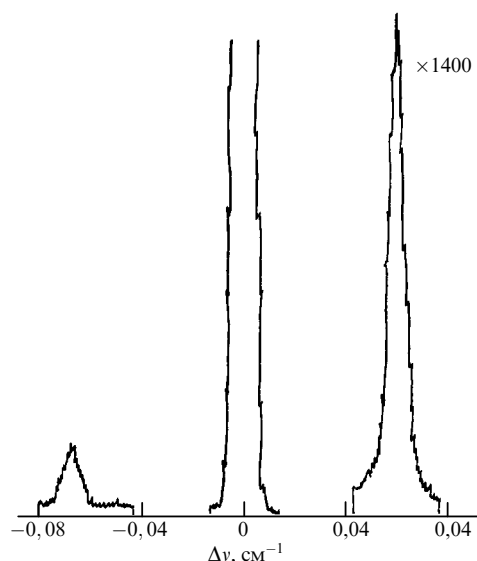


Рис. 8. Спектр Мандельштама–Бриллюэна в пьезополупроводнике ZnO при наложении внешнего постоянного электрического поля [43]

Для развития спектральных исследований света, рассеянного поверхностью, требовались устройства, позволяющие сильно увеличить контраст в спектре. Высокий контраст в спектре необходим для всех спектральных исследований и это было хорошо понято давно. Так, Дюфур [50], по-видимому, первый предложил вместо двух последовательно расположенных интерферометров [51] использовать один, но заставить свет проходить через него дважды. Хотя преимущества такой схемы были доказаны экспериментально [52], малая светосила установки препятствовала широкому использованию многопроходного интерферометра Фабри–Перо.

С появлением в лабораторной практике лазерных источников света и совершенных малопоглощающих диэлектрических зеркал дело радикально изменилось [49].

В значительной степени благодаря превосходным экспериментальным работам Сандеркока [48, 53, 54], построившим многопроходные интерферометры Фабри–Перо с использованием для поворота луча света трипл-призмы и применившим свою установку для разнообразных исследований, такие установки возникли в многочисленных лабораториях мира.

Теперь многопроходные интерферометры Фабри–Перо производятся в неограниченном количестве такими фирмами, как "Burleigh" и др., что открывает широкие возможности исследований, требующих большого контраста $\sim 10^9$ – 10^{12} и в частности для получения спектров рассеянного света, промодулированного поверхностными волнами различного происхождения. Особенно поражает исследование упругих поверхностных и объемных волн, распространяющихся в непрозрачных средах таких, как металлы и полупроводники. В этих случаях рассеивающий объем в одном направлении (в глубь образца) определяется глубиной скин-слоя $\sim 10^{-6}$ см, при длине волны света $5 \cdot 10^{-5}$ см и площадью, равной сечению пучка света на поверхности образца $\sim 10^{-2}$ мм². Таким образом, рассеивающий объем составляет всего $\sim 10^{-10}$ см³. Кроме того, нужно учитывать, что в

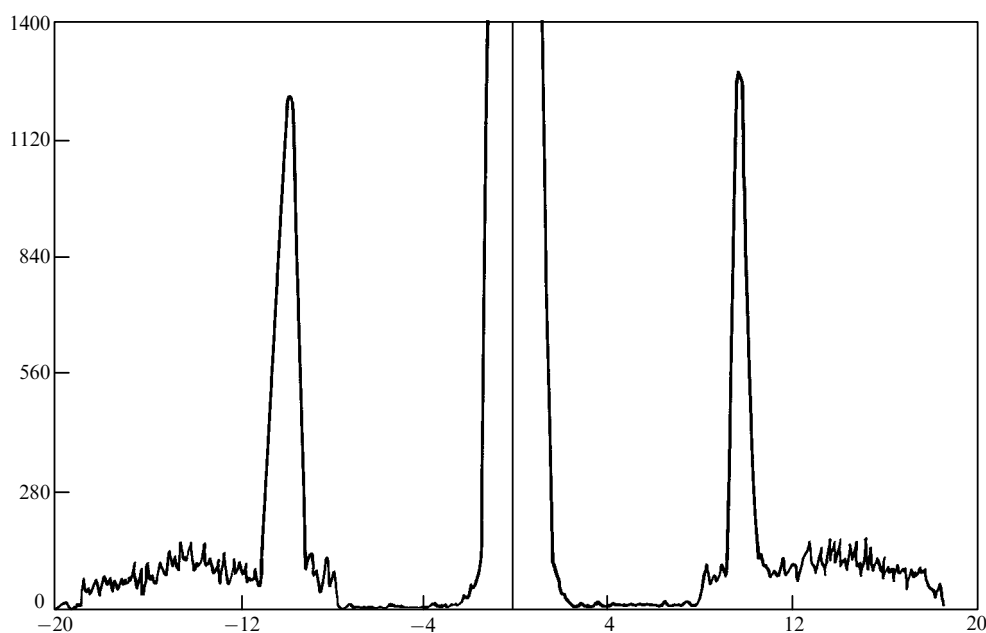


Рис. 9. Спектр Мандельштама–Бриллюэна, вызванный поверхностной рэлеевской волной в монокристалле Ge [606]

направлении отраженного света интенсивность рассеянного света максимальна, но нужно также не забывать, что в этом же направлении максимальна интенсивность паразитного света, препятствующего получению спектра рассеянного света, если контраст мал.

Хорошие обзоры по спектрам молекулярного рассеяния света сделаны Флери [55], Дилом [56], Чу [57], Кросиньяни [58], Лаллеман [71]. Примеры совершенной записи спектров молекулярного рассеяния света приведены на рис. 9 и 10 из работ Александрова, Величкиной, Яковлева и др. [60]. Многопроходный интерферометр Фабри–Перо удобен для различных опытов и, разумеется, широко используется для решения различных вопросов.

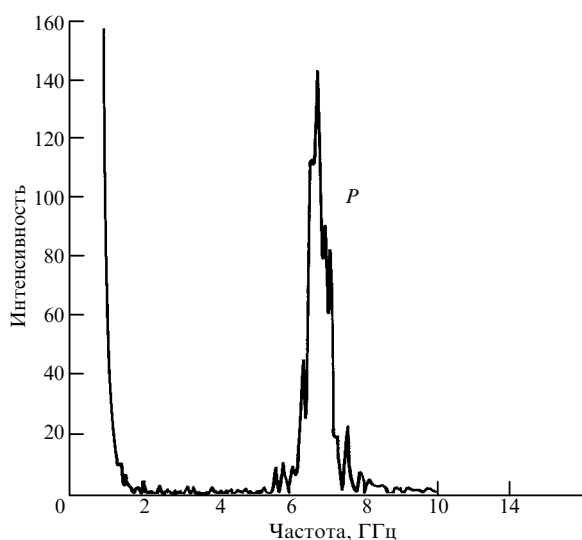


Рис. 10. Спектр Мандельштама–Бриллюэна на поверхностной рэлеевской волне в монокристалле высокотемпературного сверхпроводника $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Угол падения света $\alpha = 55,2^\circ$, угол рассеяния 180° [606]

Из уже приведенных примеров следует, что метод спектроскопии молекулярного рассеяния света эффективен для изучения различных веществ и разных явлений и в самых разных условиях. Этот метод универсален. Он приносит сведения оптического и акустического характера, но не следует думать, что спектроскопия молекулярного рассеяния света — простой и легкий путь получения фундаментальных результатов. Вовсе нет. Эта методика требует экспериментального мастерства и опыта. Физика здесь ожидает большие и разнообразные трудности, преодолеть которые далеко не так просто. Пожалуй, самая существенная экспериментальная трудность — это малая интенсивность рассеянного света. Формулы (2)–(5) и (7) дают возможность оценить, какая часть возбуждающего рассеяние света рассеивается на флуктуациях разного происхождения. Оказывается, что для синего света в воздухе рассеивается $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ часть возбуждающего света, для молекулярного водорода $\sim 4 \cdot 10^{-9}$, для кристалла кварца $\sim 10^{-7}$, а для бензола $\sim 10^{-5}$. Таким образом, интегрально по частоте интенсивность рассеянного света для разных веществ лежит в интервале от одной миллиардной доли интенсивности возбуждающего света до одной сотысячной доли для таких жидкостей, как бензол. Трудность еще больше возрастает, когда этот скудный световой поток нужно "растянуть" по частотам и надежно зарегистрировать спектр. Другая серьезная трудность — необходимость изучить в узком спектральном интервале $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ линии существенно различной интенсивности. Существуют и другие трудности, но здесь мы не станем их перечислять.

Отметим, что почти 50 лет тому назад В.Л. Гинзбург [61] указал на интересный случай спектра Мандельштама–Бриллюэна в гелии II, где помимо продольного обычного звука распространяется еще второй звук, и поэтому в спектре должны наблюдаться четыре КМБ — две от продольного звука и две от второго звука. Поскольку частотный сдвиг КМБ в гелии II для продольного звука $\Delta\omega/\omega \sim 10^{-6}$, для второго звука

$\Delta\omega/\omega \sim 10^{-7}$, а суммарная интенсивность составляет 10^{-8} от возбуждающего света, предполагалось, в частности, в моей книге [11], что это только теоретически интересный случай, а наблюдать его из-за экспериментальных трудностей нельзя. Тогда лазеры только начинали свой путь в лаборатории. Вайнен и соавторы [72] своими тонкими спектроскопическими исследованиями опровергли мои пессимистические высказывания и получили прекрасные записи КМБ в гелии II, обусловленные обычным и вторым звуком (рис. 11). Такой результат следует признать рекордным, а мое "пророчество" в [11] опрометчивым.

К числу интересных и важных вопросов относится изучение спектра молекулярного рассеяния в газах. У этого вопроса не обычная история, начавшаяся полстолетия тому назад (1942 г.) с экспериментального поиска компонент Мандельштама–Бриллюэна в H_2 при 100 атм, N_2 и O_2 при 80 атм и CO_2 при 50 атм [62]. Попытка эта окончилась неудачей. КМБ не были зарегистрированы, и даже было сделано утверждение, что их КМБ и не должно быть.

С таким утверждением автор настоящей статьи не согласился и из элементарных и качественных соображений показал, что в водороде, азоте, кислороде и углекислоте при указанных в [62] давлениях во всех изученных там газах должны наблюдаться дискретные компоненты Мандельштама–Бриллюэна [63, 64].

Если среду можно рассматривать как сплошную или, другими словами, если средняя длина свободного пробега l частицы среды меньше, а лучше — много меньше длины волны λ (формула (16)), то тогда все рассуждения, которые относились к жидкости раздела 2 можно отнести и к газам, но только при условии, что затухание гиперзвука на длине волны гораздо меньше 2π .

Будем считать, что дискретные КМБ наблюдать нельзя, когда ширина компоненты $\delta\omega = \alpha v$ равна промежутку между максимумами КМБ и центральной линией, а именно,

$$\delta\omega = \Delta\omega = \alpha v = 2n \frac{v}{c} \omega \sin \frac{\theta}{2}, \quad (39)$$

на основании формул (16) и (32) получаем искомый критерий

$$\alpha\lambda = 2\pi. \quad (40)$$

Таким образом, если $\alpha\lambda \ll 2\pi$, должны наблюдаться дискретные КМБ. На основании элементарных газокINETических данных можно оценить $\alpha\lambda$:

$$\alpha\lambda = A \frac{\bar{l}}{\lambda}, \quad (41)$$

где грубая оценка дает $A \sim 25$ и это позволяет оценить $\alpha\lambda$ в условиях опыта, когда давление газа 100–50 атмосфер [11, 64].

При наблюдении рассеянного света под углом $\theta = 90^\circ$ и при атмосферном давлении ($\bar{l} \sim 10^{-5}$ см) и $\alpha\lambda > 1$ дискретные КМБ наблюдать нельзя, но уже при 20 атмосферах $\alpha\lambda < 1$ и наблюдать дискретные КМБ можно и это было подтверждено опытом, правда, первые доказательства существования тонкой структуры в газах были получены при вынужденном рассеянии Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ) [65], но затем

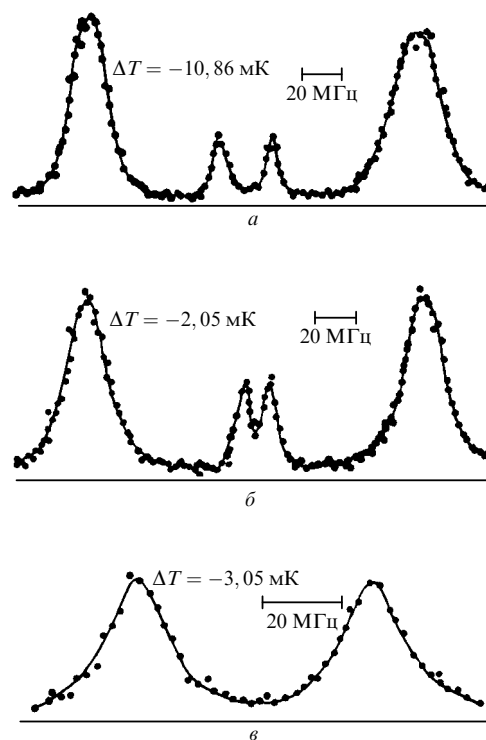


Рис. 11. Спектр Мандельштама–Бриллюэна в жидком He ниже λ -точки (а, б) при давлении 20 бар. Внутренний узкий дублет обусловлен вторым звуком. Внешние компоненты обусловлены первым звуком (в). Спектр при уменьшении давления до 17 бар. Наблюдаются только компоненты, обусловленные первым звуком. ΔT — температура ниже температуры λ -точки. Спектры получены на интерферометре Фабри–Перо с плоскими зеркалами, раздвинутыми на 80 см [72]

были получены и КМБ в газах на тепловых флуктуациях [66, 67].

Газы представляют собой благодатный объект для экспериментальных и теоретических исследований уже по одному тому, что можно осуществлять различные режимы. Для разреженных газов, когда $\bar{l} \gg \lambda$, газовую среду нельзя рассматривать как сплошную, но как среду, в которой каждая частица рассеивает возбуждающий свет независимо от других рассеивателей. Спектр рассеяния в таком случае будет воспроизводить возбуждающий свет, но несколько уширенный вследствие доплеровского изменения частоты двигающихся с тепловой скоростью рассеивателей, причем предполагается, что имеется максвелловское распределение по скоростям. В этом случае полуширина линии рассеянного света

$$\delta\omega_{\text{Doppler}} = 2\omega \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{mc^2} \ln 2}. \quad (42a)$$

Здесь m — масса рассеивателя (молекулы).

Таким образом, экспериментальные результаты могут быть просто описаны в двух крайних случаях.

В промежуточной области, где $\bar{l} \sim \lambda$, получение экспериментальных результатов труда не представляет, но количественное теоретическое описание уже не так элементарно просто. Здесь требуется решение кинетического уравнения Больцмана.

Если следить за изменением распределения интенсивности по частотам $I(\omega)$ по мере повышения давления,

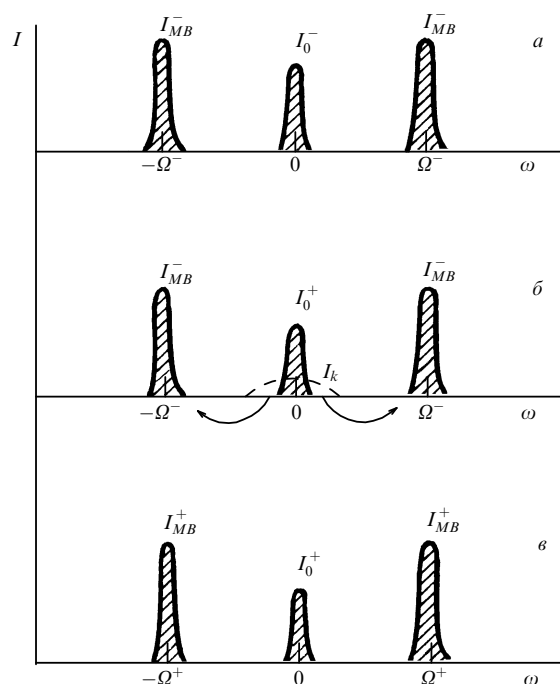


Рис. 12. Теоретическое предсказание спектра молекулярного рассеяния света в двухатомном газе при разных давлениях. *а* — Малые плотности газа, колебательные степени свободы не участвуют в формировании спектра. *б* — Промежуточный случай. В спектре появляется новая компонента I_k ; ее интегральная интенсивность $I_0^+ + I_k = I_0$, $I_k/I_0^+ = 2/7$. *в* — Большие плотности газа, учтены колебательные степени свободы $I_{MB}^+/I_0^+ = 7/4$. Во всех случаях ширины компонент меньше аппаратной ширины спектрального прибора [69]

то можно будет видеть, как гауссово распределение постепенно деформируется и при условии $\bar{l} \ll \Lambda$ превращается в четко выраженный триплет, в котором две КМБ и центральная — рэлеевская линия (см. ниже).

Первое экспериментальное исследование спектра молекулярного рассеяния света на тепловых флуктуациях в газообразных Ag, Xe, N₂, CO₂, CH₄ было сделано Грейтаком и Бенедиком [67], а затем разрабатывалось в ряде других работ экспериментальных и теоретических [68], в которых хорошо прослеживается динамика процесса изменения распределения интенсивности по частотам в зависимости от давления газа.

Особый интерес представляют теоретические исследования Андреевой и Малюгина [69], предсказывающих появление новой картины явления, когда ситуация такова, что все три компонента в спектре отчетливо видны ($\bar{l} \ll \Lambda$).

В этих условиях, при учете взаимодействия поступательных и вращательных степеней свободы и дисперсии кинетических коэффициентов, в спектре света молекулярного рассеяния появляется новый участок спектра в виде узкой полосы с максимумом на неизменной частоте в результате перераспределения интенсивности в спектре рис. 12,б. При дальнейшем повышении давления свет новой полосы переходит в КМБ (рис. 12,в). Таким путем завершается перераспределение света в спектре.

Судьба исследований спектра света, рассеянного в вязких жидкостях и стеклах, очень похожа на судьбу таких исследований в газах.

Похожа в том смысле, что сначала искали КМБ в вязких жидкостях и стеклах, но не могли их обнаружить, затем решили, что их и не должно быть, а уже затем обнаружили их и такие исследования продолжают и приносят интересные результаты.

В первых работах, где Гросс [73] обнаружил КМБ в монокристалле кварца, он пытался также найти КМБ в спектре света, рассеянного стеклом, и не обнаружил их.

Следующая (по времени) неудачная попытка обнаружить КМБ в стеклах была сделана Раммом [74]. Также неудачами окончились другие попытки обнаружить КМБ в спектре света, рассеянного стеклами и вязкими жидкостями [75–78]. Исследования были основательными и результаты казались достоверными настолько, что возникло желание дать этому объяснение и оно было сформулировано [78]. Коротко объяснение заключается в следующем: хорошо известно, что полуширина КМБ $\delta\omega$ определяется коэффициентом поглощения гиперзвука (формула (32)), а коэффициент поглощения пропорционален вязкости $\alpha \sim \eta$ (формула (33)). Далее делается утверждение, что для сильно вязких жидкостей и стекол вязкость огромна и достигает величины $\sim 10^{18}$ пуаз.

Вязкость, измеренная в статическом режиме, действительно так велика, и, по мнению [78], такая огромная вязкость делает КМБ настолько широкими, что они не могут наблюдаться как дискретные линии. Если бы вязкость $\sim 10^{18}$ пуаз определяла поглощение звука в стекле, то даже тонкий слой стекла не пропустил бы звуковые волны. Однако хорошо известно, что это не так и что через стекло хорошо проходит звук даже высокой частоты. Разумеется, все дело в том, что даже на низких звуковых частотах процесс релаксации делает поглощения звука несравненно меньшим, чем можно было ожидать, исходя из величины вязкости на нулевой частоте. Процесс релаксации также ведет к дисперсии скорости звука [11, 29].

В значительной мере незнание или непонимание роли релаксации приводили к тому, что долго не могли обнаружить КМБ в вязких жидкостях и стеклах. Все упомянутые выше экспериментальные поиски КМБ в вязких жидкостях и стеклах [73–78] были выполнены до того, как в лабораториях появились лазерные источники света и поэтому экспозиции длились многие часы, а в ряде случаев и многие десятки часов.

Долгое время оставалось неясным, почему, например, в глицерине при 50–60 °С КМБ видны отчетливо, а в том же глицерине в области температуры стеклования T_g найти КМБ не удавалось.

Если принять во внимание, что в результате процесса релаксации возникает дисперсия скорости звука, а при больших вязкостях и высоких частотах гиперзвука она может достигать 100 %, то величина скорости звука удвоится. А это означает, что адиабатическая сжимаемость β_s уменьшается вчетверо и во столько же раз уменьшается интегральная интенсивность КМБ (2). Следовательно, и экспозиция должна быть увеличена вчетверо. В таких условиях обнаружение КМБ требует экспозиции в многие сотни часов.

Когда это было понято, то Песин и автор этой статьи [79, 80] увеличили светосилу своей установки на порядок и нашли КМБ в ряде вязких сред. Следует отметить, что сначала Кришнан [81] в установке с резонансным фильтром из паров ртути на линии λ 2636 Å обнаружил КМБ в плавленом кварце при температуре 300 °С. В плавленом

кварце Стойчевым и др. [82] были также обнаружены КМБ, обусловленные продольным и поперечным гиперзвуком при использовании лампы, работающей на изотопе ртути Hg¹⁹⁸.

Более подробно эти вопросы рассмотрены в [11].

Во всех случаях, рассмотренных выше, предполагалось, что рассеивающая среда характеризуется равновесной, одинаковой во всех точках тела, температурой. Почти 60 лет тому назад Мандельштам [85] указал, что если существует градиент температуры, то интенсивность света, рассеянного в определенной точке тела, будет зависеть от того, какая температура в других точках рассеивающей среды. При этом распределение интенсивности рассеянного света будет более равномерным, чем распределение температуры. Мандельштам [85] указал, что предсказанное им явление может наблюдаться в твердом теле и жидкостях, а Андреева и Малюгин [69] указали, что это явление с интересными особенностями должно также наблюдаться и в газах при подходящих давлениях.

Количественно теория явления для твердого тела и жидкостей, предсказанного Мандельштамом [85], была развита Леонтовичем [86]. Физическую природу этого явления можно легко понять, если принять во внимание, что рассеяние света можно рассматривать, как дифракцию света на фурье-компоненте, например, адиабатической флуктуации или упругой тепловой волне с волновым вектором $\pm \mathbf{q}$. Максимум рассеянного (дифрагированного) света будет наблюдаться для возбуждающего света с длиной волны λ под углом θ , когда выполняется условие (16). Упругую волну с волновым вектором \mathbf{q} создают флуктуации в самых разнообразных точках тела. Поэтому, если тело нагрето неравномерно, то в точку наблюдения рассеянного света будут приходить упругие волны или фурье-компоненты с разными амплитудами. Поэтому, если волна с $-\mathbf{q}$ будет отличаться от волны с $+\mathbf{q}$ по амплитуде, то и КМБ стоксовы будут отличаться от антистоксовых по интенсивности.

Таким образом, при наличии стационарного градиента температуры рассеяние в определенной "точке" образца будет зависеть и от температуры в соседних областях. Эффект будет зависеть от формы и размера образца, на что Мандельштам указал еще в своей первой работе [85]. В этой же работе было указано, что распределение интенсивности рассеянного света не будет точно отражать распределение температуры тела, поскольку дебаевские волны, ответственные за рассеяние света, очень слабо затухают, а их энергия составляет очень малую долю энергии, приходящуюся на весь дебаевский спектр.

Первая попытка экспериментально изучить рассеяние света в неравномерно нагретом теле принадлежит Ландсбергу и Шубину [87], которые исследовали рассеяние света в неравномерно нагретом монокристалле кварца, освещенного белым светом. В пределах точности эксперимента $\sim 1\%$ Ландсберг и Шубин [87] не нашли отступления в распределении интенсивности от равномерно нагретого тела, что позволило им сделать вывод, что коэффициент затухания упругих волн, обуславливающих рассеяние света, $\alpha > 0,75 \text{ см}^{-1}$. С другой стороны, поскольку в кристалле кварца наблюдаются дискретные КМБ, можно положить, что $\alpha < 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Другую интересную возможность экспериментального исследования рассеянного света при наличии гра-

диента температуры в исследуемом образце указал Владимирский [88]. Возможность эта основана на том, что свет, рассеянный (дифрагированный) на тепловой волне, идущей по направлению градиента температуры и в противоположном направлении, будет иметь разную амплитуду, а следовательно, стоксова и антистоксова КМБ будут обладать различной интенсивностью.

Из теории Леонтовича [86] выражение для асимметрии интенсивности компонент Мандельштама–Бриллюэна может быть записано следующим образом:

$$\frac{I_s - I_{as}}{I} = \frac{\nabla T \cos \vartheta_B}{\alpha T}, \quad (42б)$$

где I_s и I_{as} — интенсивности стоксовой, антистоксовой КМБ, I — интенсивность рассеянного света в отсутствие градиента, T — температура в изучаемой точке среды, а ϑ_B — угол между направлениями градиента температуры и направлением распространения тепловой упругой волны.

Экспериментальная работа, поставленная для обнаружения асимметрии интенсивности КМБ света, рассеянного в иттрий-алюминиевом гранате ($\text{Y}_3\text{AlO}_{12}$) при наличии стационарного температурного градиента, была предпринята Чистым [89], который эту свою работу подробно описал.

Эффект асимметрии интенсивности КМБ и в этой работе не был обнаружен.

Из сказанного следует, что, начиная с 1934 г., внимание физиков-теоретиков и экспериментаторов неизменно к этому привлекалось, и теория этого явления была достаточно полной, чтобы из эксперимента можно было получить существенные характеристики рассеивающей среды, но поставленные опыты не давали ожидаемого результата. Вся эта интересная история вопроса была автором достаточно подробно рассказана (за исключением [89]) в книге, вышедшей в нашей стране в 1965 г., а в английском переводе — в США в 1968 г. По-видимому, совершенно независимо от описываемых работ Леонтовича [86] появилась группа теоретических исследований флуктуаций в неравновесной среде и в особенности рассеяния света на этих флуктуациях [90], причем выражение для асимметрии КМБ при наличии градиента температуры совпадает с тем, что следует из теории Леонтовича [11, 86] полувековой давности (формула (42а)).

Затем появились работы, авторы которых были осведомлены о ранних работах теоретических и экспериментальных [83, 91–93]. Этим, разумеется, не исчерпываются все теоретические исследования в этой области.

Качественное наблюдение асимметрии КМБ в жидкой воде при градиенте температуры $\nabla T = 100 \text{ К см}^{-1}$ было отмечено в [94].

Затем Кифт, Клоутер и Пенней [95] количественно определили эффект асимметрии КМБ при наличии градиента температуры в воде и плавленом кварце.

Асимметрия КМБ, предсказываемая теорией в [95], принята в следующем виде

$$\epsilon = \frac{v}{2GT} \frac{(\mathbf{q} \nabla T)}{q^2}, \quad (42в)$$

где

$$\epsilon = \frac{I_s - I_{as}}{I_s + I_{as}},$$

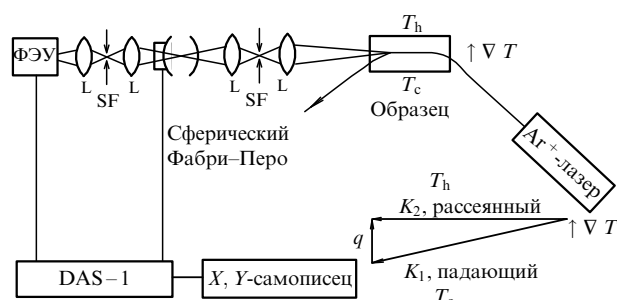


Рис. 13. Схема опыта по регистрации спектра Мандельштама-Бриллюэна в среде, в которой существует постоянный градиент температуры [95]

v — скорость звука, Γ и q определяются формулами (20) и (13).

Формула (426) переходит в (42в), если принять в расчет соотношение (20), (31)–(34).

На рис. 13 представлена схема установки, использованной в работе [95]. В этой установке рассеянный свет наблюдался под углом $\sim 1^\circ$ и анализировался конфокальным интерферометром Фабри-Перо. Градиент температуры менялся в пределах $0\text{--}45\text{ К см}^{-1}$, при температуре $288\text{--}307\text{ К}$. Зависимость асимметрии интенсивности КМБ от $q\nabla T/q^2$ представлена на рис. 14.

В дальнейших исследованиях на основании теории взаимодействующих мод диффузионного и вязкого движений рассчитана корреляционная функция $C(T, q)$, описывающая центральную, или рэлеевскую, линию при наличии стационарного градиента температуры ∇T .

Найденная корреляционная функция имеет следующий вид:

$$C(t, q) = C_B \left\{ 1 + C_0 \left[\left(1 + \frac{A\eta}{\rho} \right) \exp(-Dq^2 T) - \right. \right.$$

$$\left. - A \exp\left(-\frac{\eta}{\rho} q^2 T\right) \right] \right\},$$

где

$$A = B \frac{(\nabla T)^2}{q^4}, \quad B = \frac{C_P}{T[(\eta/\rho)^2 - D^2]},$$

C_B определяет фон, на котором наблюдается корреляционная функция, C_0 — корреляционная функция при $\nabla T = 0$ и T — средняя абсолютная температура.

Выполненные эксперименты показали, что приведенный теоретический вывод находится в согласии с результатами опыта в жидкости [96].

4. Спектральные исследования центральной, или рэлеевской, линии спектра рассеянного света

Выше были рассмотрены спектры света, рассеянного на адиабатических флуктуациях плотности или на флуктуациях давления.

Теперь рассмотрим изобарические флуктуации плотности или флуктуации энтропии ΔS , или температуры ΔT .

Явление это служило предметом разных теоретических исследований в разных средах [11, 83, 84, 96–98]. Здесь будет сказано о флуктуациях энтропии в жидкостях и растворах, но выводы, которые будут сделаны, вполне могут быть применены к любым средам в рамках гидродинамического приближения.

Как и в случае адиабатических флуктуаций плотности, спектральные особенности света, рассеянного вследствие флуктуаций энтропии, будут определяться законом модуляции рассеянного света меняющимися во времени флуктуациями энтропии, температуры или концентрации, если дело идет о растворе.

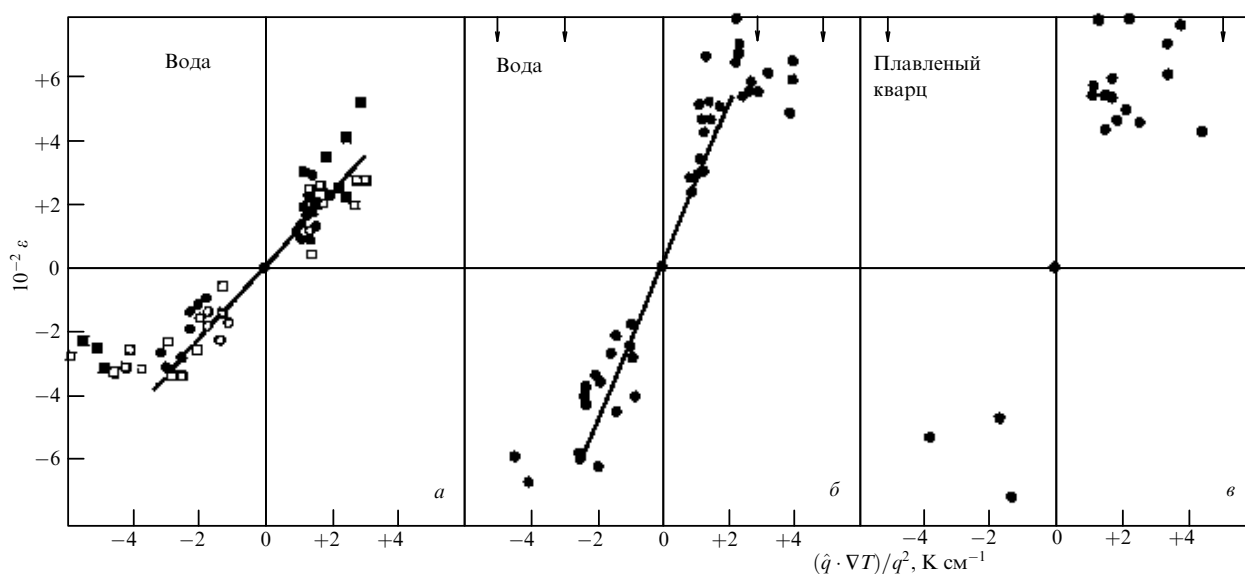


Рис. 14. Зависимость асимметрии интенсивности КМБ от $\nabla T/q^2$. а — Различные данные для воды; $\nabla T = 17\text{--}40\text{ К см}^{-1}$ и $T = 288\text{ К}$ (светлые кружки), 293 К (темные кружки), 298 К (светлые квадратики) и 303 К (темные квадратики); $\nabla T = 28,3\text{ К см}^{-1}$ и $T = 296\text{ К}$. б — "Лучшие" результаты для воды с $\nabla T = 45\text{ К см}^{-1}$ и $T = 307\text{ К}$. Внешние стрелки на верхней части рисунка соответствуют $q = 3000\text{ см}^{-1}$; внутренние стрелки 4000 см^{-1} . в — Данные для плавленного кварца $\nabla T = 80\text{ К см}^{-1}$ и $T = 315\text{ К}$. Стрелка сверху соответствует $q = 4000\text{ см}^{-1}$ [95]

Флуктуации энтропии или температуры будут возникать и рассасываться со скоростью, определяемой коэффициентом температуропроводности χ в индивидуальной среде или коэффициентом диффузии D , если речь идет о растворе. Характер изменения во времени среднего квадрата флуктуации энтропии (температуры) будет определяться известным уравнением Фурье или уравнением теплопроводности. Принимая, как и выше, что зависимость оптической неоднородности от времени $\sqrt{\langle \Delta n^2 \rangle}$, $\sqrt{\langle \Delta S^2 \rangle}$, $\sqrt{\langle \Delta T^2 \rangle}$ и $\sqrt{\langle \Delta C^2 \rangle}$, а $\sqrt{\langle \Delta n^2 \rangle}$ определяется $\Phi(t)$, можно написать уравнение Фурье в следующей форме [11]:

$$\dot{\Phi} - \chi \nabla^2 \Phi = 0. \quad (43)$$

Решение (43) следует искать в обычной форме

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp[i(mt - \mathbf{qr})].$$

Подставив это в (43), получим

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp(-\delta_s t) \exp(-i\mathbf{qr}), \quad (44)$$

где

$$\delta_s = q^2 \chi, \quad (45)$$

а

$$\chi = \frac{\kappa}{C_P \rho}. \quad (45')$$

Здесь κ — коэффициент теплопроводности, C_P — теплоемкость при постоянном давлении.

Из (44) следует, что возникшие флуктуации $\sqrt{\langle \Delta S^2 \rangle}$ и $\sqrt{\langle \Delta T^2 \rangle}$ рассасываются по экспоненте, а скорость, или время рассасывания $\tau_s = 1/\delta_s$, будет определяться константой χ и величиной волнового числа q . К примеру, полагая $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ см, $\chi = 10^{-3}$ см² с⁻¹, получим для $\theta = 90^\circ$, $\tau_s \sim 10^{-8}$ с. Поле рассеянного света, модулированное функцией (44), будет

$$E(t) = E_0 \Phi_0 \exp(-\delta_s t) \exp(i\omega t), \quad (46)$$

откуда зависимость интенсивности рассеянного света от времени будет

$$I(t) = I_0 \exp(-2\delta_s t). \quad (47)$$

Из (47) следует, что свет, рассеянный флуктуацией энтропии, будет затухать по экспоненциальному закону без осцилляций, которые наблюдались, когда речь шла об адиабатических флуктуациях (формула (17)).

Поскольку флуктуация концентрации $\sqrt{\langle \Delta C^2 \rangle}$ будет рассасываться по тому же закону, что и $\sqrt{\langle \Delta S^2 \rangle}$, то вид решения и дальнейшие формулы будут те же, что и для $\sqrt{\langle \Delta S^2 \rangle}$ заменой χ на коэффициент диффузии D и соответственно модулирующая рассеянный свет функция будет иметь вид

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp(-\delta_c t) \exp(-i\mathbf{qr}), \quad (48)$$

где

$$\delta_c = q^2 D. \quad (49)$$

Следует сказать, что Мандельштам [17] в одной из первых своих работ рассмотрел вопрос о флуктуации температуры и концентрации и получил формулу (47). Таким образом, в [17] был рассмотрен процесс, приводящий в спектре рассеянного света к появлению несме-

щенной линии. Распределение интенсивности в такой линии по частотам получим, разложив $E(t)$ в интеграл Фурье и затем вычислив интенсивность рассеянного света в функции частоты. Точно так же это делалось в предшествующем случае — формулы (25)–(30) — и получим окончательно

$$I_s(\omega) = \frac{(\delta_c/\pi) I_{is}}{\omega^2 + \delta_s^2}. \quad (50)$$

Здесь полная интенсивность центральной компоненты I_{is}

$$\int_{-\infty}^{\infty} I_s(\omega) d\omega = I_{is}, \quad (51)$$

где I_{is} определяется выражением (3).

Полуширина линии на полувысоте $I_s(\omega)/2$ будет равна

$$\delta_s = \delta\omega_s = q^2 \chi. \quad (52)$$

Здесь q определяется выражением (13).

Таким же путем может быть получена $I_c(\omega)$ для света, рассеянного вследствие флуктуаций концентрации, а именно,

$$I_c(\omega) = \frac{(\delta_c/\pi) I_c}{\omega^2 + \delta_c^2}, \quad (53)$$

где I_c определяется выражением (4), полуширина линии на половине высоты $I_c(\omega)/2$

$$\Gamma = \delta\omega_c = q^2 D. \quad (54)$$

Принимая для оценки времени установления спектра рассеянного света на флуктуациях концентрации $D = 10^{-5}$ см² с⁻¹ при тех же условиях, что и в предшествующем примере, получим $\tau_c \sim 10^{-6}$ с. Коэффициент взаимной диффузии D согласно Эйнштейну имеет простое определение:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (55)$$

где η — сдвиговая вязкость, а r — радиус, строго говоря, частицы макроскопических размеров.

Однако с легкой руки Эйнштейна эта формула также применяется и для молекул, но это не имеет физического обоснования и может быть оправдано практическим успехом применения (55) для молекулярных систем.

Полуширина центральной линии, или рэлеевской линии, для рассеяния в индивидуальной среде или растворе может быть выражена общей формулой следующего вида:

$$\delta\omega = \frac{L}{\chi^*}, \quad (56)$$

где L — кинетические коэффициенты Онзагера, а χ^* — обобщенная восприимчивость.

В критической области L практически не зависит от температуры, между тем как χ^* вследствие критической опалесценции [99–104] сильно возрастает и вследствие этого полуширина центральной линии стремится к нулю. Таким образом, уменьшение полуширины рэлеевской линии рассеянного света и рост ее интенсивности вызван

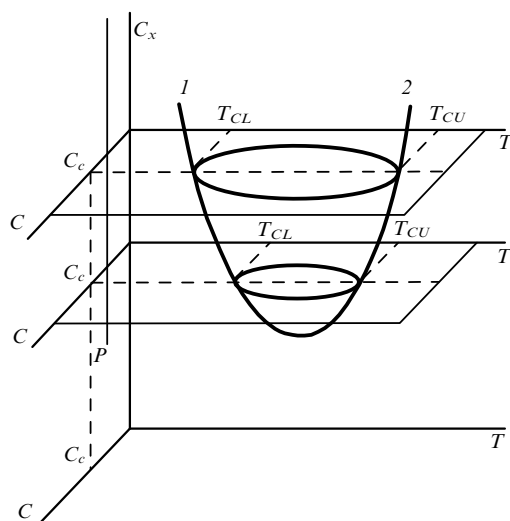


Рис. 15. Фазовая диаграмма с кратерообразной поверхностью расщепления. C_x — концентрация третьей компоненты. 1 — линия нижних критических точек, 2 — линия верхних критических точек. Минимум поверхности соответствует двойной критической точке (встреча линий 1 и 2) [111]

одной и той же причиной — ростом радиуса корреляции флуктуации концентрации в растворе или флуктуации плотности в индивидуальной жидкости при приближении к критической точке.

Формулы (5) и (7) для интенсивности рассеянного света не применимы к случаю, когда температура жидкости и раствора близка к температуре критической точки. Формулы (5) и (7) получены при условии, что флуктуации не зависят друг от друга. В области критической температуры такое предположение не справедливо. В критической области флуктуации влияют друг на друга на эффективных расстояниях r_c , которые называются радиусами корреляции. С учетом этого важного обстоятельства Орнштейн и Цернике [105] обобщили формулы (5) и (7), распространив их и на критическую область температур. В результате обобщения Орнштейна и Цернике формула для интенсивности рассеянного света I_{0Z} может быть представлена следующим образом:

$$I_{0Z} = I(1 + q^2 r_c^2)^{-1}, \quad (57)$$

где I описывается формулой (5) или (7). В предельном случае длинноволновых гармоник $q \rightarrow 0$ формула (57) переходит в первоначальные (5) и (7). Зависимость I_{0Z}^{-1} от q^2 выражается прямой линией, наклон которой позволяет определить r_c^2 . В этом методе для определения r_c требуется измерение зависимости относительной интенсивности от угла рассеяния или, что то же, от q . Такие работы выполнялись неоднократно (см., например, [11, 102, 107–109] и цитированные там работы).

Другой способ измерения радиуса корреляции флуктуации энтропии или температуры, или флуктуации концентрации — чисто спектральный. Он, в основных чертах, сводится к определению ширины рэлеевской линии спектра рассеянного света. Первое по времени измерение ширины рэлеевской линии в критической области принадлежит Альперту, Йеху и Липсворсу [110] и с тех пор выполнены обширные и разнообразные теоретические и экспериментальные исследования [11,

102–109]. Здесь будет кратко рассказано о некоторых результатах изучения критических растворов, обладающих двойной критической точкой. Такие системы сравнительно мало изучены, хотя и представляют большой интерес, имеющий значение для понимания физических особенностей фазовых переходов вообще [111].

Фазовые диаграммы некоторых бинарных растворов представляют собой в координатах температура T — концентрация C кратерообразную поверхность, внутри "кратера" компоненты раствора расслоены. Минимум соответствует двойной критической точке (рис. 15).

Растворов с верхней критической точкой много, для примера назовем нитробензол–гексан, анилин–циклогексан, нитроэтан–триметилпентан и многие другие. Фазовая диаграмма кратерообразной формы в экстремуме T_{CL} и C_L есть система с нижней критической точкой. В качестве примера можно назвать триэтиламин–вода, γ -кокодин–вода, лутидин–вода. Растворов с нижней критической точкой уже не так много. Наконец, известны некоторые системы, которые образуют в координатах T, C замкнутые области или петли, внутри которых компоненты бинарного раствора разделены и положение разделенных фаз устойчивое.

Такие фазовые диаграммы возникают только в том случае, если к бинарной системе добавить немного ($\sim 0,5$ – $1,0$ %) третьего компонента. Например, воды к раствору гваякол–глицерин, Na_2SO_4 к раствору β -пикалин–вода, соли ОН–пропанол–вода. Таких систем сравнительно мало и они меньше изучены. Чем больше воды добавляется к раствору гваякол–глицерин, тем больше "область", в которой гваякол и глицерин не образуют раствора, но представляют собой разделенные устойчивые фазы.

В таких системах одновременно существуют верхняя и нижняя критические точки (горизонтальные сечения кратера на рис. 15).

Поскольку характер фазовой диаграммы существенно зависит от количества добавленного третьего компонента, можно построить трехмерную фазовую диаграмму, что и сделано для раствора гваякол–глицерин и представлено на рис. 15. На этом рисунке по вертикальной оси отложено C_x — концентрация воды, по двум другим — температура и концентрация гваякола в глицерине.

В этом случае фазовая диаграмма представляет собой кратерообразную поверхность, а верхняя и нижняя критические точки превращаются в линии верхних и нижних критических точек. Место встречи линий критических точек в экстремуме образует двойную критическую точку.

Как уже было указано выше, полуширина центральной или рэлеевской линии спектра рассеянного света равна произведению квадрата волнового числа на коэффициент взаимной диффузии (см. (54)). Коэффициент диффузии, как следует из (55), сам является функцией температуры, сдвиговой вязкости и размера r , который в критической области должен сильно отличаться от размера молекулы и представлять собой радиус корреляции флуктуации концентрации.

В настоящее время существует обширная литература, в которой излагаются экспериментальные и теоретические вопросы изучения фазовых переходов и критических явлений в разных средах при различных условиях [32–36, 38, 97, 98, 100–102, 106, 107, 113, 112]. Много также

выполнено работ, направленных к созданию теории фазовых переходов и критических явлений в расслаивающихся растворах. Здесь прежде всего укажем на работы, усилиями которых была создана теория взаимодействующих мод [97, 98, 100, 101, 114–119]. Из этой теории, по-видимому, хорошо описывающей экспериментальные данные, следует, что полуширину центральной линии спектра, обусловленной флуктуациями концентрации, можно представить следующим образом:

$$\Gamma = \Gamma_B + \Gamma_c = D_B q^2 (1 + x^2) + D_c R q^2 K(x). \quad (58)$$

Здесь индексы В и с означают, что величина делится на фоновую (В) и критическую (с) части, q — волновое число рассеянного света, $x = q r_c$, где r_c — радиус корреляции флуктуации концентрации, постоянная $R = 1,027$ и $K(x)$ есть функция следующего вида [120, 121]:

$$K(x) = \frac{3}{4} x^{-2} [1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \arctan x]. \quad (59)$$

Для фоновой D_B и критической D_c теория дает [115, 116, 122]

$$D_c = \frac{kT}{6\pi\eta r_c}, \quad (60)$$

$$D_B = \frac{kT}{16\eta_B r_c} \frac{1}{q r_c}. \quad (61)$$

Здесь η — сдвиговая вязкость и ее фоновая часть η_B . q_c может быть получено из соотношения [122]

$$Q_0^{-1} = 2q_0^{-1} \exp\left(-\frac{4}{3}\right), \quad q_0^{-1} = q_c^{-1} + q_D^{-1}; \quad (62)$$

q_D , Q_0 — величины, имеющие размерность волнового числа, Q_0 может быть получено из температурной зависимости сдвиговой вязкости [122]

$$\frac{\eta}{\eta_B} = (Q_0 r_c)^{x_\eta}. \quad (63)$$

Здесь x_η — критический индекс вязкости, q_D — число, которое должно быть конечным, а по величине таким, чтобы теория, которая основывается на предположении о сплошной среде, могла быть применимой. Таким образом, из формул (58)–(63) теории следует, что путем измерения всех входящих в эти формулы величин (кроме r_c) можно найти величину r_c и ее температурную зависимость, что и было сделано в [123] для раствора гваякол–глицерин. Исходя из формы записи r_c , через безразмерную температуру [124] можно воспользоваться следующим выражением:

$$r_c = r_0 (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^v, \quad (64)$$

где

$$\varepsilon_1 = \frac{T_c^L - T}{T_c^L}, \quad \varepsilon_2 = \frac{T_c^U - T}{T_c^U}.$$

Здесь T_c^L и T_c^U — нижняя и верхняя критические температуры смеси гваякол–глицерин, r_0 — постоянная и v — критический индекс.

В результате этого исследования выяснено, что если $\Delta \cdot T = T_c^U - T_c^L > 1,5^\circ\text{C}$, то критический индекс оказы-

вается равным $0,631 \pm 0,094$, что согласуется [128] с нашими прежними измерениями [125, 126] и укладывается в рамки флуктуационной теории, но когда область расслаивания $\Delta T < 1,5^\circ\text{C}$, то v уменьшается, стремясь к значению, предсказываемому теорией Ландау $v = 0,5$. Этот последний результат представляется нам несколько неожиданным.

В непосредственной близости к двойной критической точке критический индекс из измерений [123] равен $v = 1,02 \pm 0,01$, хотя следовало ожидать $v = 1,26$, подробнее см. [123].

Обширное теоретическое исследование некоторых систем, обладающих двойной критической точкой, было выполнено в [127]. В этой чисто теоретической работе описаны фазовые диаграммы, дано физическое объяснение существования верхней и нижней критических точек, причем для объяснения последней привлекаются силы водородной связи.

Представляется, однако, что физическое объяснение природы нижней критической точки требует новых исследований и убедительных аргументов с целью правильного понимания природы явления.

В растворе гваякол–глицерин можно чисто экспериментально наблюдать несколько удивительных явлений. Так, если раствор гваякол–глицерин тщательно очистить от примеси воды, то такой раствор в координатах температуры T и концентрации C гомогенен при любых T и C . И только добавление около 0,5 % воды делает раствор расслаивающимся в определенной области, причем, чем больше воды, тем больше область, но достаточно в такой раствор добавить, например, этиловый спирт, в количествах, меньших, чем добавка воды, как область расслаивания исчезает (схлопывается), раствор снова становится гомогенным.

В теоретическом исследовании [127] утверждалось, что природа нижней критической точки существенно зависит от поведения сил водородной связи в окрестностях этой точки.

Наше качественное экспериментальное исследование показало [128], что, действительно, силы водородной связи в области верхней и нижней критических точек ведут себя различно. Это можно было бы толковать в пользу гипотезы [127]. Однако недавно возникли новые существенные обстоятельства, заключающиеся в следующем.

Если в первоначально "сухой" гомогенный раствор добавить небольшое количество бензола или CCl_4 , которые не имеют водородных связей, то в растворе возникает область расслаивания. Вместе с тем возникает вопрос, существенны ли здесь силы водородной связи или здесь дело в чем-то другом?

Этиловый спирт, который не вызывает области расслаивания и даже убирает ее, когда она есть и вызвана примесью воды, растворяется хорошо в обеих компонентах раствора, между тем как вода растворяется только в одной компоненте — глицерине, а бензол и CCl_4 также растворяются в одной компоненте — гваяколе.

Всю эту картину явления нужно детальнее изучить экспериментально. Раствор с двойной критической точкой и в частности гваякол–глицерин представляет собой своеобразный объект, весьма чувствительный к межмолекулярным взаимодействиям и поэтому легче других объектов может быть экспериментально изучен. Если не касаться случаев, мало изученных экспериментально,

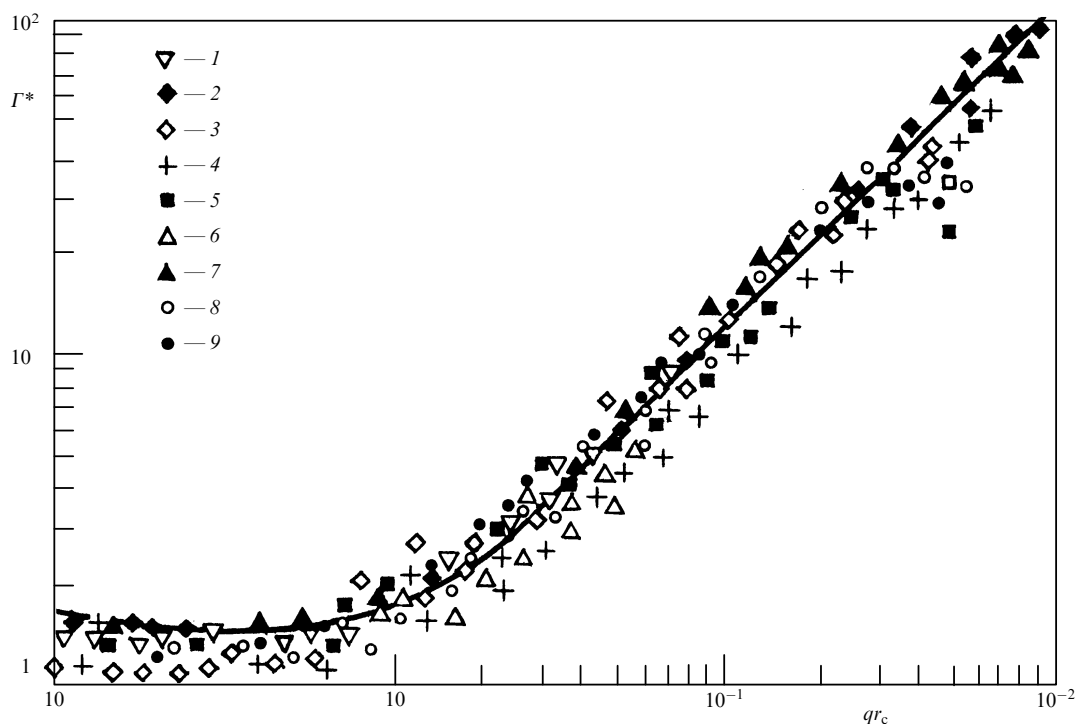


Рис. 16. Зависимость приведенной полуширины рэлеевской линии Γ^* от qr_c для различных систем. 1 — нитроэтан-3-метилпентан, 2 — изомасляная кислота-вода, 3 — анилин-циклогексан, 4 — 2,6-лутидин-вода, 5 — SF_6 (ρ_c), 6 — CO_2 (кривая сосуществования), 7 — CO_2 (ρ_2), 8 — Xe, кривая сосуществования, 9 — Xe (ρ_c) (см. [71])

то теория взаимодействующих мод хорошо описывает разнообразные, уже накопленные, экспериментальные данные.

Для сопоставления формул теории с данными опыта образуют из формулы (58) безразмерную величину (ширину)

$$\Gamma_c^* = \frac{6\pi\eta}{kT} \frac{\Gamma_c}{q^3}$$

и откладывают эту величину в функции qr_c и на получившуюся таким образом сплошную кривую наносят экспериментальные данные [129].

Насколько хорошо теория передает результаты опыта, можно видеть на рис. 16.

5. Спектр деполаризованного рассеянного света

Поляризационный анализ показал, что рассеянный свет состоит из линейно поляризованного света, рассеянного на оптически изотропных неоднородностях, обусловленных такими флуктуациями, как флуктуации плотности и энтропии, и деполаризованного света, рассеянного на анизотропных неоднородностях, обусловленных флуктуациями анизотропии.

Деполаризация рассеянного света была установлена давно. По-видимому, первые результаты были получены еще Тиндалем (1869 г.) при исследовании поляризации света, рассеянного мелкими твердыми частицами. Затем при исследовании света, рассеянного атмосферой Земли, и, наконец, гораздо позже, при исследовании света, рассеянного в газах, жидкостях и твердых телах.

5.1. Оценка интегральной интенсивности света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии

Интегральная интенсивность света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии в жидкостях, нередко заметно превосходит интенсивность света, рассеянного вследствие изотропных флуктуаций [11].

Пусть параллельный пучок естественного света распространяется вдоль оси x , а в начале координат помещена изотропная оптическая неоднородность (флуктуация). Тогда возбуждающий свет в неоднородности наводит момент P , причем поле рассеянного света будет определяться $E' \sim \Delta\epsilon \vec{P}$, где $\Delta\epsilon$ есть скаляр, и поэтому электрический вектор световой волны E' будет параллелен P или, другими словами, в рассеянном свете будет присутствовать только линейно поляризованный свет независимо от того, будет ли возбуждающий свет естественным ($E_z = E_y$) или линейно поляризованным (E_z). Здесь и далее рассеянный свет наблюдается вдоль оси y под углом 90° к направлению возбуждающего света. В такой геометрии опыта при освещении неоднородности линейно поляризованным светом с $E = E_y$ рассеянного света в направлении оси y наблюдаться не будет.

Если в начале координат поместить анизотропную неоднородность, тогда индуцированный момент P не совпадает с направлением E_z и $E'_i \sim \Delta\epsilon_{ik} E_i$, где $\Delta\epsilon_{ik}$ — тензор, и поэтому в рассеянном свете появляются составляющие E'_z и E'_x , что и приводит к деполаризации рассеянного света.

Мерой деполаризации является коэффициент деполаризации, определяемый как отношение

$$\frac{|E'_x|^2}{|E'_z|^2} = \frac{I_x}{I_z}.$$

Вместо индексов x и z принято чаще использовать индексы H — положение вектора электрического поля горизонтально (в плоскости рассеяния) и V — положение вектора электрического поля вертикально (перпендикулярно плоскости рассеяния), причем первый индекс относится к направлению E в возбуждающем свете, а второй индекс — к положению E в рассеянном свете.

Если интенсивность поляризованного рассеянного света обозначить через $I = I_{VV}$, а интенсивность деполяризованного рассеяния — через $i = i_{VV} + i_{VH}$, то коэффициент деполяризации общего потока рассеянного света, при $\theta = 90^\circ$ равного

$$J = I_{VV} + i_{VV} + i_{VH}, \quad (65)$$

будет определяться формулой

$$\Delta_u = \frac{i_{VH}}{I_{VV} + i_{VV}}, \quad (66)$$

а коэффициент деполяризации света, рассеянного на флуктуациях анизотропии,

$$\rho = \frac{i_{VH}}{i_{VV}}. \quad (67)$$

Исключив из (65) i_{VV} и i_{VH} , с помощью (66) и (67) найдем, что

$$J = I_{VV} \frac{\rho(1 + \Delta)}{\rho - \Delta}. \quad (68)$$

Согласно теории в полном согласии с опытом (см. [11] и цитированную там литературу) при возбуждении рассеяния естественным светом $\rho = 6/7$, а при возбуждении линейно деполяризованным $\rho = 3/4$.

Выражение в виде дроби в формуле (68) называют фактором Кабанна, который впервые сделал учет интегральной интенсивности света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии.

Для $\rho = 6/7$ этот фактор

$$f(\Delta) = \frac{6 + 7\Delta}{6 - 7\Delta},$$

а для $\rho = 3/4$ фактор

$$f(\Delta) = \frac{3 + 3\Delta}{3 - 4\Delta}.$$

Таким образом, чтобы найти полную интенсивность молекулярного рассеяния света при угле рассеяния $\theta = 90^\circ$, формулы (2)–(5) и (7) следует умножить на $f(\Delta)$.

Из написанных выше соотношений легко получить отношение интегральных интенсивностей света, рассеянного на флуктуациях анизотропии i , к интенсивности света, рассеянного на флуктуации плотности I

$$B = \frac{i}{I} = \frac{\Delta(1 + \rho)}{\rho - \Delta}. \quad (69)$$

Если рассеянный свет возбуждается естественным светом, то и $\Delta = \Delta_u$ измерена при том же возбуждающем свете и $\rho = 6/7$, а если рассеянный свет возбуждается линейно поляризованным светом с вектором E , перпендикулярным плоскости рассеяния, тогда $\Delta = \Delta_v$ и

$\rho = 3/4$. Связь между Δ_u и Δ_v следующая:

$$\Delta_u = \frac{2\Delta_v}{1 + \Delta_v}, \quad \Delta_v = \frac{\Delta_u}{2 - \Delta_u}. \quad (70a)$$

При возбуждении рассеянного света естественным светом, как показали измерения, B равно 1,92 для бензола, 5,15 для сероуглерода, 13 для салолла и бензофенона или, другими словами, интенсивность света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии в этих веществах в два, пять и даже более чем на порядок, превосходит интенсивность света, рассеянного вследствие флуктуаций плотности. В таких веществах, как ацетон $B = 0,56$, в этиловом эфире 0,20 и в четыреххлористом углероде 0,12 и, следовательно, для этих веществ интенсивность света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии, гораздо меньше интенсивности света, рассеянного вследствие флуктуаций плотности. Формула (69) дает возможность сделать соответствующую оценку B для любого вещества.

5.2. Спектр деполяризованного света, рассеянного в жидкостях

Деполяризованный свет, рассеянный вследствие флуктуаций анизотропии, в спектре рассеянного света был обнаружен в виде довольно широкой полосы с максимумом, совпадающим с положением частоты возбуждающего света и спадающей в обе стороны, простираясь на 100–150 см^{-1} и даже дальше и обычно называемой крылом линии Рэлея.

Явление было обнаружено одновременно французскими и индусскими физиками в 1928 г. Попытки объяснения физической природы деполяризованного света в спектре принадлежат французским, индусским и отечественным физикам, но вплоть до 1934 г. эти объяснения были неправильными и не будут здесь обсуждаться (см. [11] и цитированную там литературу).

Правильное указание на природу крыла линии Рэлея можно усмотреть в работе Ландау и Плачека [130], посвященной совсем другому вопросу. В [130], имея в виду крыло линии Рэлея, сказано только одна фраза: "В случае жидкостей для структуры этой части определенную роль играет дебаевское время релаксации".

Это первое указание на релаксационную природу крыла линии Рэлея сыграло свою роль и было существенным.

Первая количественная релаксационная теория спектра света, рассеянного в вязкой жидкости, основанная на максвелловской схеме вязкости, принадлежит Леонтовичу [131].

В этой упрощенной, но довольно сложной теории, получены формулы, описывающие распределение интенсивности в компонентах Мандельштама–Бриллюэна, обусловленных продольными и поперечными тепловыми волнами, а также распределение интенсивности в крыле линии Рэлея. В работе [131] также вычислена величина деполяризации рассеянного света в зависимости от частоты.

Одно из упрощений теории состоит в том, что в ней предполагается наличие только одного времени релаксации анизотропии τ . Есть и другие упрощения в теории Леонтовича, которых мы касаться здесь не станем, поскольку в дальнейшем будем пользоваться результатами более общих теорий, но здесь отметим, что достоинством теории Леонтовича является ее физическая ясность

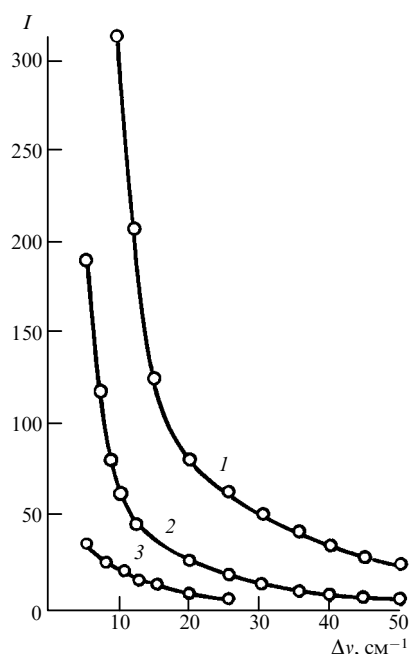


Рис. 17. Распределение интенсивности в дальней области частот крыла линии Рэля в салоле при различных температурах. 1 — 120 °C, 2 — 20 °C, 3 — 0 °C [63]

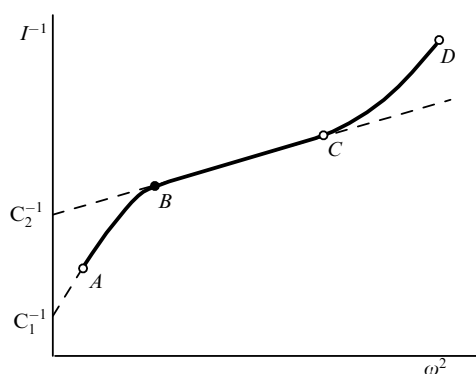


Рис. 18. Схема зависимости $I^{-1}(\omega)$ от ω^2 в крыле линии Рэля в типичных случаях. Объяснение см. в тексте

в описании природы явления и установление его связи с другими физическими явлениями.

Формулы теории Леонтовича, касающиеся распределения интенсивности в крыле линии Рэля при возбуждении рассеяния естественным светом, следующие:

$$I_V(\omega) = \frac{7A^2kT}{12\mu} \frac{2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (70б)$$

$$I_H(\omega) = \frac{A^2kT}{2\mu} \frac{2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (70в)$$

где $I_V(\omega)$ и $I_H(\omega)$ — интенсивность рассеянного света в зависимости от частоты, отсчитываемой от частоты возбуждающего света вертикальной и горизонтальной поляризации соответственно, A — величина, связанная с постоянной Максвелла M соотношением $M = A\tau$, а μ — модуль сдвига. Из формул (70б, в) следует, что коэффициент деполаризации $\rho = I_H/I_V = 6/7$ в согласии со сказанным выше.

На рис. 17 приведено распределение интенсивности в далекой части крыла линии Рэля (КЛР) в салоле для трех разных температур [63].

Формулы теории (70) дают путь к рациональному сопоставлению теории с опытом. Один из таких способов сопоставления, использованный в [132], состоит в следующем.

По оси ординат откладывается величина, обратная интенсивности $I(\omega)^{-1}$, а по оси абсцисс ω^2 (формулы (70а–в)). Тогда уравнение прямой может быть записано в следующем виде:

$$I(\omega)^{-1} = c^{-1} + \frac{\omega^2\tau^2}{c}.$$

Из графика легко найти, что

$$\tau = \sqrt{\frac{d(I^{-1}(\omega))}{d\omega^2}}. \quad (71)$$

Таким образом, можно легко определить время релаксации флуктуаций анизотропии, если упрощенная теория не противоречит результатам опыта. На рис. 18 приведен схематический график того, что получается, как правило, в опыте для различных жидкостей для крыла линии Рэля в широком интервале частот.

На типичном графике сразу можно видеть, что существует два участка с линейной зависимостью: это участки AB и BC . Из этого экспериментального результата следует, что крыло линии Рэля характеризуется по крайней мере двумя временами релаксации анизотропии τ_1 (участок AB) и τ_2 (участок BC), причем $\tau_1 > \tau_2$. Участок CD не может быть описан прямой линией и о природе этого участка есть самые различные точки зрения.

Фишер [133] полагает, как и многие другие, что эта далекая часть крыла линии Рэля описывается экспоненциальной зависимостью интенсивности от частоты, между тем как Старунов [134] и другие полагают возможным описать участок CD степенной функцией. Вопрос этот нельзя считать окончательно решенным, поскольку нет надежного экспериментального исследования этого участка спектра. В области CD интенсивность очень слаба и поэтому в пределах значительных ошибок измерения обе точки зрения могут получить "подтверждение".

В участках AB и BC указанным способом времена релаксации анизотропии могут быть определены вполне уверенно, что автором этой статьи было сделано [132].

Здесь следует еще раз подчеркнуть, что времена релаксации анизотропии определяются по спектру в предположении, что единственный физический процесс, формирующий крыло линии Рэля, это релаксация анизотропии. Вообще говоря, могут быть и другие процессы, которые могут дать свой вклад в спектр деполаризованного света, рассеянного в жидкостях.

Определение времени релаксации анизотропии по ширине спектральной полосы — это косвенный метод, и пока не было прямых измерений, до тех пор можно было подвергать сомнению величины τ_1 и τ_2 , полученные по спектру света деполаризованного рассеяния. И таких сомнений или даже просто отрицания полученных результатов было не мало, но нет надобности здесь их обсуждать, поскольку появившиеся четверть века тому назад прямые способы определения τ , удивительно точно совпали с величинами, найденными по спектру деполаризованного света.

ризованного света, рассеянного в жидкостях. Оптические методы прямого измерения времени релаксации анизотропии начинаются с работ Дюге и Хансена [135] и теперь приобрели огромный размах. Давно написаны обзоры этих работ [136] и книги на эту тему (см., например, [137]). Оптические методы непосредственного измерения времени релаксации анизотропии в большинстве случаев основываются на явлении, которое обычно называется "Оптическим эффектом Керра", наблюдавшееся впервые Майером и Жиром [138], а также Мейкером, Терхьюном и Саводжем [139] и состоящее в том, что короткий импульс интенсивного света вызывает в жидкости, состоящей из анизотропных молекул, двойное лучепреломление аналогичное тому, как это происходит в постоянном электрическом поле (эффект Керра). Таким образом, это явление позволяет создать оптический "затвор", действующий, пока длится импульс интенсивного света.

Применение импульсов интенсивного света пикосекундной длительности дало возможность непосредственного измерения времени релаксации анизотропии, которое выше названо τ_1 и из спектра оно определяется по участку AB (см. рис. 18). Сравнительно недавнее применение фемтосекундных импульсов света позволило измерить τ_2 , но пока только всего в нескольких жидкостях, приведенных в таблице. Данные таблицы составлены по результатам обзоров и оригинальных работ [137–142], причем можно отметить хорошее согласие прямых и косвенных измерений τ_1 и хорошее согласие для τ_2 в сероуглероде, изученном в нескольких работах, и сильное расхождение прямых и косвенных измерений τ_2 для нитробензола по данным работ [136, 137], [134] и работы, выполненной с фемтосекундными импульсами [142]. Дальнейшие работы, нужно надеяться, покажут, имеется ли здесь физический вопрос, или различие относится за счет несовершенства измерений.

Прямые и косвенные изменения времен релаксации анизотропии τ_1 и τ_2 при комнатной температуре

Жидкости	Измерено по спектру		Прямое измерение	
	$\tau_1 \cdot 10^{12}$, с	$\tau_2 \cdot 10^{12}$, с	$\tau_1 \cdot 10^{12}$, с	$\tau_2 \cdot 10^{12}$, с
Сероуглерод	2,4	0,21	2 + 0,5	0,24
Нитробензол	44,6–39	3,6; 1	47,4	31,8 ± 2,0
Толуол	4,1	0,17	5 ± 1	—
Бензол	3,3	0,24	4 ± 0,5	—
Хлорбензол				6,3 ± 0,3

Хорошее согласие между прямыми и косвенными определениями τ_1 делает эффективным использование спектра деполаризованного света, рассеянного в разных средах, для изучения релаксационных процессов и измерения τ_1 . Развитие методов с использованием фемтосекундных импульсов, по-видимому, позволит сделать такой же вывод относительно τ_2 .

Быстропротекающие процессы могут изучаться с применением оптических "затворов" вплоть до времен τ_1 , определяющих инерцию этого последнего.

Обычные органические жидкости могут использоваться в области времен, в которых лежат значения τ_1 и τ_2 . Лучшей жидкостью для малых времен нужно считать сероуглерод, для которого допустимый интервал времен лежит в пределах от $2,4 \cdot 10^{-12}$ до $2 \cdot 10^{-13}$ с. В какой мере будет следовать отклик на фемтосекундный импульс в

области CD (см. рис. 18) пока не выяснено, как не выяснена и физическая природа этого участка спектра. Задача работать с большими временами, чем 10^{-12} с, представляется сравнительно простой, а именно, следует выбирать такие жидкости, как нитробензол ($\tau_1 \cong 5 \cdot 10^{-11}$ с), или еще более вязкие среды, где τ_2 может быть $\sim 10^{-6} - 10^{-5}$ с.

Выбор материала оптического "затвора" для времен, меньших 10^{-13} , более сложен, но и он, по-видимому, может быть сделан. В этом последнем случае нужны электронные времена релаксации "затвора" $\sim 10^{-15}$ с, а таким временам будут удовлетворять стекла и некоторые другие материалы, в которых эффект Керра (Фойгта) определяется электронной поляризацией, а не ориентационным эффектом.

Возникает естественный и существенный вопрос о микроскопической природе разных участков крыла линии Рэлея, схематически представленных на рис. 18.

Поскольку вся область описываемых исследований спектра деполаризованного света, рассеянного в разных средах, энергично изучается, будут также новые вклады в понимание природы крыла, а пока наиболее адекватным и физически ясным представляется объяснение, содержащееся в работах Старунова [134], и кратко оно заключается в следующем.

Любая анизотропная молекула жидкости находится в потенциальной яме, созданной окружением соседних молекул. Рассматриваемая молекула в потенциальной яме под действием теплового движения совершает по крайней мере два типа движений — движения, обуславливаемые поворотной диффузией с перескоком в другую потенциальную яму. Такие движения анизотропных молекул сравнительно медленные, они модулируют рассеянный свет, который дает вклад в участок AB (см. рис. 18). τ_1 определяет время поворотной диффузии.

В промежутке между двумя диффузионными поворотами молекула в потенциальной яме под действием теплового движения совершает либрации (дрожание в потенциальной яме), что ведет к "быстрой" модуляции рассеянного света и дает свой вклад в область спектра BC (см. рис. 18) и поэтому τ_2 — характеристика ("период") либрационного движения.

В жидкостях рассеяние происходит не на отдельных молекулах, а на флуктуации анизотропии, поэтому здесь для τ_1 и τ_2 речь может идти как об эффективных величинах описываемых процессов.

5.3. Дальнейшее исследование спектра света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии. Обнаружение дублетной структуры спектра

Экспериментальное изучение распределения интенсивности по частотам в спектре света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии, с применением спектральных аппаратов с малым разрешением и источником возбуждения с широкими спектральными линиями позволили дать представление об общей картине явления. Однако спектральные детали от такого исследования были скрыты.

Изучение крыла линии Рэлея (КЛР) в таких жидкостях, как бензол, толуол и многие другие, характеризующиеся малыми временами релаксации τ_1 и τ_2 и, соответственно, широкими спектральными областями на таких приборах, как интерферометр Фабри–Перо, не имеет смысла.

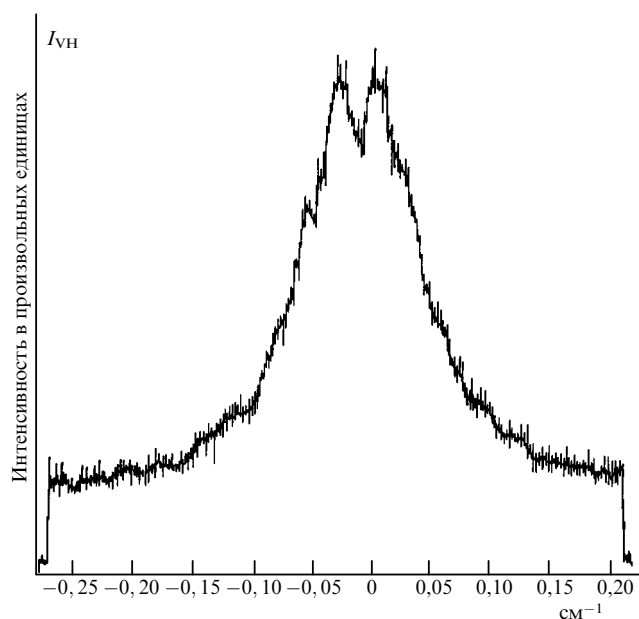


Рис. 19. Тонкая структура (дублет) крыла линии Рэлея. ТСК в салоле при температуре 76,7 °C [148]

Для жидкостей, где участок AB (см. рис. 18) узкий, применение спектрального прибора Фабри–Перо имеет смысл для определения τ_1 и его зависимости от вязкости (температуры).

Для такого исследования автор [63, 137a] применил интерферометр Фабри–Перо с такой областью дисперсии ($\Delta\nu \sim 1 \text{ см}^{-1}$), чтобы можно было отчетливо наблюдать компоненты Манделштама–Бриллюэна. Возбуждение рассеянного света осуществлялось широкой линией 4358 Å спектра ртути, излучаемой газовым разрядом, а для регистрации спектра применялась фотографическая пластина. Фотоэлектрическим методом регистрации тогда наша лаборатория не располагала.

Рассеянный свет наблюдался под углом 90° к направлению возбуждающего света, проходил через призму Волластона, разделялся на два пучка с взаимно перпендикулярной поляризацией — перпендикулярно плоскости рассеяния I_V и параллельно плоскости рассеяния I_H . Далее свет проходил через пластинку $\lambda/4$, чтобы линейную поляризацию превратить в круговую и сделать одинаковыми условия распространения обоих пучков через монохроматор, выделяющий 4358 Å, интерферометр Фабри–Перо и объективы. На фотопластинке получались спектры рассеянного света в двух названных выше поляризациях. При этом в одной половине снимка фиксировались разные порядки интерференции для света, где присутствовали компоненты МБ, центральная компонента и наложенная на нее узкая (AB на рис. 18) часть крыла, а в другой части снимка присутствовал только свет спектра I_H , где можно было видеть только узкий участок крыла линии Рэлея. Широкая часть крыла, существенно превосходящая область дисперсии $\Delta\nu$, участок BC и остальная часть крыла перекладывалась в разных порядках и присутствовала в виде фона [10, 11, 137a]. В бензоле, толуоле и др. в I_H наблюдается сплошной фон, а в I_V на сплошном фоне наблюдается КМБ. Совершенно другая картина наблюдается в спектре света, рассеянного в хинолине, салоле, бензофеноне и др. [10, 11, 137a]. В этих последних жидкостях в

спектре I_H на слабом фоне наблюдается весьма интенсивная линия по ширине порядка ширины возбуждающей, а в I_V также наблюдается интенсивная линия, лежащая внутри дублета Манделштама–Бриллюэна. Интенсивная линия есть узкий участок AB (см. рис. 18) крыла линии Рэлея.

Время релаксации анизотропии для таких жидкостей, найденное по участку AB (см. рис. 18), может быть на один или даже два порядка больше, чем τ_2 , найденное по участку BC .

По первоначальной релаксационной теории спектра света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии, развитой Леонтовичем [131], время релаксации анизотропии пропорционально сдвиговой вязкости и обратно пропорционально абсолютной температуре T :

$$\tau = V \frac{\eta}{kT}, \quad (72)$$

где V — постоянная (в схеме Леонтовича — объем молекулы), а k — постоянная Больцмана.

Первые экспериментальные определения τ и его температурной зависимости показали, что есть качественное согласие с (72), но для случая салола, например, количественного согласия нет. Если в температурном интервале от 20 до 170 °C сдвиговая вязкость меняется в 80 раз, а τ , рассчитанное из (72), меняется в 120 раз, то, как дает опыт, в этом температурном интервале τ меняется всего в ~ 4 раза.

Для расчета τ из формулы (72) вряд ли справедливо подставлять значения сдвиговой вязкости η , измеренной в статическом опыте, как это делается, поскольку формирование крыла линии Рэлея связано с высокими частотами, на которых вследствие процесса релаксации сдвиговая вязкость может быть сильно изменена.

Дальнейшее экспериментальное исследование крыла линии Рэлея было затруднено вследствие большой ширины возбуждающей линии ртутного спектра в лампах высокого давления. Ширина возбуждающей линии превосходила истинную ширину излучаемой линии.

Исследование крыла линии Рэлея продолжалось. Обзоры полученных результатов можно найти в [11] и книге Вукса [144], но новые результаты были получены только с применением адекватных источников света — это была ртутная лампа, работающая на изотопе H^{198} [82]. В нашей лаборатории была изготовлена лампа, работавшая на парах кадмия и излучавшая интенсивную и узкую линию 4358 Å, с которой предполагалось провести опыты по более детальному исследованию спектра света молекулярного рассеяния вообще [145].

Плану этому не суждено было осуществиться. На смену традиционным источникам света пришли лазерные источники света, обладающие интенсивной линией излучения и с такой степенью монохроматичности, о которой прежде экспериментаторы не могли даже мечтать. Ситуация с наблюдением узкого участка крыла линии Рэлея также существенно изменилась.

Первые наши экспериментальные исследования на интерференционной установке с лазером в качестве источника света [22], уже принесшей новые результаты при измерении ширины КМБ, позволили найти в жидком нитробензоле весьма узкий участок крыла линии Рэлея [146].

Более детальное экспериментальное изучение этого участка крыла в нитробензоле и хинолине позволило

наблюдать новое явление в спектре деполаризованного света, рассеянного в этих жидкостях. В нашей первой публикации [147] в самом начале статьи сказано: "В спектре теплового деполаризованного рассеяния света (крыло линии Рэлея) нами найдено новое явление, которое состоит в том, что x -компонента ($I_{VH}(\omega)$) этого спектра расщеплена на две компоненты. Расстояние между компонентами этого дублета заметно меньше расстояния между компонентами Мандельштама–Бриллюэна".

Наши первые объяснения нового явления сводились к тому, что свет, рассеянный на флуктуациях анизотропии, вызванных сдвиговыми деформациями, оказывается промодулированным фурье-компонентой сдвиговой деформации, или иначе говоря, сильно затухающими поперечными звуковыми волнами.

В наших первых опытах детектором была фотографическая пластина. В последующем установка была снабжена электронными средствами регистрации спектра. На рис. 19 представлена запись тонкой структуры крыла линии Рэлея в салоле [148], а на рис. 20 представлены записи спектра молекулярного рассеяния в жидком анилине в разных поляризациях рассеянного света, на которых можно наблюдать все, до сих пор найденные особенности [143, 149, 150]. I_{VV} представляют компоненты Мандельштама–Бриллюэна, I_{VH} — тонкая структура КЛР и, наконец, I_{HH} указывает на наличие некоторой особенности на частоте КМБ, связанной с взаимодействием мод продольного звука с ориентационным движением в жидкостях [151].

Наблюдавшееся явление дублетной структуры крыла было неожиданным и даже вызвало недоумение, прежде всего потому, что наличие структуры (двух широких линий) в крыле линии Рэлея должно было означать, что рассеянный свет модулируется процессом, развитие которого во времени характеризуется немонотонной функцией. Таким процессом могло быть распространение сильно затухающего поперечного звука, как сказано выше. Но если учесть, что дублетная структура спектра КЛР наблюдается в жидкостях с вязкостью 2–4 Пуаз, то становится ясно, что предположение о распространении поперечного звука противоречит классической гидродинамике, согласно которой затухание α поперечного звука в такой среде на длине волны λ равно 2π и, следовательно, звук распространяться не может. В такой среде согласно гидродинамике может существовать только ньютоновская "вязкая волна" или, другими словами, экспоненциально затухающий звук, в котором показатель экспоненты $\alpha\lambda$ равен 2π [14, 152–154]. Такая модулирующая функция не может дать в спектре дублетную структуру, а может привести лишь к изменению ширины спектральной полосы или линии.

Назвать такое движение волной (вязкой волной) можно чисто условно, поскольку согласно гидродинамике, амплитуда такой "волны" на длине волны уменьшается в 535 раз и поэтому говорить здесь о волнообразном движении нельзя.

Однако наши продолжавшиеся опыты с полной определенностью указывали на существование дублета, как, несомненно, существенно нового необычного явления.

Несколько больше года спустя после нашей первой публикации об обнаружении нового явления [147] появилась работа Стигмена и Стоичева [151], в которой

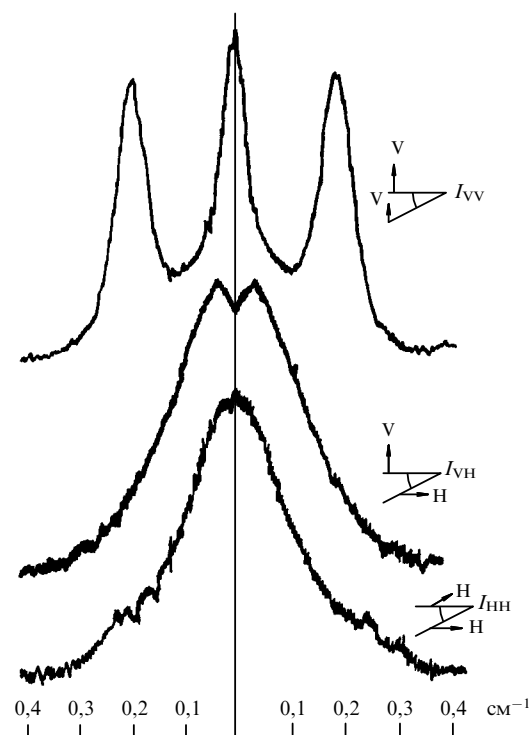


Рис. 20. Спектр света молекулярного рассеяния в анилине в различных поляризациях. Объяснение в тексте [149]

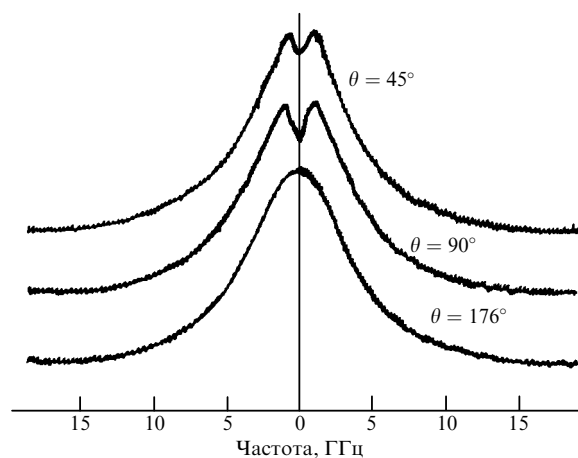


Рис. 21. Тонкая структура крыла линии Рэлея в хинолине при различных углах рассеяния от $\theta = 45^\circ$ до $\theta = 176^\circ$ [207]

говорится, что они на примере нитробензола, хинолина, анилина и m -нитротолуола подтверждают наши наблюдения и наше объяснение природы явления.

Это новое явление вызвало интерес у физиков-экспериментаторов и теоретиков в разных лабораториях и странах. Приведем здесь только некоторые результаты экспериментальных исследований тонкой структуры крыла линии Рэлея (ТСК) в жидкостях, состоящих из анизотропных молекул приблизительно в одном и том же интервале вязкостей.

На рис. 21 представлена (ТСК) в хинолине в зависимости от угла рассеяния θ [207], причем хорошо выраженный дублет исчезает при больших углах рассеяния.

Тонкая структура крыла также изучалась в бензиловом спирте [171] и в α -бромонафталине [170]. На рис. 22

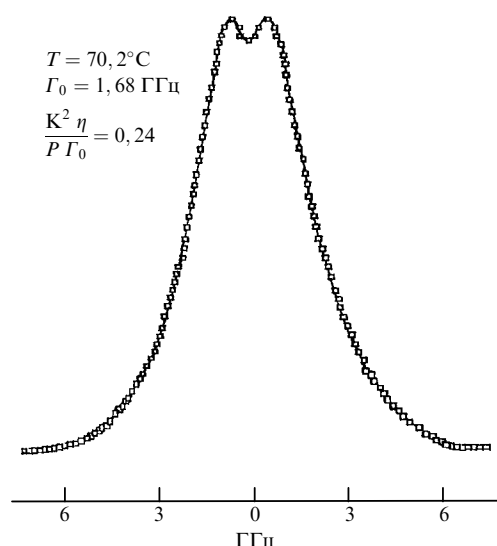


Рис. 22. Тонкая структура крыла линии Рэля в трифенилфосфате при температуре 70, 2°C [156]

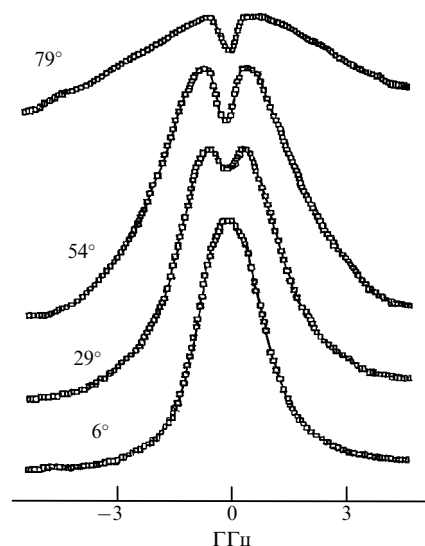


Рис. 23. Температурная зависимость ТСК в анизальдегиде. Интервал температур от 79°C до 6°C [157]

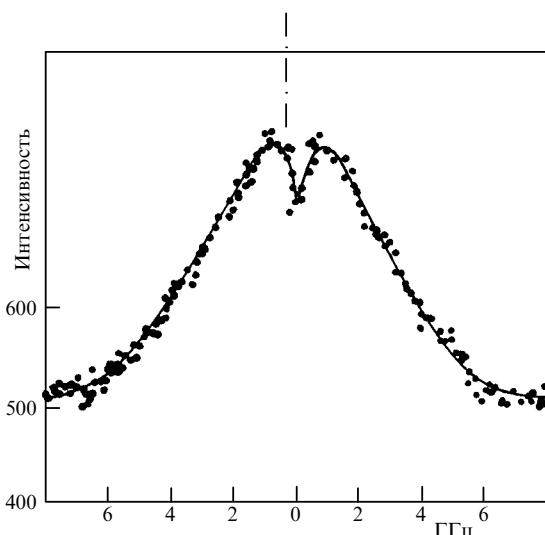


Рис. 24. Тонкая структура крыла линии Рэля в ацетофеноне [158]

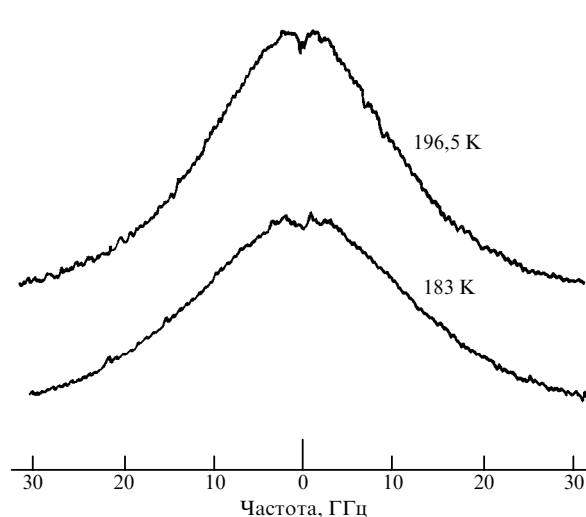


Рис. 25. Тонкая структура крыла линии Рэля в CS₂ при разных температурах [159]

представлена ТСК в трифенилфосфате при температуре 70, 2° и угле рассеяния $\theta = 90^\circ$, $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, а при температуре 41, 6°C и $\theta = 90^\circ$ ТСК больше не наблюдается [156].

Температурная зависимость ТСК отчетливо прослеживается и в экспериментальном исследовании на примере анизальдегида [157] при температурах от 79°C до 6°C (рис. 23). Если ТСК действительно возникает вследствие модуляции рассеянного света затухающей звуковой волной и если такая модуляция видна при температуре 79°C, то тем более она, казалось бы, должна быть видна при более низкой температуре 6°C, а опыт показывает, что дело обстоит как раз наоборот. Такой результат противоречит гидродинамике и никак не согласуется с максвелловской схемой вязкости.

Отчетливая ТСК наблюдалась также в ацетофеноне при 15°C (рис. 24) [158], салоле при температуре 81°C (см. рис. 26, 1) [148] и во многих других случаях. Приводить все, что сделано, нет возможности да и нет надобности.

В таком веществе, как сероуглерод, состоящем из анизотропных молекул, при комнатной температуре, ТСК нет, а есть монотонное падение интенсивности по обе стороны от максимума, расположенном на несмещенной частоте.

Стоичев и Энрайт [159] произвели тщательное и детальное исследование крыла линии Рэля для $I_{\text{VH}}(\omega)$ при девяти различных температурах в интервале от 162 до 192 K, а для $I_{\text{HH}}(\omega)$ для шести различных температур.

В $I_{\text{VH}}(\omega)$ наблюдается ТСК тем менее отчетливая, чем шире деполаризованный спектр. На рис. 25 показан спектр CS₂ при двух различных температурах, где можно видеть ТСК.

Этот результат следует признать очень существенным, поскольку он свидетельствует о том, что если жидкость, состоящую из анизотропных молекул, поставить в условия, когда ее вязкость лежит в определенном интервале $\sim (1-2) \cdot 10^{-2}$ Пуаз, тогда в спектре рассеянного света можно наблюдать ТСК. Это свидетельство

того, что наблюдающееся явление ТСК носит общий характер. Стоичев и Энрайт не без оснований считают, что явление ТСК может наблюдаться и в таких простых жидкостях, как азот и кислород.

В самом начале экспериментальной работы при первом же наблюдении тонкой структуры крыла линии Рэлея было дано упомянутое правильное, но чисто качественное объяснение физической природы наблюдавшегося явления [147, 160, 165]. Теперь следовало дать и количественное описание ТСК. Вычислить флуктуацию анизотропии так же, как было сделано для флуктуаций давления, энтропии и концентрации нельзя, потому что анизотропия не термодинамический, а внутренний параметр. Для расчета флуктуации анизотропии и спектра света, рассеянного вследствие такой флуктуации, требуется совершенно другой путь.

Первый количественный, упрощенный, но очень сложный расчет спектра рассеянного света вследствие флуктуации анизотропии и давления сделал Леонтович [131], как это уже сказано выше. Для области вблизи возбуждающей линии в [131] получены формулы для $I(\omega)$.

Здесь не прослеживается весь сложный путь получения результатов (их можно найти в самой работе [131]; ее изложении в [11]). Приведем лишь окончательный результат. Если в падающем линейно поляризованном свете вектор \mathbf{E} лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости рассеяния, то

$$I_{\text{ВН}}(\omega) = \frac{A^2}{8\mu} \left[\frac{2\omega^2\tau \cos^2(\theta/2)}{\omega^2 + \tau^2(\omega^2 - \Omega_T^2)^2} + \frac{2\tau \sin^2(\theta/2)}{1 + \omega^2\tau^2} \right]. \quad (73)$$

Если в падающем линейно поляризованном свете вектор \mathbf{E} лежит в плоскости рассеяния, то

$$I_{\text{НН}, \theta=90}(\omega) = \frac{A^2}{8\mu} \left[\frac{3(\omega^2 - \Omega_L^2)^2\tau}{(\omega^2 - \Omega_L^2)^2 + \omega^2\tau^2(\omega^2 - \Omega_S^2)^2} + \frac{2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right]. \quad (73')$$

Здесь $\Omega_L = 2qv_L$, $\Omega_T = 2qv_T$, $\Omega_S^2 = \Omega_L^2 + (4\Omega_T^2/3)$, $A = M/\tau$, где M — постоянная Максвелла, μ — модуль сдвига, частота ω отсчитывается от частоты возбуждающего света $v_L = \sqrt{1/\beta_S\rho}$, β_S — адиабатическая сжимаемость, $v_T = \sqrt{\mu/\rho}$. Из максвелловской схемы следует связь вязкости с упругостью вида:

$$\eta = \mu\tau_M. \quad (74)$$

Формула (73) состоит из двух слагаемых, причем первое дает дискретные компоненты на частотах $\pm\Omega_T$, а второе слагаемое накладывается на смещенные компоненты и имеет максимум на несмещенной частоте ($\omega = 0$). Все вместе при определенных условиях (температуре) может напоминать дублетную структуру, представленную на рис. 19–25.

Именно это обстоятельство и побудило нас [147, 160–162] считать, что обнаруженная нами дублетная структура ближнего участка крыла объясняется теорией Леонтовича [131] и ее формулой (73). Также думали и некоторые другие физики [163, 170]. Это недоразумение есть и в книге [172].

Чтобы подтвердить или опровергнуть интерпретацию экспериментальных результатов нужны опыты и, в

частности, по температурной зависимости положения компонент дублета.

Согласно теории Леонтовича его формула (73) показывает, что с понижением температуры и ростом сдвиговой вязкости (релаксационный процесс "перерабатывает" вязкость в упругость) на высоких частотах будут расти модуль сдвига μ , скорость звука v_T , а вместе с ними Ω_T . Следовательно, с ростом вязкости нужно ожидать увеличения "расстояния" между максимумами дублета и, наконец, при очень больших вязкостях и в стеклах должен наблюдаться отчетливый триплет с узкими смещенными компонентами и центральной компонентой. Спектр этот внешне должен напоминать спектр света, рассеянного на флуктуациях давления и энтропии, но это спектр совершенно другой природы и его свет деполаризован. Таково предсказание теории, вытекающее из формулы (73) теории Леонтовича [131].

Первые же экспериментальные результаты, полученные в наших исследованиях, ничего похожего не дали, а последующие опыты только подтвердили первые результаты [165–169].

Для экспериментального изучения температурной зависимости частотного положения максимумов компонент дублета, обнаруженного в крыле линии Рэлея [147], нужно было подобрать такую жидкость, которая состоит из возможно более анизотропных молекул и позволяет путем изменения температуры менять сдвиговую вязкость в возможно более широких пределах. По своему прошлому опыту автор [164] избрал для этой цели салол. В салоле вполне отчетливо наблюдается дублетная структура рэлеевского крыла, а вязкость салола при надлежащей его очистке может меняться от весьма малых величин вплоть до вязкости стеклообразного состояния [165, 168].

Если "расстояние" между максимумами линий дублета обозначить через $2\Delta v_{\text{max}}$, то при понижении температуры (повышении вязкости) нужно следить за изменением $2\Delta v_{\text{max}}$. Если теория [131] предсказывает рост $2\Delta v_{\text{max}}$ с ростом вязкости, то наш опыт дал прямо противоположный результат. С ростом вязкости $2\Delta v_{\text{max}}$ несколько уменьшается [165]. Тот же эффект был зарегистрирован в [163]. Это был неожиданный, удивительный результат. Еще более удивительным оказалось поведение изучаемого спектра при дальнейшем плавном понижении температуры. От 120°C и до 46°C дублет может наблюдаться, но ниже +45°C дублетная структура исчезает и в интервале –2—+45°C никакой структуры в крыле линии Рэлея в салоле не наблюдается. Имеется гладкий купол.

Такое поведение спектра не предсказывается теорией Леонтовича [131] и не предсказывалось никакими другими тогда существовавшими теориями.

В наших опытах мы продолжали наблюдать спектр при дальнейшем плавном понижении температуры. При температуре –2,5°C на боках гладкого купола появляются сначала немонотонности, которые затем превращаются в четкие линии, причем $2\Delta v_{\text{max}}$ с ростом вязкости растет и, наконец, превращается в четкий триплет. В этом случае с появлением боковых компонент картина развивается точно так, как ее предсказывает теория Леонтовича [131], если говорить о качественной картине явления.

Как выглядит предсказываемый теорией и полученный на опыте триплет, можно видеть на рис. 26 (3, 4),

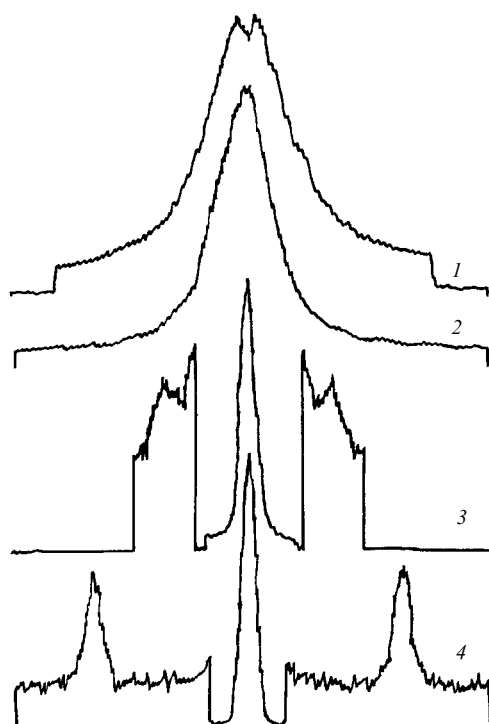


Рис. 26. $I_{NH}(\omega)$ в салоле при различных температурах (вязкостях). 1 — 81 °C, 2 — 36 °C, 3 — 15 °C, 4: —20 °C [148]

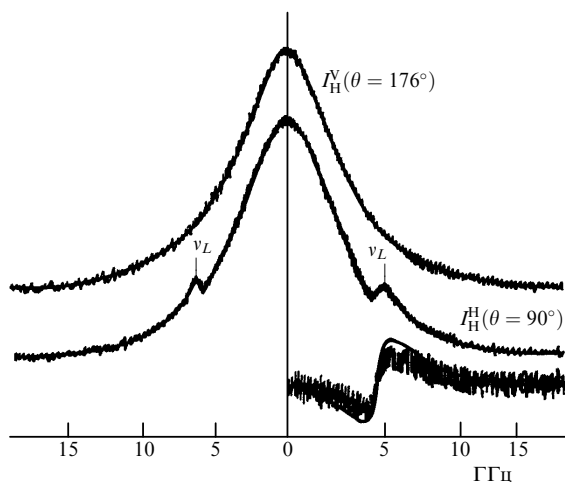


Рис. 28. Спектр $I_{NH}(\omega)$ поляризации при $\theta = 90^\circ$ в хиолине. В области КМБ наблюдается эффект взаимодействия акустической и ориентационной мод движения [1516, 163]

где представлен спектр света, рассеянного в салоле при температуре -20°C [148]. Узкие смещенные компоненты свидетельствуют о слабом затухании поперечной звуковой волны в салоле при температуре -20°C , а узкая центральная линия свидетельствует о большом времени релаксации анизотропии τ по сравнению с величиной τ при высокой температуре, но при такой, когда еще наблюдается триплет [148].

В широком интервале изменения сдвиговой вязкости спектр деполаризованного света изучался также при рассеянии в бензофеноне $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}]$. Картина изменения спектра с изменением температуры такая же, как в салоле.

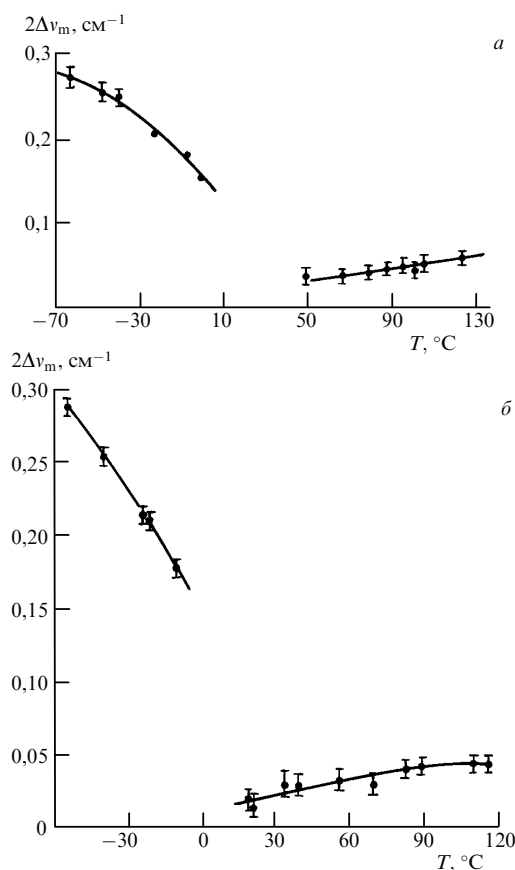


Рис. 27. Температурная зависимость положения максимумов ($2\Delta\nu_{\max}$) дублета и триплета в спектре света, рассеянного в салоле (а) и бензофеноне (б) [165, 166, 168]

Сначала в интервале температур от 115°C до 15°C тонкая структура крыла линии Рэля отчетливо видна, а в интервале $15^\circ - (-2, 5^\circ)$ ее наблюдать не удастся, а начиная с $-2, 5^\circ$ появляется триплет, который вплоть до температур -55°C остается отчетливым, таким же, как это уже описано для случая салола.

В описываемых опытах сдвиговая вязкость менялась на 12 порядков от 10^{-3} до 10^9 Пуаз [168].

Если результаты опыта представить графически, таким образом, чтобы по оси ординат отложить $2\Delta\nu_{\max}$, а по оси абсцисс температуру, то получится то, что изображено на рис. 27 — для салола (а) и бензофенона (б). Отчетливо видны две ветви для каждого спектра, практически одинаковые для обоих веществ.

В области более высоких температур точки соответствуют значению $2\Delta\nu_{\max}$ для дублетного спектра и чисто условно эта ветвь называется "высокотемпературной" ветвью, точки, лежащие в области более низких температур $2\Delta\nu_{\max}$ характеризуют положение смещенных компонент триплетного спектра и называются "низкотемпературной" ветвью.

Сплошные линии оптимальным образом соединяют между собой экспериментальные точки.

Отметим еще одно не тривиальное наблюдение в спектре молекулярного рассеянного света, которое впервые наблюдали Стигмен и Стоичев [151, 163].

Речь идет о спектре $I_{NH}(\omega)$. На рис. 28 можно видеть немонокотность в области частот, соответствующих положению компонент Мандельштама–Бриллюэна. Более детальное экспериментальное исследование этой

области показало, что в соответствии с предсказанием теории Леонтовича ([131] формула (74)) здесь наблюдается эффект взаимодействия мод продольного акустического и ориентационного движения — кривая, аналогичная кривой аномальной дисперсии рис. 28.

Такова картина экспериментального изучения спектра света молекулярного рассеяния вследствие флуктуаций анизотропии — крыла линии Рэлея и его качественного и упрощенного объяснения.

6. Количественное описание спектров молекулярного рассеяния света

История о том, как теория количественного описания спектров молекулярного рассеяния света достигла современного высокого уровня — это интересная и даже увлекательная тема, как и история проблемы в целом.

В свое время автор только прикоснулся к одному из частных вопросов этой области и увидел, как она увлекательна [173]. Исследования истории развития области в целом — дело будущего. Надеюсь, оно, это дело, будет сделано.

Здесь же хотелось бы сделать только несколько замечаний о том, как количественные теории возникали.

Пожалуй, первый лабораторный опыт по наблюдению рассеяния света принадлежит Тиндалю (1869 г.) (см. [11]). Он наблюдал рассеяние света дуги на мелких твердых частицах и увидел "поголубение" рассеянного света. По-видимому, именно этот опыт вдохновил лорда Рэлея построить количественную теорию рассеяния на частицах (пыль), меньших длины волны света. Рэлей получил формулу (1890 г.), которая сохраняет свое значение и сейчас. Из формулы Рэлея следовало, что интенсивность рассеянного света пропорциональна шестой степени радиуса частицы (r^6) и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны света (λ^{-4}). Этого было вполне достаточно, чтобы объяснить голубой цвет неба. Но дело в том, как вскоре было выяснено, отсутствие пыли в атмосфере (высокие горы) дает еще более насыщенный голубой цвет неба, чем там, где есть много пыли. Тогда Рэлей решает, что молекулы газов, составляющие атмосферу, сами рассеивают свет и создает теорию рассеяния света на изолированных молекулах (1900 г.).

В этой теории Рэлея интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света $I \sim \lambda^{-4}$. Это и есть закон Рэлея, и этот закон объясняет голубой цвет неба. Теория Рэлея рассеяния света в атмосфере вызвала дискуссию (см. Мандельштам [6, т. 1]), но здесь этот вопрос не будет обсуждаться.

После этих принципиальных работ Рэлея, по-видимому, основные явления атмосферной оптики можно считать в основном понятыми.

Продолжается обсуждение и создаются разные теории явления критической опалесценции [98–100], возникающей в критической области жидкость—пар или в расслаивающихся растворах. Возникающая в критической области в узком температурном интервале огромная интенсивность рассеянного света не находила правильного объяснения. Наконец, Смолуховский [2] в 1908 г. находит правильное объяснение опалесценции в сильном росте флуктуаций плотности или концентрации в растворах. Эта плодотворная идея о флуктуациях была

положена в основу эйнштейновской теории рассеянного света. Эйнштейн [3] получил фундаментальную формулу для интегральной интенсивности света, рассеянного в жидкостях и растворах (1910 г.). Мандельштам [4] также использовал идею флуктуаций для расчета рассеяния поверхностью жидкости и наблюдал это явление (1913 г.), эта работа нашла продолжение в общей теории [46].

Долгое время флуктуационные теории опирались на термодинамику, которой чужды такие понятия, как частота и дисперсия. В этих термодинамических теориях были работы, рассчитывающие интенсивность света, рассеянного вследствие адиабатических и изобарических флуктуаций [11]. Было получено соотношение этих интенсивностей — соотношение Ландау–Плачека [11, 130], но теории, описывающей весь спектр молекулярного рассеяния света, не появилось.

В 20-е годы в странах, где особенно активно занимались изучением светорассеяния, физики экспериментаторы были заняты поисками — в Индии оптического аналога эффекта Комптона, в России поисками эффекта модуляции рассеянного света упругими тепловыми (дебаевскими) волнами, а во Франции искали то, что теперь называют комбинационным рассеянием света или раман-эффектом.

В 1928 г. в Индии и в России одновременно было обнаружено комбинационное рассеяние света. Кроме того, практически одновременно во Франции и в Индии было обнаружено крыло линии Рэлея [191, 192]. Эти открытия стимулировали теоретические исследования, но относились они главным образом к комбинационному рассеянию света в твердом теле и лишь отчасти могли относиться к обсуждаемой в настоящей статье теме [174–178].

В конце 30-х годов автор этой статьи занимался экспериментальным исследованием крыла линии Рэлея в различных жидкостях, изучением крыла линии Рэлея занимались Гросс и Вукс [144], а М.А. Леонтович работал над созданием спектральной теории молекулярного рассеяния света. Леонтович [131] создал теорию, в которой получил формулы для распределения по частотам интенсивности света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии и давления. Рассеяние света вследствие флуктуаций энтропии Леонтович не учитывал не потому, что не мог этого сделать, но потому, что теория и так была слишком сложна и нужны были серьезные упрощения. Но это была первая количественная феноменологическая теория спектра молекулярного рассеяния света. Автор успел ее сделать и опубликовать еще до войны. Она увидела свет в 1941 г. Мои экспериментальные результаты были готовы, но не успели попасть в печать, а были опубликованы только в 1945 г. [132], и обработаны, и обсуждены вместе с формулами теории Леонтовича [131].

В России в 1941 г. началась вторая мировая война, а во Франции и Англии, и других странах она началась еще раньше и, разумеется, в этих странах физики не занимались спектральными теориями рассеянного света в конденсированных средах. Только в 50-х годах начали появляться работы по спектроскопии рассеянного света и вскоре была обнаружена по спектрам Мандельштама–Бриллюэна дисперсия скорости звука [10, 11, 20, 21], показавшая, что термодинамические теории светорассеяния неудовлетворительны, а нужен учет частотных

зависимостей тепловых, механических и внутренних параметров среды, что, как сказано, невозможно в рамках классической термодинамики.

Выяснилось также, что нетермодинамический вывод формулы для интенсивности света, рассеянного вследствие адиабатических флуктуаций плотности, может несколько исправить соотношение Ландау–Плачека [130], и это улучшает согласие теории с опытом [11, 201].

В 50-е годы уже был накоплен достаточно весомый материал, который требовал создания общей теории, учитывающей различные процессы дисперсии и взаимодействия мод различных движений в конденсированной среде. За создание такой феноменологической теории спектра света, рассеянного вследствие различных флуктуаций, включая и флуктуацию анизотропии, после Леонтовича [131] принялся Рытов на основании своей корреляционной теории тепловых флуктуаций в изотропной среде [179] и создал фундаментальный труд, изложенный в двух статьях [180, 181], в которых содержались новые предсказания, такие, например, как крыло сжатия — новый участок спектра, который ранее не наблюдался экспериментально. Досадно, однако, что в работах [179–181] был допущен промах, на который указали Романов, Соловьев, Филатова [182].

Дело в том, что в работах [179–181] использовалось так называемое неполное описание, при котором в число обобщенных координат не включены внутренние релаксирующие параметры, а дисперсия учитывается формально — введением комплексных частотно-зависящих упругих модулей, теплоемкостей и коэффициента теплового расширения. Как показано в [182], при неполном описании при наличии внутренних релаксирующих процессов можно найти флуктуации обобщенных координат, а флуктуации обобщенных сил найти нельзя. Поэтому в работах [179–181], использовавших как основной рабочий инструмент флуктуационно-диссипационную теорему, неполное описание недопустимо. Это существенное замечание было принято, и Рытов незамедлительно строит свою теорию на основании полного описания [183, 184], лишенную недостатков [179, 180].

Обе работы выходят в 1970 г., через 40 лет после работ [174, 175]. За фундаментальной феноменологической работой [183] следует ряд исследований теоретического характера, относящихся к феноменологическому описанию спектра света, рассеянного на различных флуктуациях [185–187]. В промежутке времени между работами [179–184] и [186] публикуются работы Монтейна [188–190], в которых учитывается тепловая релаксация с одним временем τ и находятся формулы для распределения интенсивности в центральной или рэлеевской линии и компонентах Мандельштама–Бриллюэна. Подробно обсуждается соотношение Ландау–Плачека. Спектры света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии, в этих исследованиях не обсуждаются. Однако к семидесятым годам можно считать, что количественная феноменологическая теория спектров света, рассеянного вследствие флуктуаций различного происхождения, была построена и удовлетворительно описывала результаты опыта.

К этому времени было сделано экспериментальное наблюдение тонкой структуры крыла линии Рэлея (ТСК), как это уже описано выше.

Когда прошло время сомнений в реальности наблюдений ТСК, возник целый поток теоретических исследований, объясняющих ТСК.

7. Отношение интегральных интенсивностей света, рассеянного вследствие изобарических и адиабатических флуктуаций плотности в диспергирующей среде

В спектре молекулярного рассеянного света центральная или рэлеевская компонента I_c вызвана рассеянием на изобарических флуктуациях и определяется формулой (3), а обе компоненты Мандельштама–Бриллюэна $2I_{MB}$ обусловлены адиабатическими флуктуациями и определяются формулой (2). Отношение этих интенсивностей будет следующим:

$$\frac{I_c}{2I_{MB}} = \frac{I_{is}}{I_{ad}} = L \frac{\sigma^2 T}{\rho C_p \beta_S}, \quad (75a)$$

где

$$L = \left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P \left[\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S \right]^{-1}.$$

Принимая во внимание термодинамическое соотношение (6) и полагая $L = 1$, получаем из (75a) известную формулу Ландау–Плачека [130]:

$$\frac{I_c}{2I_{MB}} = \gamma - 1. \quad (75b)$$

Все написанные выше соотношения являются чисто термодинамическими и поэтому относятся к среде, лишенной дисперсии. В действительности таких сред, строго говоря, нет, и поэтому формула Ландау–Плачека дает оценку величины, количественно не согласующуюся с опытом.

Компоненты Мандельштама–Бриллюэна определяются высокочастотными $\sim 10^{10}$ Гц тепловыми волнами и поэтому для количественного описания отношения $I_c/2I_{MB}$ нужно учесть дисперсию.

Именно такой расчет предпринял автор [201], когда получил нетермодинамическую формулу для I_{ad} . I_{is} связано с длинными волнами и поэтому можно пользоваться (3) и сохранить соотношение (75a), учитывая, что $\beta = (\rho v^2(\omega))^{-1}$.

Таким образом, в формуле (75a) частично была учтена дисперсия через дисперсию скорости звука. Благодаря такому учету I_{ad} становится меньше и (75a) лучше описывает экспериментальные данные. Но все еще требуется достичь лучшего согласия теории с опытом.

Дисперсия скорости звука, которая обязана своим происхождением релаксации объемной вязкости, ведет к уменьшению величины I_{ad} , но, как показала работа Рытова [181], в рассеянном свете из-за релаксации объемной вязкости возникает новый участок в спектре, который был назван крылом сжатия. Это крыло налагается на центральную компоненту и, следовательно, в эксперименте, если крыло сжатия достаточно узкое, $I_c/2I_{MB}$ будет увеличиваться, приближаясь к данным опыта. Повидимому, можно сделать вывод, что дисперсия среды ведет к некоторому перераспределению интенсивности в спектре рассеянного света таким образом, что отнятое от $2I_{MB}$ добавляется к I_c .

В теории распределения интенсивности в спектре света, рассеянного в диспергирующей среде вследствие флуктуации плотности, Монтейн [189] получает выражение для отношения интенсивности для любой частоты следующего вида³:

$$\left(\frac{I_c}{2I_{MB}}\right)_\omega = L \frac{(1 - 1/\gamma) + \frac{(v_\infty^2 - v_0^2)q^2 - (v_\omega/v_0 - 1)[(v_0^4/v_\omega^4\tau^2) + v^2q^2(1 - 1/\gamma)]}{(v_0^4/v_\omega^4\tau^2) + v_\omega^2q^2}}{[1 - v_0^2/v_\omega^2(1 - 1/\gamma)][v_\omega^2q^2 + (v_0^2/v_\omega^2\tau^2)] - (v_\infty^2 - v_0^2)q^2} \cdot \quad (75b)$$

Для высокочастотного предела $vq\tau \gg 1$ получаем из (75b)

$$\left(\frac{I_c}{2I_{MB}}\right)_{\tau \rightarrow \infty} = L(\gamma - 1) \left(1 + \frac{\gamma}{\gamma - 1}\right) \frac{v_\infty^2 - v_0^2}{v_0^2}, \quad (75г)$$

с точностью до множителя L формула (75г) совпадает с формулой, раньше полученной Рытовым [181].

8. Количественная теория спектра света, рассеянного в изотропной среде, состоящей из анизотропных молекул

К началу конференции по разнообразным вопросам спектроскопии рассеянного света в жидкостях летом 1971 г. (Париж) Кейс и Кивельсон [194] перечислили восемь теорий, созданных для объяснения тонкой структуры крыла линии Рэлея [131, 183, 188, 194, 195, 197, 198, 200].

В дальнейшем авторы этих теорий, а также другие авторы других теорий, описывающих ТСК, развивали свои теории и строили их варианты. В этой статье не ставится цель сколько-нибудь полно критически рассмотреть все возникшие теории.

Отметим только, что чисто условно эти теории можно разделить на две группы — это теории чисто феноменологические и теории статистические, если можно их так назвать.

Если феноменологические теории основывались на уравнениях движения и флуктуационно-диссипационной теореме, то статистические теории для расчета использовали методы, разработанные в исследованиях [194–200, 202]. Теоретическое и экспериментальное изучение продолжалось [203, 204] и продолжается до сих пор, но полный обзор развития проблемы выходит за пределы этой статьи.

Наиболее общие формулы, описывающие спектры молекулярного рассеяния в различных поляризациях, представлены феноменологической теорией Рытова [183], и именно они здесь приводятся:

$$I_{VV} = \frac{kT}{2\pi i\omega} \left\{ \frac{1}{\Delta} \left[\frac{Xq^2}{3} \left(\frac{XC}{3} - 2YC + 2ZK\alpha \right) + Y^2Cq^2 - 2YZK\alpha q^2 - Z^2(A + Bq^2) \right] + \sum_j \frac{m_j^2}{\lambda_j} + \frac{2}{3} \sum_k \frac{n_k^2}{\lambda_k} - \text{к.с.} \right\}, \quad (76)$$

³ Выражение, полученное в [189], автор настоящей статьи умножил на L , чтобы в пределе $\omega \rightarrow 0$ получить термодинамическую формулу (75a).

$$I_{VH} = I_{HV} = -\frac{kT}{2\pi i\omega} \left(\frac{X^2q^2}{4A} + \frac{1}{2} \sum_k \frac{n_k^2}{\lambda_k} - \text{к.с.} \right), \quad (77)$$

$$I_{HH} = \frac{kT}{2\pi i\omega} \left\{ \frac{q^2}{\Delta} \left[\frac{X^2C}{2} \left(1 - \frac{\cos \theta}{3} \right) + 2X(YC - ZK\alpha) \cos \theta \right] + \frac{1}{2} \sum_k \frac{n_k^2}{\lambda_k} \sin^2 \theta - \text{к.с.} \right\} + I_{VV} \cos^2 \theta. \quad (78)$$

Здесь

$$A = \mu q^2 - \rho_0 \omega^2, \quad B = K + \frac{\mu}{3}, \quad C = \frac{1}{T_0} \left(\rho_0 C_V - \frac{\kappa q^2}{i\omega} \right),$$

где μ — модуль сдвига, ρ_0 — плотность и κ — коэффициент теплопроводности, K — модуль сжатия:

$$\Delta = (A + Bq^2)C + K^2\alpha q^2.$$

Флуктуация оптической диэлектрической проницаемости в теории Рытова [183] выражается следующим образом:

$$\Delta \varepsilon_{\alpha\beta} = X \tilde{u}_{\alpha\beta} + Y u \delta_{\alpha\beta} + Z T \delta_{\alpha\beta} + \sum_j \frac{m_j}{\lambda_j} \Xi \delta_{\alpha\beta} + \sum_k \frac{n_k}{\lambda_k} \tilde{Z}_{\alpha\beta}.$$

Здесь $u_{\alpha\beta}$ — тензор деформации, m_j и n_k — вещественные постоянные, причем

$$\frac{kT}{2\pi i\omega} \sum_j m_j^2 \left(\frac{1}{\lambda_j} - \frac{1}{\lambda_j^*} \right) = \frac{kT}{\pi} \sum_j \frac{m_j^2 \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2},$$

$$\lambda_j = 1 + i\omega \tau_j,$$

$$\frac{kT}{2\pi i\omega} \sum_k n_k^2 \left(\frac{1}{\lambda_k} - \frac{1}{\lambda_k^*} \right) = \frac{kT}{\pi} \sum_k \frac{n_k^2 \tau_k^2}{1 + \omega^2 \tau_k^2},$$

$$\lambda_k = 1 + i\omega \tau_k.$$

В приведенных выше формулах дается полное спектральное описание света, рассеянного на флуктуациях плотности и анизотропии в изотропной в целом среде. В формулах учтена дисперсия и любое число времен релаксации скалярных и тензорных параметров.

Здесь дано самое общее решение задачи, но в таком общем виде формулы (76)–(78) трудно применить к описанию результатов опыта. В них много параметров, представляющих собой величины, которые, в принципе, могут быть получены из независимых опытов.

Формулы теории допускают любое количество времен релаксаций разного происхождения.

Выше с достаточной полнотой были рассмотрены спектры $I_{VV}(\omega)$ и указано, какие величины могут быть извлечены из этого спектра. Теперь следует рассмотреть подробно $I_{VH}(\omega, q)$, которая выражается формулой (77).

Для обсуждения результатов опыта и сопоставления с формулами теории явления следует общую формулу (77) для $I_{VH}(\omega, q)$ упростить, приняв в расчет результаты опыта, а именно, что четко наблюдаются только два времени релаксации анизотропии τ_1 и τ_2 (см. рис. 25). Тогда формула (77) может быть записана в следующем виде:

$$I_{VH}(\omega, q) \sim \frac{kT}{2\pi i\omega} \left[\frac{\tilde{X}^2 q^2 \cos^2(\theta/2)}{4(\tilde{\mu} q^2 - \rho \omega^2)} + \frac{1}{2} \left(\frac{n_1^2}{1 + i\omega \tau_1} + \frac{n_2^2}{1 + i\omega \tau_2} \right) - \text{к.с.} \right], \quad (79)$$

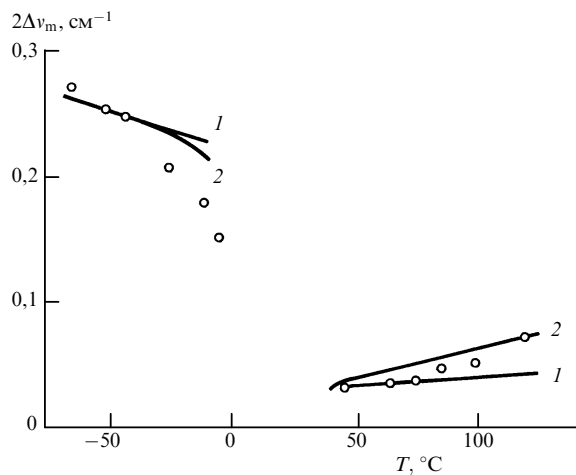


Рис. 29. Зависимость расстояния между компонентами ТСК $2\Delta v_{\text{max}}$ от температуры для салола. Кругами отмечены экспериментальные данные. Кривая 1 — расчет без учета влияния аппаратного контура, 2 — расчет с учетом лорентцева аппаратного контура с полушириной, равной $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ [169]

где $\tilde{\mu}$ и \tilde{X} — комплексные модуль сдвига и механооптический коэффициент соответственно:

$$\tilde{\mu} = \frac{1}{2} i\omega \left(\frac{N_1^2 \tau_1}{1 + i\omega \tau_1} + \frac{N_2^2 \tau_2}{1 + i\omega \tau_2} \right) = \mu + i\omega \eta(\omega), \quad (80)$$

$$\tilde{X} = i\omega \left(\frac{n_1 N_1 \tau_1}{1 + i\omega \tau_1} + \frac{n_2 N_2 \tau_2}{1 + i\omega \tau_2} \right). \quad (81)$$

Входящие в формулы (79)–(81) постоянные N , n могут быть выражены через физические величины, такие как статическая вязкость, предельный модуль сдвига $\mu = \rho v_T^2$, здесь v_T — скорость поперечной звуковой волны, а X может быть выражена через постоянную Максвелла M и $D = n_1^2/n_2^2$ — отношение интегральной интенсивностей спектра с полуширинами τ_1^{-1} и τ_2^{-1} .

Если известны шесть параметров, необходимых для расчета по формуле (79), а именно, η , τ_1 , τ_2 , $\mu_\infty(\tau_M)$, D , M , то такой расчет с помощью компьютера может быть сделан. Для случая салола и бензофенона он был выполнен Старуновым и автором [169]. Результаты этого расчета еще будут обсуждаться ниже.

Оказывается, что для описания ТСК, а не для всего спектра в целом возможно пойти и на дальнейшие упрощения, не противоречащие опыту, а именно, предположить, что $n_2 = 0$ и что $\tau_1 \gg \tau_2$ и $\omega^2 \tau_1 \tau_2 \ll 1$. При таких предположениях, согласующихся с опытом, выражение для $I_{\text{ВН}}(\omega, q)$ из (79) принимает вид

$$I_{\text{ВН}}(\omega, q) \sim I_0 \frac{kT}{2\pi} \left\{ \frac{\omega^2 \Gamma + \omega_m^4 (1 - R) \Gamma^{-1} \cos^2(\theta/2)}{(\omega^2 - \omega_m^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2 [1 + \omega_m^2 (1 - R) \Gamma^{-2}]} + \frac{\Gamma \sin^2(\theta/2)}{\Gamma^2 + \omega^2} \right\}. \quad (82)$$

Здесь

$$\Gamma = \tau_1^{-1}, \quad \omega_m^2 = q^2 \frac{\eta}{\rho} \frac{1}{\tau_1}, \quad R = \frac{1 - (\tau_2/\tau_M)}{1 - (\tau_2/\tau_1)},$$

а τ_M — максвелловское время релаксации (см. формулу (75)).

Формула (82) является упрощенной формулой общей теории [183] и практически совпадает с формулами, вытекающими из статистических теорий [193–200].

На основании анализа ситуации в целом Старунов [205, 206] установил, что ТСК, которая является результатом взаимодействия мод ориентационного движения со сдвиговыми деформациями, проявляющимися в спектре рассеянного света в виде дублета, может быть описана формулой (82).

Хотя в формулу (82) входит явно только одно время релаксации $\Gamma^{-1} = \tau_1 \equiv \tau$, в действительности через параметр связи R также входят два других времени τ_2 и τ_M .

Формула (82) или ее эквивалентные варианты хорошо описывают дублетную структуру спектра, что на рис. 24 [158], рис. 22 [156], рис. 23 [157] и рис. 21 [207] отчетливо видно (результаты расчета даны сплошной линией). Такое же хорошее согласие отмечается и в других случаях, не приведенных здесь, но существующих в литературе [172].

Следует особенно подчеркнуть, что до сих пор обсуждались спектры рассеянного света только при таких вязкостях, при которых ТСК отчетливо выражена в виде дублета или, другими словами, на частоте возбуждающей линии $\omega = 0$ имеется узкий провал. Как было выяснено в первых же опытах при понижении температуры и увеличении вязкости, ТСК перестает наблюдаться [165] и, например, в анизальдегиде при 8 сПуаз ТСК уже не наблюдается [157]. Когда экспериментальные исследования принесли достаточно разнообразный материал о динамике спектра света, рассеянного в широком интервале изменения вязкостей от 10^{-2} до 10^{10} Пуаз и в различных веществах [146, 147, 161, 162, 165–169], можно было наблюдавшиеся две ветви рис. 27 описать единой теорией, феноменологической по своей природе и уже поэтому претендующей на описание спектра во всем интервале изменения вязкости [183]. Поскольку в формулы общей теории входит шесть параметров, то оказалось, что автор теории [184], считая их подгончными параметрами, смог описать своими формулами всю картину явления или, другими словами, высокотемпературную и низкотемпературную ветви одновременно.

Но параметры феноменологической теории [183, 184] имеют физический смысл и могут быть получены из независимых опытов и, таким образом, перестают быть подгончными параметрами. Получив необходимые шесть названных выше величин для салола и бензофенона, оказалось возможным сопоставить данные опыта с формулами теории. Оказалось, что дело обстоит не так просто, как хотелось бы.

Все необходимые параметры и все необходимые детали расчета содержатся в работах [45, 165–169]. Здесь приводятся графики — результат расчета, а экспериментальные данные отмечены кружками. На рис. 29 нанесены данные, относящиеся к салолу, а на рис. 30 — данные, полученные для бензофенона.

Из этих рисунков ясно видно, что теория феноменологическая [183], равно как и статистическая теория [193–200], удовлетворительно количественно описывают ТСК.

Совершенно иначе обстоит дело с описанием низкотемпературной ветви. Здесь даже о качественном согласии теории [183], формула (79), с опытом говорить трудно.

Это наблюдающееся здесь расхождение теории с опытом, по-видимому, той же природы, что и расхождение релаксационных теорий, использующих локальные производные, когда с их помощью описывают распространение звука в вязкой среде.

Хорошо известно, что релаксационная теория, использующая локальные производные, не дает правильной зависимости скорости и поглощения звука от частоты.

Для преодоления этой трудности Исакович и Чабан [208] создали теорию распространения звука в вязкой и сильновязкой среде. Их теория удовлетворительно описывает температурную зависимость скорости и поглощения звука, но эта или аналогичная теория не распространена на описание спектра молекулярного рассеяния света.

Некоторые попытки развить теорию спектра света, рассеянного в вязкой жидкости, предпринимаются, но пока еще эти исследования находятся в самом начале.

Довольно много исследований ТСК было сделано в жидкостях при малых вязкостях, где применима релаксационная теория, основанная на локальных производных (см., например, [208–216, 224]).

Такие исследования не потеряли актуальности и продолжают развиваться.

8.1. О модуляции света, рассеянного вследствие временного изменения флуктуации анизотропии и о распространении поперечной упругой волны

Изменение во времени сдвиговых деформаций в вязкой среде согласно гидродинамике [14, 153, 154] описывается следующим уравнением движения:

$$\dot{\Phi}(t, r) - \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \Phi(t, r) = 0. \quad (83)$$

Решение (83) укажет, по какому закону будет происходить модуляция рассеянного света во времени с точки зрения гидродинамики. Если решение (83), как обычно, искать в форме

$$\Phi(t, r) = \Phi_0 \exp[i(\Omega t - \mathbf{q}\mathbf{r})] \quad (84)$$

и подставить (84) в (83), получим

$$\Phi(t, r) = \Phi_0 \exp\left(-\frac{q^2 \eta}{\rho} t\right) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (85)$$

Поле рассеянной световой волны, модулированное функцией (85), будет

$$E(t) = E_0 \Phi_0 \exp\left(-q^2 \frac{\eta}{\rho} t\right) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (86)$$

Из (86) легко найти, что интенсивность рассеянного света будет убывать по экспоненциальному закону

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{2q^2 \eta}{\rho} t\right) \quad (87)$$

без осцилляций.

Производя такие же преобразования, как в случае, выраженном формулами (25) – (30), получим для распределения интенсивности по частотам

$$I(\omega) = \frac{(\delta/\pi) I_{\text{ВН}}}{\omega^2 + \delta_\xi^2}, \quad (88)$$

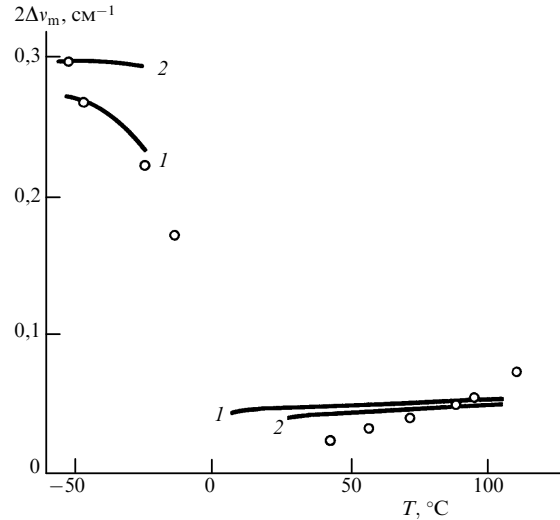


Рис. 30. Зависимость расстояния между максимумами ТСК $2\Delta v_{\text{max}}$ от температуры для бензофенона. Точками отмечены экспериментальные данные, сплошная кривая 1 — расчет при $\nu_T = 920$ м с⁻¹, 2 — расчет при $\nu_T = 1200$ м с⁻¹. Положение точек мало чувствительно к величине ν_T [169]

где полуширина линии $\delta_\xi = q^2 \eta / \rho$ с максимумом на частоте $\omega = 0$. Следовательно, гидродинамика предсказывает, что в рассеянном спектре будет наблюдаться линия или полоса шириной δ_ξ без других дискретных компонент.

В действительности, как это изложено выше, картина явления гораздо богаче предсказания гидродинамики. В спектре света молекулярного рассеяния присутствует дублетная и триплетная структура спектра в зависимости от состояния изотропной среды.

Дуплетная структура спектра хорошо описывается феноменологическими и статистическими теориями, в которые входят такие величины, как скорость и поглощение поперечной или сдвиговой упругой волны, поэтому формулы теории вместе с данными опыта дают возможность определить основные характеристики поперечного звука — скорость и поглощение.

Анализ сложившейся здесь ситуации детально сделал Старунов [205, 206] (см. также [169]) для скорости v и поглощения α на длине волны Λ при частоте Ω_T , и в результате были получены выражения в предположении, что есть только два времени релаксации анизотропии τ_1 и τ_2 и максвелловское τ_M $\tau_1 > \tau_M > \tau_2$

$$\alpha \Lambda = \frac{\alpha v}{\Omega_T} = \sqrt{1 + \Omega_T^2 T^2} - \Omega_T T, \quad (89)$$

$$v = \sqrt{\frac{2\eta\Omega_T}{\rho}} \sqrt{\sqrt{1 + \Omega_T^2 T^2} - \Omega_T T K}, \quad (90)$$

$$T = \tau_1 \frac{1 - (\tau_2/\tau_M) + (\tau_2/\tau_1) + (\Omega_T^2 \tau_1^2 \tau_M^{-1})}{1 + \Omega_T^2 \tau_1 \tau_2 (\tau_1 - \tau_M + \tau_2) \tau_M^{-1}}, \quad (91)$$

$$K = \frac{(1 + \Omega_T^2 T^2)[1 + \Omega_T^2 \tau_1 (\tau_1 - \tau_M + \tau_2) \tau_M^{-1}]}{(1 + \Omega_T^2 \tau_1^2)(1 + \Omega_T^2 \tau_2^2)}. \quad (92)$$

Написанные здесь формулы дают возможность построить график зависимости $\alpha \Lambda / 2\pi$ от $\Omega_T = 2\pi f_T$, что и сделано на рис. 31. Стрелкой отмечено то значение на

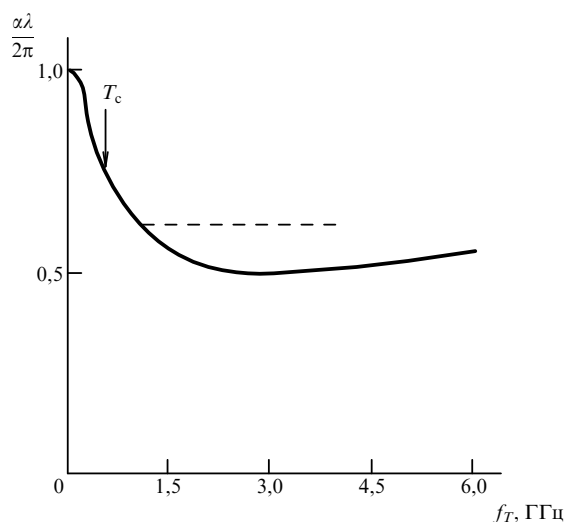


Рис. 31. Зависимость $\alpha\lambda/2\pi$ от частоты $\Omega_T = 2\pi f_T$. Наблюдение рассеянного света под углом $\theta = 90^\circ$. Значение $\alpha\lambda/2\pi$, при котором появляется ТСК, отмечено стрелкой. Прерывистой линией отмечен уровень, ниже которого возникает осциллирующее поведение модуляционной (корреляционной) функции $\Phi(t, q)$ [169]

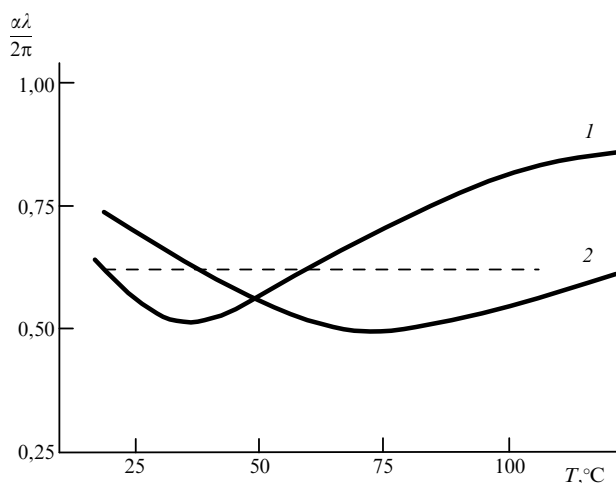


Рис. 32. Зависимость $\alpha\lambda/2\pi$ от температуры в салоле. Кривая 1 соответствует частоте 0,9 ГГц, 2 — частоте 3 ГГц [169]

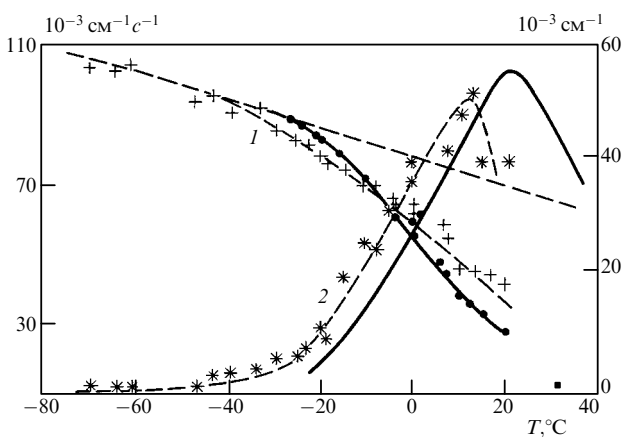


Рис. 33. Зависимость поглощения $\alpha(2)$ и скорости $v(1)$ гиперзвука от температуры для салола. Сплошной линией отмечены результаты расчета по формулам теории [208]. Точками, соединенными прерывистой кривой, нанесены экспериментальные данные [148]

оси ординат, где уже есть дублетная структура. Прерывистой горизонтальной линией отмечен тот уровень, ниже которого модулирующая функция имеет осциллирующий характер и, следовательно, в спектре появятся дискретные линии. На рис. 32 нанесен график зависимости $\alpha\lambda/2\pi$ от температуры. Прерывистая линия по-прежнему отмечает значение $\alpha\lambda/2\pi$, меньше которого осуществляется осциллирующий режим модулирующей функции.

Область, где существует ТСК или дублетный характер спектра, модулирующая функция перестает быть экспоненциальной, но еще не становится регулярно осциллирующей, а область, где существует хорошо выраженный триплет, соответствует регулярно осциллирующей модулирующей функции.

На рис. 26 приведен спектр $I_{\text{вн}}(\omega)$ в салоле для разных вязкостей. Результаты, получаемые на многопроходном интерферометре, регистрируются на DAS-1, откуда передаются на персональный компьютер, где весь материал подвергается надлежащей обработке по специальной программе.

Обработка триплетного спектра позволяет по полуширине смещенных компонент найти коэффициент затухания гиперзвука для салола в зависимости от температуры, а по смещению дискретных линий от возбуждающей линии найти температурную зависимость скорости гиперзвука.

Результаты такой обработки представлены на рис. 33. Сплошная линия есть результат расчета по формулам теории [208]. Качественное согласие между результатами опыта и теоретическим расчетом нужно признать хорошим, однако количественного согласия нет, и задача построения адекватной теории явления пока ожидает решения.

Отметим, что если $\alpha\lambda/2\pi = 1$, то это означает, как показано выше (см. формулы (39) и (40)), что дискретные линии в спектре наблюдать нельзя.

8.2. Спектры деполяризованного света, рассеянного вследствие флуктуаций анизотропии в критической области

Область, в которой происходят фазовые превращения и разыгрываются критические явления, обычно заключена в узком интервале изменения внешних параметров и представляет собой картину катастрофических изменений в состоянии вещества и таких впечатляющих явлений, как критическая опалесценция. Появление работы Окстоби и Гилберта [119] способствовало новому, повышенному интересу к изучению критической опалесценции и влияния на различные характеристики рассеянного света двукратного и многократного рассеяния. Работа [119] указала новый не тривиальный путь определения абсолютной величины интегральной интенсивности рассеянного света. Частично описание исследований в этой области можно найти в обзорах [98, 99] и цитированной там литературе.

Поведение интенсивности и спектров света, рассеянного вследствие флуктуации таких термодинамических величин, как давление, энтропия, температура и концентрация, изучено детально в различных условиях, что отчасти можно видеть из написанного выше.

Иначе дело обстоит с изучением спектра света, рассеянного в критической области вследствие флуктуации такого внутреннего параметра, как анизотропия.

Другими словами, как критическое состояние будет влиять на крыло линии Рэлея или спектр деполаризованного рассеянного света? И будет ли вообще как-нибудь влиять на этот спектр?

Насколько известно автору, до появления наших первых экспериментальных исследований [217, 218] ни теоретических, ни экспериментальных работ по этому вопросу не было сделано. Между тем, поведение флуктуаций анизотропии при фазовых превращениях представляется существенным, а спектр света, рассеянного вследствие таких флуктуаций, возможно, даст ответ на вопрос о характере поведения анизотропных молекул в критической области.

Перед началом эксперимента у каждого из авторов работ [217, 218] были свои представления о том, что должно случиться с крылом линии Рэлея в критической области. В состав раствора должна входить хотя бы одна из двух жидкостей, обладающей хорошо развитым крылом линии Рэлея. Первым изученным раствором был нитробензол-н-гексан. Свет, рассеянный в этой системе, анализировался интерферометром Фабри–Перо с двумя различными областями дисперсии (свободная область спектра в интерферометре) $\Delta\nu = 1,833$ и $16,7 \text{ см}^{-1}$. В результате опыта было обнаружено существенное сужение спектра деполаризованного рассеяния. С большой погрешностью $\sim 50\%$ был определен критический индекс для температурного изменения времен релаксации τ_1 и τ_2 (см. выше, а также рис. 18). Для расходящихся частот этот индекс оказался равным около 0,6.

Такая же качественная картина сужения в работе [217] наблюдалась и для раствора анилин–циклогексан.

В развитии этого исследования в [218] были снова подвергнуты исследованию растворы нитробензол-н-гексан и раствор n -додекан- β, β' -дихлордиэтиловый эфир. И в этих случаях наблюдалась картина сужения деполаризованного спектра.

Помимо названных выше работ были также выполнены исследования в развитии такого направления [217, 219–223], а кроме того значительная часть диссертации Утаровой [219] и Колесникова [149] были посвящены тому же вопросу.

Спектральные исследования в критической области осложняются критической опалесценцией, где большую роль играет двойное и многократное рассеяние света, а такое рассеяние приводит к деполаризации света линейно поляризованного в плоскости, перпендикулярной плоскости рассеяния. По этой причине нужна особенно тщательная юстировка всей системы, чтобы избежать паразитного рассеяния. Эта трудность была очевидна с самого начала работы и поэтому мы отнесли к опыту с особой осторожностью. Описание всех деталей проделанной работы можно найти в диссертациях Утаровой [219], Колесникова [149] и Сабирова [45], включая описание установки для одновременной регистрации спектра деполаризованного рассеянного света двумя интерферометрами Фабри–Перо с разными областями дисперсии и ряд других приемов и предосторожностей против возможных искажений результатов опыта критической опалесценцией.

Для примера на рис. 34 приведен график зависимости времени релаксации анизотропии τ_2 от $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ в логарифмическом масштабе для раствора нитробензол-

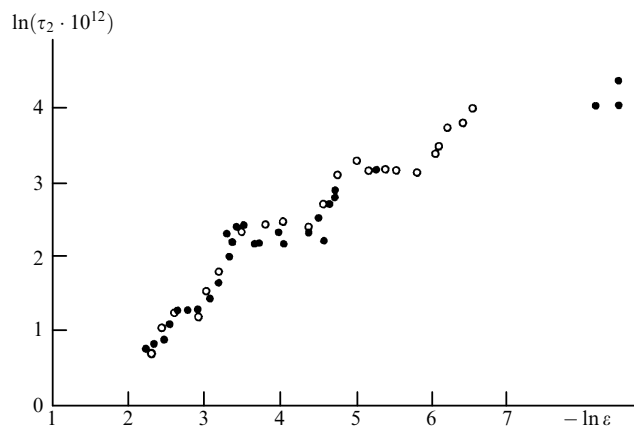


Рис. 34. Зависимость времени релаксации анизотропии τ_2 (величина, обратная полуширине крыла линии Рэлея) от $\Delta T = T - T_c$ в логарифмическом масштабе ($\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, ΔT меняется от 40°C до $0,08^\circ\text{C}$) в растворе нитробензол-н-гексан [218]

н-гексан. Интервал изменения $\Delta T = T - T_c$ от 40°C до $0,08^\circ\text{C}$.

Участок кривой, соответствующий τ_1 , не изучался, поскольку на него возможно заметное влияние деполаризованного света вследствие критической опалесценции и он мал по протяженности. Подробней см. [149, 219].

Приблизительно в одно и то же время появились две теоретические работы, которые могут быть привлечены к описанию эффекта сужения спектра деполаризованного рассеянного света в растворах. Это работа Чабан [226], которая и была развита для описания наблюдавшегося сужения и работа Вильсона [227], которая была доложена на конференции раньше и относилась к другому вопросу, но касалась поведения коэффициента поворотной диффузии вблизи критической точки раствора, и тем самым прямо касалась рассматриваемой проблемы, поскольку время релаксации анизотропии τ , коэффициент поворотной диффузии D_r согласно формулам Стокса–Дебая и Эйнштейна связаны простым соотношением

$$\tau = (6D_r)^{-1} \sim (T - T_c)^\sigma. \quad (93)$$

Здесь $D_r = kT/8\pi\eta r^3$. Согласно Вильсону в критической области следует r заменить на r_c . Пользуясь результатами, полученными раньше, следует написать, что $r_c \sim \varepsilon^{-0,63}$, и тогда $\tau \sim \varepsilon^{-\sigma}$, где $\sigma \sim 2 \dots$. В работе Вильсона $\sigma = 3/2$.

В теории Чабан [226] в качестве причины сужения деполаризованного спектра вблизи T_c рассматривается расходимость флуктуации концентрации. В этой теории в выражении для свободной энергии учитывается произведение среднего квадрата флуктуации тензора анизотропии на средний квадрат флуктуации концентрации.

В теории Чабан [226] для времени релаксации анизотропии получено следующее выражение

$$\tau = (a + b\varepsilon^\sigma)^{-1}. \quad (94)$$

Здесь a и b — слабо зависящие от температуры параметры, а критический индекс $\sigma = 0,8$. Отметим здесь лишь, что формулы (93) и (94) соответствуют совершенно различным механизмам сужения деполаризован-

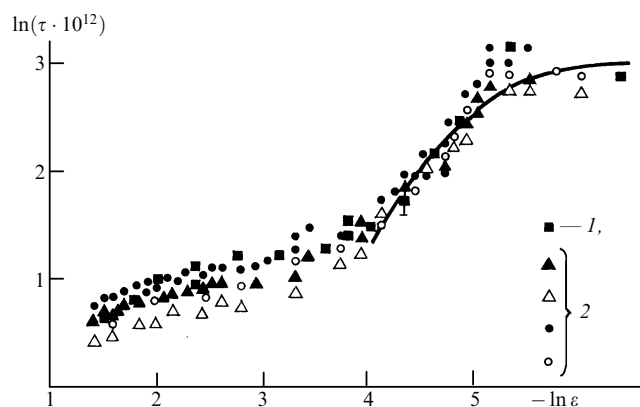


Рис. 35. Зависимость $\ln \tau$ от $\ln \varepsilon$ в растворе сероуглерод–этиловый спирт. 1 — τ найдено из полуширины линии комбинационного рассеяния $\text{CS}_2 \nu = 656 \text{ см}^{-1}$, 2 — остальные точки разной конфигурации соответствуют разной обработке крыла линии Рэлея. Сплошная линия — теория, формула (94) — $\tau = 22 \cdot 10^{-12} (1,5 \cdot 10^4 \varepsilon^2 + 1)^{-1}$ [220]

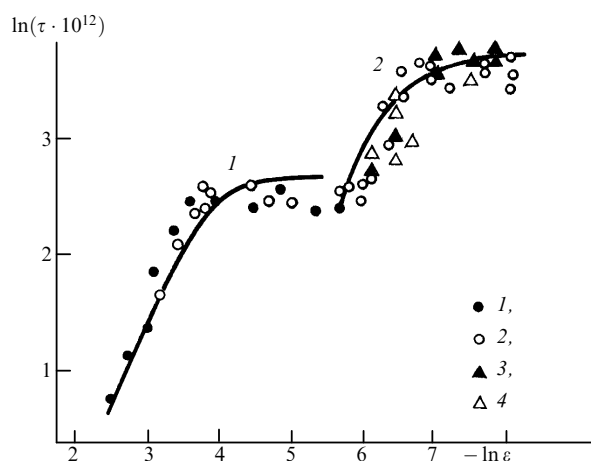


Рис. 36. Зависимость $\ln \tau$ от $\ln \varepsilon$ для крыла линии Рэлея в растворе н-гексаден-β,β'-дихлорэтиловый эфир. Различные формы экспериментальных точек соответствуют обработке спектров, полученных на интерферометре Фабри–Перо с различной областью дисперсии. Сплошные кривые — расчет по формуле (94) теории [226]. 1 — $\tau = 13,8 \cdot 10^{-12} \cdot (8,67 \cdot 10^2 \varepsilon^2 + 1)^{-1}$, 2 — $\tau = 39,8 \cdot 10^{-12} \times (2,27 \cdot 10^5 \varepsilon^2 + 1)^{-1}$ [149]

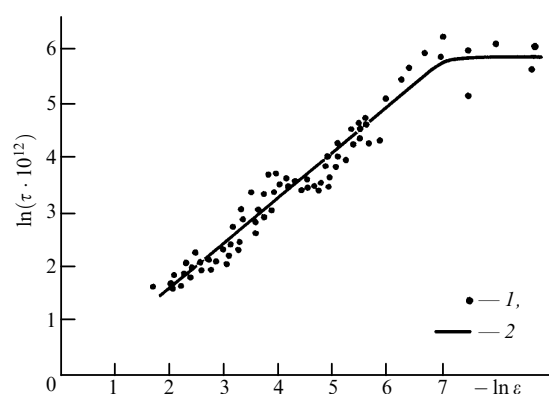


Рис. 37. Зависимость $\ln \tau_2$ от $\ln \varepsilon$ для крыла линии Рэлея в растворе н-додекан-β,β'-дихлорэтиловый эфир. Точками отмечены результаты опыта. Сплошная линия — расчет по (94) $(\sigma \tau)^{-1} = 0,018 + 5\varepsilon^{0,8}$ [219]

ного спектра и не исключено, что они оба действуют в реальном опыте.

Время релаксации анизотропии или величина, обратная полуширине крыла линии Рэлея (КЛР), в зависимости от температуры для различных растворов ведет себя по-разному. Так, в случае растворов сероуглерод–этиловый спирт КЛР монотонно сужается (рис. 35).

Чаше сужение происходит не монотонно, для примера см. рис. 36, где приведены данные для раствора н-гексадекан-β,β'-дихлорэтиловый эфир. На графике отчетливо видны два участка быстрого сужения КЛР, разделенные областью, где КЛР не меняется. Область спектра, соответствующая τ_1 , не исследовалась из-за паразитного влияния критической опалесценции. Во всем температурном интервале от $\Delta T = 27^\circ$ до $\Delta T = 0,1$ наблюдалось сужение крыла в 15 раз при изменении вязкости в 1,6 раза [149].

Для участков быстрого сужения (см. рис. 36) критический индекс согласуется с данными формулы (93) с $\sigma \sim 2$, но не описывает участки, где нет температурного хода, условно называемые областью насыщения.

Если, однако, игнорировать немонотонность, как это сделано на примере раствора н-додекан-β,β'-дихлорэтиловый эфир и провести линию согласно формуле (94), то получится то, что показано на рис. 37 с критическим индексом $\sigma = 0,8$.

На рис. 38 представлена зависимость $\ln(\tau \cdot 10^{12})$ от $\ln \varepsilon$ для раствора анилин–циклогексан. Кривые 1 и 2 отличаются различной обработкой результатов [225]. И в этом случае сужение КЛР не вызывает сомнения.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что деполяризованные линии комбинационного рассеяния (ЛКР) (или рамановские линии) состоят из части, слабо зависящей от температуры и части деполяризованной, существенно зависящей от температуры, и, поскольку природа деполяризованной части ЛКР "родственна" природе КЛР, можно полагать, что деполяризованная часть ЛКР будет вести себя так же, как КЛР.

Поэтому были предприняты исследования температурного поведения деполяризованных ЛКР в растворе сероуглерод–этиловый спирт. Изучались в этом растворе ЛКР $\text{CS}_2 \nu = 656 \text{ см}^{-1}$. Температурное поведение этой линии представлено на рис. 39, где по оси абсцисс

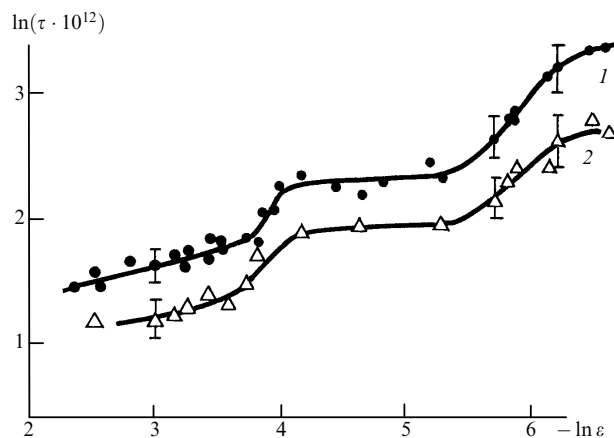


Рис. 38. Зависимость $\ln \tau$ от $\ln \varepsilon$ для КЛР в растворе анилин–циклогексан. Две кривые 1,2 соответствуют двум разным способам учета фона [225]

отложено $\Delta t = T - T_c$ и T/η . Из рисунка следует, что вдали от критической температуры ширина ЛКР зависит от T/η , но в интервале Δt от 4,6 до 1,2 наблюдается существенное сужение ЛКР, хотя вязкость в этом интервале температур меняется ничтожно. Пунктирная линия есть результат экстраполяции, а пересечение с осью ординат дает возможность найти и "остаточную" ширину. Такая же остаточная ширина была установлена в чистом сероуглероде [149].

Аналогичные исследования были проделаны и для раствора нитробензол-н-гексан для деполаризованных линий КР в нитробензоле. На рис. 40 представлены результаты измерения ширины деполаризованных линий нитробензола $\nu_1 = 610 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 1345 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3 = 1586 \text{ см}^{-1}$ в тех же координатах, что и на рис. 39. Выяснилось, что при приближении к критической точке все три линии обнаруживают особенность сужения, но неожиданным оказалось, что эта особенность для каждой линии обнаруживается в другом температурном интервале. Этот эффект еще требует своего физического объяснения. Исследование зависимости ширины линий 610; 1345 и 1586 см^{-1} от величины T/η во всем температурном интервале дает линейную зависимость и никаких особенностей не обнаруживает в чистом нитробензоле [149, 238].

В наших экспериментах распределение интенсивности в КЛР описывается по крайней мере двумя лоренцианами, как это показано на многочисленных примерах, начиная с 1945 г. [132]. Этот факт многократно подтверждался разными авторами, что описано в книгах [11, 144]. В растворах остаются все те же два лоренциана, а иногда их оказывается три.

Как уже указано выше, разные лоренцианы по-разному меняются с температурой (вязкостью) и поэтому в действительности возникает довольно сложная картина динамики изменения распределения интенсивности в крыле линии Рэлея с изменением температуры. Для успешного изучения эффектов сужения КЛР или деполаризованной части ЛКР нужно выбирать растворы, в которых хотя бы одна компонента состояла из анизотропных молекул. Сложная "игра" лоренцианов с температурой может создавать иллюзию неизменности спектра, если изучать некоторый его участок. Не наблюдалось сужение КЛР в растворе нитроэтан-изооктан [228] и в системе нитрометан-н-амиловый спирт [229]. После публикации первых работ по изучению температурного поведения крыла линии Рэлея в критических растворах появилась публикация Бейсенса и др. [230], которые выполнили некоторые эксперименты, вызывающие недоумение. В этих работах КЛР в растворе "описано" одним лоренцианом, между тем как там отчетливо наблюдается по меньшей мере два. Наблюдено увеличение интенсивности при понижении температуры — результат, который при отрицании эффекта сужения КЛР никак нельзя себе представить. Это находится в противоречии с опытами и теориями рассеянного света вообще. Выполнены некоторые исследования и другими авторами [231, 232]. Подробный анализ работ, в которых не удалось наблюдать эффекта сужения КЛР, выполнен в диссертациях [149, 219, 229], а также в подробной работе [225].

Крыло линии Рэлея, несомненно, происходит из-за изменения во времени флуктуаций анизотропии. В изме-

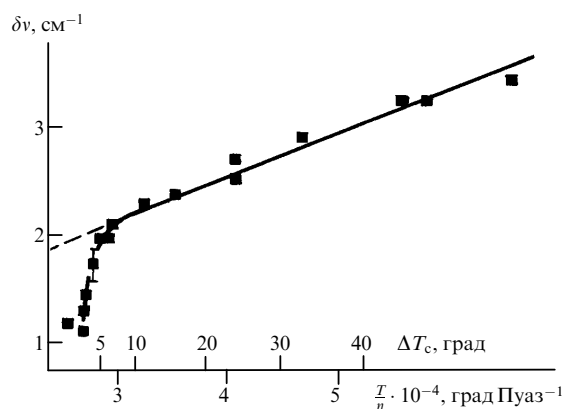


Рис. 39. Зависимость полуширины деполаризованной линии комбинационного рассеяния $\delta\nu$ в CS_2 $\nu = 656 \text{ см}^{-1}$ от T/η и от Δt в растворе сероуглерод-этиловый спирт [220]

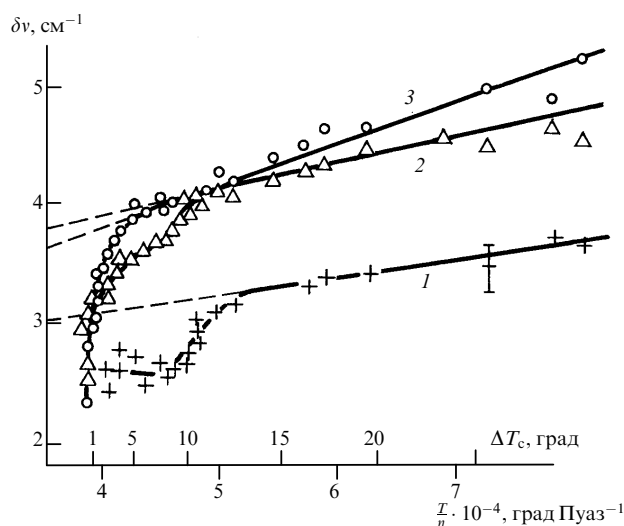


Рис. 40. Зависимость полуширины $\delta\nu$ в см^{-1} деполаризованных линий комбинационного рассеяния от Δt и T/η в растворах нитробензол-н-гексан. Значения, полученные для ЛКР: $\nu_1 = 610 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_2 = 1345 \text{ см}^{-1}$ (2), $\nu_3 = 1586 \text{ см}^{-1}$ (3) [143, 149]

нении флуктуаций анизотропии во времени главную роль играет поворотное движение анизотропных молекул. Если в критической области нет эффекта изменения спектра, это должно означать, что в этой области поворотное движение молекул не чувствует фазового перехода. Кроме того, результаты такого опыта в [230] находятся в противоречии с теорией [226, 227], между тем как результаты опытов [217, 218, 220–223, 225, 238] чисто качественно можно согласовать с указанными теориями. В этой области создалось неприятное положение, когда не только опыт противоречит теории, но и опыты разных групп авторов не согласуются между собой, даже когда изучается один и тот же раствор.

Все это свидетельство того, что в этой интересной области необходимы новые опыты с совершенной аппаратурой и более обширные, чем до сих пор, теоретические исследования поведения поворотного движения молекул при фазовом переходе в критической области.

Некоторые существенные результаты получены довольно давно [233–237], но поведение поворотного движе-

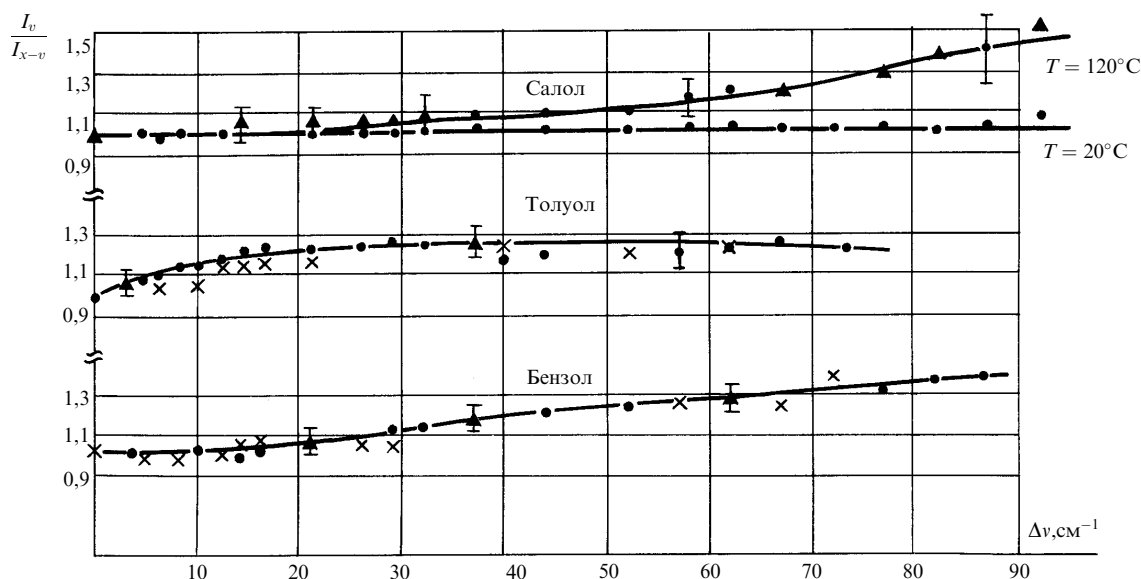


Рис. 41. Асимметрия угловой зависимости интенсивности света, рассеянного в КЛР, $I_\theta/I_{180-\theta}$ в зависимости от частоты для трех жидкостей [240]

ния в критической области анизотропных молекул, насколько известно автору, исчерпывается одной работой Вильсона [227].

Автору представляется, что вопрос о поворотном движении анизотропных молекул в критической области представляет собой интересное и важное направление физических исследований.

При развитии этой области следует также иметь в виду и принять в расчет, особенно при постановке опытов, новый вид рассеяния, указанный и рассчитанный Андреевым [239].

Этот новый вид рассеяния, не наблюдавшийся пока экспериментально, лежит спектрально вне рэлеевского рассеяния (несмещенная линия) и налагается на область крыла линии Рэлея. Новый вид рассеяния обусловлен тем физическим обстоятельством, что имеются флуктуации функции распределения тепловых флуктуаций. Волновые векторы рассеянного света при этом меньше обратной величины межчастичных расстояний и больше обратной длины волны возбуждающего света. В таком рассеянии будет присутствовать как поляризованное, так и деполаризованное рассеяние света.

Особенно важно подчеркнуть, что Андреев [239] на основании своего исследования приходит к выводу: "Ясно, однако, что рассматриваемый выше механизм должен обуславливать критическую опалесценцию для деполаризованного рассеяния, если в качестве флуктуирующей величины x иметь в виду критический параметр η ". Для интенсивности рассеяния в критической точке в рамках теории Ландау [13] для коэффициента экстинкции h получена формула

$$h = \frac{\Omega_s^4}{216\pi^2 c^4} \frac{(ab^3)^{-1/2}}{\varepsilon^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta} \right)^4. \quad (95)$$

Здесь Ω_s — частота рассеянного света, b — постоянная, а a зависит от температуры, как $T - T_c$ при $T \rightarrow T_c$, а для спектрального распределения интенсивности в [239]

получена следующая формула:

$$\frac{\partial h}{\partial \omega} = \frac{\Omega_s^4 |\omega|^{1/2} \omega}{216\pi^2 c^4 \varepsilon^2(\omega)} \left[\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S^4 v^4 T^2 \left(\frac{2\rho}{\gamma_1^3} \right)^{1/2} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial S} \right)_P^4 \frac{C_p^2}{2\rho^2 \chi^{3/2}} \right]. \quad (96)$$

Здесь ω — сдвиг частоты, v — скорость звука,

$$\gamma_1 = \left[\frac{4}{3} \eta + \eta' + \chi(\gamma - 1) \right],$$

остальные обозначения обычные.

Все рассуждения и расчеты, выполненные выше, относятся к таким флуктуациям, представляющим собой оптические неоднородности, которые по эффективному размеру гораздо меньше длины волны света. В этом случае индикатриса рассеяния для света, деполаризованного вследствие рассеяния на флуктуациях анизотропии, будет симметрична для углов рассеяния θ и $180 - \theta$.

В работе Зайцева и Старунова [240] было измерено отношение интенсивности $I_\theta/I_{180-\theta}$ в зависимости от сдвига частоты ω в спектре деполаризованного света, рассеянного в бензоле, толуоле, салоле и некоторых других жидкостях.

На рис. 41 показаны результаты такого измерения для трех жидкостей. В бензоле до 20 см^{-1} $I_\theta/I_{180-\theta}$ равно единице, а при более высоких частотах это отношение меняется и оказывается, что вперед рассеивается больше, чем назад в интервале от 20 до 90 см^{-1} . В салоле только при температуре 120°C возникает асимметрия, а для комнатной температуры во всем интервале частот отношение интенсивностей равно единице. Исследование такого рода в литературе, насколько известно автору, единственное, и возможное объяснение наблюдавшегося эффекта может быть разным. Одно из возможных объяснений состоит в том, что в течение кратных времен

$t \sim 1/\omega$ возникают флуктуации, эффективные размеры которых порядка длины волны света. Таких флуктуаций оказывается не мало, но живут они не долго по данным [240] от $2 \cdot 10^{-11}$ до $5 \cdot 10^{-13}$ с.

Эта экспериментальная и теоретическая задача возможно даст новые сведения о кинетике флуктуаций и заслуживает дальнейшего изучения.

Автор благодарен В.Л. Гинзбургу за детальное обсуждение рукописи статьи и многочисленные существенные замечания. За помощь при оформлении рукописи благодарю Т.С. Величкину, С.В. Кривохижу и В.С. Старунова.

Список литературы

1. Einstein A *Ann. d. Phys.* **22** 180 (1907)
2. Smoluchovsky M *Ann. d. Phys.* **25** 205 (1908)
3. Einstein A *Ann. d. Phys.* **33** 1275 (1910)
4. Mandelstam L I *Ann. d. Phys.* **41** 609 (1913)
5. Debye P *Ann. d. Phys.* **39** 789 (1912)
6. Мандельштам Л И *Полное собрание трудов* Т. 1–5 (М.: Изд-во АН СССР, 1948–1950)
7. Leontovich M A *Zs. Phys.* **72** 247 (1931)
8. Гинзбург В Л *УФН* **106** 151 (1972)
9. Гинзбург В Л *Теоретическая физика и астрофизика* (М.: Наука, 1987)
10. Фабелинский И Л *УФН* **63** 355 (1957)
11. Фабелинский И Л *Молекулярное рассеяние света* (М.: Наука, 1965); Fabelinskii I L *Molecular Scattering of Light* (New York: Plenum Press, 1968)
12. Леонтович М А *Введение в термодинамику. Статистическая физика* (М.: Наука, 1983)
13. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1976)
14. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986)
15. Келих С *Молекулярная нелинейная оптика* (М.: Наука, 1981)
16. Рытов С М *Модулированные колебания и волны* (М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940)
17. Мандельштам Л И *ЖРФХО* **58** 381 (1926); в кн. [6], т. 1
18. Brillouin L *Ann. de Phys.* **17** 88 (1922)
19. Gross E F *Nature* **126** 201, 400, 603 (1930)
20. Фабелинский И Л, Шустин О А *ДАН СССР* **92** 285 (1953)
21. Молчанов В А, Фабелинский И Л *ДАН СССР* **105** 248 (1953)
22. Маш Д И, Старунов В С, Тиганов Е В, Фабелинский И Л *ЖЭТФ* **47** 783 (1964)
23. Лорд Релей *Теория звука* (М.; Л.: ОГИЗ, 1944)
24. Ламб Г *Гидродинамика* (М.; Л.: ОГИЗ, 1947)
25. Исакович М А *Общая акустика* (М.: Наука, 1973)
26. Chandrasekharan V *Proc. Ind. Acad. Sci.* **A33** 183 (1951)
27. Вихренко В С *УФН* **113** 127 (1974)
28. Gross E F, Khvostikov *Phys. Rev.* **42** 579 (1932); Raghavendra Rao B V *Nature* **139** 885 (1937); Venkatesvaran C S *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **15** 371; 362 (1942); Sunanda Bai K *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **18** 210 (1943)
29. Мандельштам Л И, Леонтович М А *ЖЭТФ* **7** 438 (1937)
30. Brody E M, Cummins H Z *Phys. Rev. Lett.* **21** 1263 (1968)
31. Рассеяние света в твердых телах (Под ред. Кордоны М, Гюнтеродта Г) (М.: Мир, вып. I — 1979, вып. II — 1984, вып. III — 1985, вып. IV — 1986)
32. Fleury P A, Lyons K Optical studies of structural phase transition, in *Topics in Current Physics Phase Transition I* (Eds. Muller K A, Thomas H) Berlin; New York: Springer-Verlag, 1981
33. Fleury P A *Phys. Rev. Lett.* **17** 84 (1966)
34. Котгам М Г, Локвуд Д Дж *Рассеяние света в магнетиках* (М.: Наука, 1991)
35. Альтшулер С А, Козырев Б М *Электронный парамагнитный резонанс* (М.: Наука, 1972)
36. а) Borovik-Romanov A S, Kreines N M *Brillouin-Mandelstam Scattering from Thermal and Excited Magnons* (Amsterdam: North-Holland, 1982); б) Демокритов С О, Крейнс Н М, Кудинов В И *ЖЭТФ* **92** 689 (1987)
37. Brya W T, Geshwind S, Devlin G E *Phys. Rev. Lett.* **21** 1800 (1968)
38. Альтшулер С А, Валишев Р М, Хасанов А Х *Письма ЖЭТФ* **10** 179 (1969)
39. White D L J. *Appl. Phys.* **33** 2547 (1962)
40. Мак-Фи Дж *Распространение и усиление звуковых волн в пьезоэлектрических полупроводниках*, в кн. *Физическая акустика* (Под ред. Мэзона У) (М.: Мир, 1969) т. IV
41. Wetling W *Phys. Lett.* **A25** 193 (1967)
42. Величкина Т С, Яковлев И А и др. *ФТТ* **28** 55 (1986)
43. Величкина Т С, Яковлев И А и др. *Письма ЖЭТФ* **35** 342 (1982)
44. Gamon R W, Swinney H L, Cummins H Z *Phys. Rev. Lett.* **19** 1467 (1967)
45. Сабиров Л *Спектры молекулярного рассеяния света и распространение гиперзвука в жидкостях и расслаивающихся растворах*. Докторская диссертация (Самарканд: Гос. университет, 1987)
46. Andronov A A, Leontovich M A *Zs. Phys.* **38** 485 (1926); Андронов А А *Собрание трудов* (М.: Изд-во АН СССР, 1956); Леонтович М А *Избранные труды* (М.: Наука, 1985)
47. Kaye R H, Ingrad K Y *Phys. Rev. Lett.* **20** 248 (1968)
48. Сандеркок Дж В кн. *Рассеяние света в твердых телах* (Под ред. Кордоны М) (М.: Мир, 1985) вып. III, гл. 6
49. Фабелинский И Л, Чистый И Л *УФН* **119** 487 (1976)
50. Dufour C *Ann. de Phys.* **6** 5 (1951)
51. Houston W V *Phys. Rev.* **29** 478 (1927)
52. Hariharan P, Sen A D J. *Opt. Soc. Am.* **51** 398 (1961)
53. Sandercock J R *Opt. Commun.* **2** 73 (1970)
54. Sandercock J R *Phys. Rev. Lett.* **28** 237 (1972)
55. Флери П *Рассеяние света как метод исследования фононов и других возбуждений*, в кн. *Физическая акустика* (Под ред. Мэзона, Терстона) (М.: Мир, 1973) т. VI
56. Dil J G *Rep. Prog. Phys.* **45** 286 (1982)
57. Chu B *Laser Light Scattering* (New York; London: Academic Press, 1974)
58. Кросиньяни Б, Порто П Д, Бертолотти М *Статистические свойства рассеянного света* (М.: Наука, 1980)
59. Sandercock J R *Sol. Stat. Commun.* **15** 1715 (1974); **26** 547 (1978)
60. Aleksandrov V V, Velichkina T S, Yakovlev et al. a) *Sol. Stat. Commun.* **73** 559 (1990); б) *Phys. Lett. A* **162** 418 (1992)
61. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **13** 243 (1943)
62. Venkatesvaran C S *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **15** 316 (1942)
63. Фабелинский И Л *Молекулярное рассеяние света в жидкостях*. Докторская диссертация (М.: ФИАН, 1955); *Тр. ФИАН* **9** (1958)
64. Фабелинский И Л *О тонкой структуре линии рэлеевского рассеянного света в газах*, в кн. *Исследования по экспериментальной и теоретической физике* (М.: Изд-во АН СССР, 1959)
65. Маш Д И, Морозов В В, Старунов В С, Фабелинский И Л *Письма ЖЭТФ* **2** 562 (1965)
66. Estman D P, Wiggins T A, Rank D H *Appl. Optics* **5** 879 (1966)
67. Greytak T J, Benedek G B *Phys. Rev. Lett.* **17** 179 (1966)
68. J. de Phys. **33** Suppl. an Nr. 2–3 (1972); Boley C D, Yip. S, C1-43; Gornell W S, Wang C S, C1-51; Cazabat-Longuequeue A M, Lallemand P C1-57
69. Андреева Т Л, Малюгин А В *ЖЭТФ* **92** 1549 (1987); **97** 1566 (1990)
70. Андреева Т Л, Малюгин А В *УФН* **150** 525 (1986)
71. Лаллеман Р *Рассеяние света в жидкостях и газах*, в кн. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов* (М.: Мир, 1978)
72. Vinen W F Light scattering by liquid helium in book *Light Scattering In Physics, Chemistry and Biology* (London: The Royal Society, 1980); Vinen W F, Hurd D L *Adv. Phys.* **27** 533 (1978)
73. Gross E F *Zs. Phys.* **63** 685 (1930)
74. Ramm W *Phys. Zs.* **35** 111 756 (1934)
75. Raman C V, Rao B V R *Nature* **139** 58 (1937); **141** 242 (1938)
76. Venkatesvaran C S *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **15** 362 (1942)
77. Величкина Т С *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **17** 546 (1953); *Тр. ФИАН* **9** 59 (1958)
78. Rank D H, Douglas A E *J. Opt. Soc. Am.* **38** 966 (1948)
79. Песин М С, Фабелинский И Л *ДАН СССР* **129** 299 (1959)
80. Песин М С, Фабелинский И Л *ДАН СССР* **135** 1114 (1960)
81. Krishnan R S *Nature* **165** 933 (1950)

82. Flubacher P, Leadbater A J, Morrison J A, Stoicheff B P *J. Phys. and Chem. Sol.* **12** 53 (1960)
83. Griffin A *Rev. Mod. Phys.* **46** 167 (1968)
84. Wehner R K, Klein R *Physica* **62** 161 (1972)
85. Мандельштам Л И *ДАН СССР* **2** 219 (1934), в кн. [6], т. 1
86. Леонтович М А *ДАН СССР* **1** 97 (1935); *ЖЭТФ* **9** 40 (1938); *Избранные труды* (М.: Наука, 1985)
87. Ландсберг Г С, Шубин А А *ЖЭТФ* **9** 1309 (1939); Ландсберг Г С *Избранные труды* (М.: Изд-во АН СССР, 1958)
88. Владимирский В В *ДАН СССР* **38** 229 (1943)
89. Чистый И Л Исследование спектров молекулярного рассеяния света ряда кристаллов с помощью ионного аргонового лазера непрерывного действия *Тр. ФИАН* **102** (1977)
90. Procaccia I, Ronis D, Oppenheim I *Phys. Rev. Lett.* **42** 287 (1979); *Phys. Rev.* **A19** 1290 (1979); Kirkpatrick T, Cohen E G D, Dorfman J R *Phys. Rev. Lett.* **42** 862 (1979); **44** 472 (1980); van der Zwan G, Bedeaux D, Mazur P *Physica A* **107** 491 (1981); Kirkpatrick T R, Cohen E G D, Dorfman J R *Phys. Rev. A* **26** 972 995 (1982)
91. Griffin A *Canad. J. Phys.* **46** 2843 (1968)
92. Tremblay A-M S, Arai M, Siggia E D *Phys. Rev. A* **23** 1451 (1981)
93. Tremblay A M S Theories of Fluctuation in nonequilibrium systems In *Lect. Not. Phys.* **199** (Recent Development in Nonequilibrium Thermodynamics) (1984)
94. Beysens D, Garrabos Y, Zalczer G *Phys. Rev. Lett.* **45** 403 (1980)
95. Kieft H, Clouter M J, Penney R *Phys. Rev. B* **30** 4017 (1984)
96. Low B M, Segre P N, Gammon R W, Sengers J V *Phys. Rev. A* **41** 816 (1990); Kirkpatrick T B, Cohen E G D, Dorfman J R *Phys. Rev. A* **26** 995 (1982)
97. Hohenberg P C, Halperin B I *Rev. Mod. Phys.* **49** 435 (1977)
98. Лакоза Е А, Чалый А В *ЖЭТФ* **72** 875 (1977); *УФН* **140** 393 (1983)
99. Зубков Л А, Романов В П *УФН* **154** 615 (1988)
100. Стенли Г *Фазовые переходы и критические явления* (М.: Мир, 1973)
101. Анисимов М А *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (М.: Наука, 1987)
102. Cummins H Z Light scattering spectra of critical phenomena, in *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*. Course LI. Critical Phenomena (New York; London: Academic Press, 1971)
103. Поташинский А З, Покровский В Л *Флуктуационная теория фазовых переходов* (М.: Наука, 1982)
104. Гольдберг У И Исследование рассеяния света в критической области в жидкостях, в кн. *Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов* (М.: Наука, 1990)
105. Ornstein L S, Zernike F *Phys. Zs.* **19** 134 (1918); **27** 761 (1926)
106. Chisty I L, Fabelinskii I L, Kitaeva V F, Osiko V V, Pisarevskii Yu, Sel'vestrova I M, Sobolev N N *J. Raman Spectroscop.* **6** 183 (1977)
107. Фишер М *Природа критического состояния* (М.: Мир, 1968)
108. Коморов Л И, Фишер И З *ЖЭТФ* **43** 1928 (1962)
109. Сунин Г Л Критические явления в жидкостях, в кн. [71]
110. Alpert S S, Yeh Y, Lipsworth E *Phys. Rev. Lett.* **14** 486 (1965)
111. Чайков Л Л Изучение особенностей флуктуации концентрации в критической области бинарных растворов методом корреляционной спектроскопии *Тр. ФИАН* **207** (1991)
112. Scott J F *Rev. Mod. Phys.* **46** 83 (1974)
113. Гинзбург В Л, Леванюк А П, Собянин А А *УФН* **130** 615 (1980); в кн. [104]
114. Kawasaki K in [102]
115. Kawasaki K *Phys. Rev.* **50** 291 (1966)
116. Kadanoff L, Swift J *Phys. Rev.* **166** 89 (1968)
117. Kawasaki K *Ann. of Phys.* **61** 1 (1970)
118. Ferrell R A *Phys. Rev. Lett.* **24** 1169 (1970); Perel R, Ferrell R A *Phys. Rev. Lett.* **29** 51 (1972); Perel R, Ferrell R A *Phys. Rev. A* **26** 2358 (1972)
119. Oxtoby D W, Gelbart M W *J. Chem. Phys.* **61** 2957 (1974)
120. Chen S H, Lai C C, Rouch J, Tartaglia P *Phys. Rev.* **27** 1085 (1983)
121. Burstyn H C, Sengers J V *Phys. Rev. A* **25** 448 (1982)
122. Bhattacharjee J K, Ferrell R A, Basu R S, Sengers T V *Phys. Rev. A* **26** 1469 (1981)
123. Кривохижа С В, Луговая О А, Фабелинский И Л, Чайков Л Л, Цитровский А, Яни П *ЖЭТФ* **103** 115 (1993)
124. Давидович С А, Шендер И И *ЖЭТФ* **95** 1289 (1989)
125. Зайцев В П, Кривохижа С В, Фабелинский И Л, Чайков Л Л *Письма ЖЭТФ* **43** 85 (1986)
126. Кривохижа С В, Фабелинский И Л, Чайков Л Л *Изв. вузов. Радиофизика* **30** 308 (1987)
127. Walker J S, Vause C A *J. Chem. Phys.* **79** 2660 (1983)
128. Кривохижа С В, Фабелинский И Л, Чайков Л Л *Письма ЖЭТФ* **57** 21 (1993)
129. Swinney H L, Henry D L *Phys. Rev. A* **8** 2586 (1973)
130. Landau L D, Plachek G *Phys. Zs. Sowjet union* **5** 172 (1934); Ландау Л Д *Собрание трудов* (М.: Наука, 1969) т. I
131. Леонтович М А *J. Phys. USSR* **4** 499 (1941), в кн. [46]
132. Фабелинский И Л *Известия АН СССР. Сер. физ.* **9** 186 (1945)
133. Фишер И З *ЖЭТФ* **81** 540 (1981)
134. Старунов В С *ДАН СССР* **153** 1055 (1963); *Опт. и спектр.* **18** 300 (1965)
135. Duguay M A, Hansen J W *Appl. Phys. Lett.* **15** 192 (1969); *Opt. Commun.* **1** 254 (1969)
136. Песин М С, Фабелинский И Л *УФН* **120** 273 (1976)
137. а) Фабелинский И Л *Опт. и спектр.* **2** 510 (1957); б) *Нелинейная спектроскопия* (Под ред. Бломбергена Н) (М.: Мир, 1979); *Сверхкороткие световые импульсы* (Под ред. Шаниросы) (М.: Мир, 1981); *Ultrafast Phenomena V* (Eds. Fleming G R, Siegman A E) (Berlin: Springer-Verlag, 1986)
138. Mayer G, Gires F C R. *Ac. Sci. (Paris)* **258** 2039 (1964)
139. Maker P D, Terhune R W, Savage C M *Phys. Rev. Lett.* **12** 507 (1964)
140. Halbout J M, Tang C L *Appl. Phys. Lett.* **40** 765 (1982)
141. Greene B I, Farrow R C J. *Chem. Phys.* **77** 4779 (1982)
142. Lotshaw W T, McMorrow D, Kalpouzoz G A, Kenney-Wallace G A *Chem. Phys. Lett.* **136** 323 (1987)
143. Fabelinskii I L, Kolesnikov G I, Starunov V S *Opt. Commun.* **20** 130 (1977); *Письма ЖЭТФ* **24** 73 (1976)
144. Вукс М Ф *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977)
145. Зайцев В П, Старунов В С, Фабелинский И Л *Приборы и техн. эксперимента* (1) 221 (1964)
146. Старунов В С, Тиганов Е В, Фабелинский И Л *Письма ЖЭТФ* **4** 262 (1966)
147. Старунов В С, Тиганов Е В, Фабелинский И Л *Письма ЖЭТФ* **5** 317 (1967)
148. Коваленко К В, Кривохижа С В, Фабелинский И Л *ДАН СССР. Физика* **333** 603 (1993)
149. Колесников Г И Экспериментальное исследование спектров теплового рассеяния света в жидкостях и растворах. Канд. диссертация (1977); *Тр. ФИАН* **118** (1980)
150. Колесников Г И, Старунов В С, Фабелинский И Л, в кн. *Сборник докладов по акустооптической спектроскопии* (Ташкент: Фан, 1976)
151. Stegeman G I A, Stoicheff B P а) *Phys. Rev. Lett.* **21** 202 (1968); б) *Phys. Rev. A* **7** 1160 (1973)
152. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945)
153. Herzfeld K F, Litovitz T A *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (New York; London: Academic Press, 1959)
154. Bhatia A B *Ultrasonic Absorption* (Oxford: Clarendon Press, 1967)
155. Коваленко К В, Кривохижа С В, Фабелинский И Л, Чайков Л Л *Письма ЖЭТФ* **58** 395 (1993)
156. Shyr-Jin-Tsay, Kivelson D *Molec. Phys.* **29** 1 (1975)
157. Alms G R, Bauer D R, Brauman J I, Pecora R J. *Chem. Phys.* **59** 5304 (1973)
158. Sixoa P, Bezot P, Searby G M *Molecul. Phys.* **30** 1149 (1975)
159. Erenight G, Stoicheff B P *J. Chem. Phys.* **60** 2536 (1974)
160. Fabelinskii I L, Starunov V S *Appl. Optics* **6** 1793 (1967)
161. Сабиров Л М, Старунов В С, Фабелинский И Л *Письма ЖЭТФ* **8** 399 (1968)
162. Тиганов Е В Исследование распространения продольных и поперечных гиперзвуковых волн в жидкостях методом светорассеяния *Тр. ФИАН* (1972)
163. Stigeman G I A Light scattering from thermal waves in Liquids. Thesis (University of Toronto, 1969)
164. Фабелинский И Л *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **11** 382 (1947)
165. Fabelinskii I L, Sabirov L M, Starunov V S *Phys. Lett. A* **29** 414 (1969)

166. Сабиров Л М, Старунов В С, Фабелинский И Л *ЖЭТФ* **60** 146 (1971)
167. Fabelinskii I L, Starunov V S *J. de Phys. Supl.* **33** C1-215 (1972)
168. Сабиров Л М Спектры светорассеяния и распространение продольного и поперечного гиперзвука в вязких жидкостях. Канд. диссертация (М.: ФИАН, 1970); *Тр. ФИАН* **72** 107 (1974)
169. Старунов В С, Фабелинский И Л *ЖЭТФ* **66** 1740 (1974)
170. Рождественская Н Б, Зубков Л А *Опт. и спектр.* **28** 599 (1970)
171. Гросс Е Ф, Романов В П, Соловьев В А, Чернышева Е О *ФТТ* **11** 3686 (1969)
172. Berne B J, Pecora R *Dynamic Light Scattering* (New York; London: John Wiley and Sons, 1976)
173. Фабелинский И Л *УФН* **126** 124 (1978); Фабелинский И Л *К истории открытия комбинационного рассеяния* (М.: Знание, 1982)
174. Мандельштам Л И, Ландсберг Г С, Леонтович М А *Zs. Phys.* **60** 354 (1930)
175. Tamm Ig *Zs. Phys.* **60** 345 (1930); перевод: Тамм И Е *Собрание научных трудов* (М.: Наука, 1975) т. 1
176. Leontovich M A, Mandelstam S L *Sov. Phys.* **1** 317 (1932)
177. Matossi F *Zs. Phys.* **92** 425 (1934); **96** 698 (1935)
178. Мотулевич Г П *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **11** 390 (1947)
179. Рытов С М *ЖЭТФ* **33** 166 (1957)
180. Рытов С М *ЖЭТФ* **33** 514 (1957)
181. Рытов С М *ЖЭТФ* **33** 669 (1957)
182. Романов В П, Соловьев В А, Филатова Л С *ЖЭТФ* **58** 887 (1970)
183. Рытов С М *ЖЭТФ* **58** 2154 (1970)
184. Рытов С М *ЖЭТФ* **59** 2130 (1970)
185. Романов В П, Соловьев В А *Опт. и спектр.* **29** 884 (1970)
186. Романов В П, Соловьев В А, Филатова Л С *ЖЭТФ* **61** 2103 (1971)
187. Романов В П, Соловьев В А, Филатова Л С *Опт. и спектр.* **34** 539 (1973)
188. Mountain R D *Rev. Mod. Phys.* **73** 593 (1966)
189. Mountain R D *J. Res. NBS. A. Phys. Chem. A* **70** 207 (1966)
190. Mountain R D *J. Res. NBS. A. Phys. Chem. A* **73** 593 (1969)
191. Cabannes J, Daure P C R. *Ac. Sci. (Paris)* **186** 1533 (1928)
192. Raman C V, Krishnan K S *Nature* **122** 278, 882 (1928)
193. Keyes J, Kivelson D J. *Chem. Phys.* **54** 1786; *Erat.* **55** 986 (1971)
194. Keyes J, Kivelson D J. *de Phys. Supl.* (2–3) C1-231 (1972)
195. Volterra V *Phys. Rev.* **180** 156 (1969)
196. Andersen H C, Pecora R J. *Chem. Phys.* **54** 1996, 2584 (1971)
197. Ben-Reuven A, Gershon M D J. *Chem. Phys.* **54** 1049 (1971)
198. Chung C H, Yip S *Phys. Rev.* **A4** 928 (1971)
199. Ailawadi N K, Berne B J, Forester D *Phys. Rev.* **A3** 1472 (1971)
200. Zamir E, Ben-Reuven A J. *de Phys. Supl.* C1-237 (1972)
201. Фабелинский И Л *ДАН СССР* **106** 822 (1956)
202. Kubo R J. *Phys. Soc. Japan* **12** 570 (1957); Mori H *Prog. Teor. Phys. (Kioto)* **33** 423; **34** 399 (1965); Felderhof B U, de Oppenheim I *Physica* **31** 1441 (1965); Zwongig R *Phys. Rev.* **144** 170 (1966)
203. Bezot P Hesse-Bezot C, Ostrowsky N A, Quentrec B *Molec. Phys.* **39** 549 (1980)
204. Chappell P J, Allen M P, Hallem R I, Kivelson D J. *Chem. Phys.* **74** 5929 (1981)
205. Старунов В С *ЖЭТФ* **61** 1583 (1971)
206. Старунов В С Тепловое и вынужденное рассеяние света. Докт. диссертация (М.: ФИАН, 1987)
207. Stegeman G I A, Stoicheff B P *Phys. Rev. A* **7** 1160 (1973)
208. Исакович М А, Чабан И А *ЖЭТФ* **50** 1343 (1966)
209. Barlow A J, Erginsav A, Zamb J *Nature* **237** 87 (1972)
210. Quentrec B, Bezot P *Molec. Phys.* **39** 427 (1980)
211. Bezot P, Hesse-Bezot C *Can. J. Phys.* **60** 1709 (1982)
212. Hynne F *Molec. Phys.* **41** 583 (1980)
213. Tao N J, Li G, Cummins H Z *Phys. Rev. B* **45** 686 (1992)
214. Андреева Т Л, Рубин П Л *Квант. электрон.* **11** 981 (1984)
215. Wang C H, Ma R J, Fytas G J. *Chem. Phys.* **78** 5863 (1983)
216. Wang C H, Hang J L J. *Chem. Phys.* **85** 794 (1986)
217. Атаходжаев А К, Кашаева Л М, Сабиров Л М, Старунов В С, Утарова Т М, Фабелинский И Л *Письма ЖЭТФ* **17** 95 (1973)
218. Fabelinskii I L, Starunov V S, Atakhodzaev A K, Sabirov L M, Utarova T M *Opt. Commun.* **15** 432 (1975)
219. Утарова Т М Спектры деполаризованного рассеяния света в расслаивающихся растворах. Канд. диссертация (М.: ФИАН, 1976); *Тр. ФИАН* **118** (1980)
220. Колесников Г И, Старунов В С, Фабелинский И Л *Письма ЖЭТФ* **24** 73 (1976)
221. Fabelinskii I L, Kolesnikov G I, Shreiner V Ya, Starunov V S *Phys. Lett. A* **59** 408 (1976)
222. Fabelinskii I L, Kolesnikov G I, Starunov V S *Opt. Commun.* **20** 130 (1977)
223. Fabelinskii I L, Starunov V S, Atakhodzaev A K, Sabirov L M, Utarova T M *Opt. Commun.* **20** 135 (1977)
224. Gershon N D, Oppenheim I Molecular motion in liquids from low frequency depolarized light scattering. In *Molecular Motion in Liquids* (Eds. Lascombe J, Reidel D) (Boston, USA, 1974) p. 553
225. Китаева В Ф, Колесников Г И, Соболев Н Н, Старунов В С, Фабелинский И Л, Шрейнер В Я *ЖЭТФ* **79** 431 (1980)
226. Чабан И А *ЖЭТФ* **69** 1550 (1975); *Опт. и спектр.* **44** 1198 (1978)
227. Wilson R In [224], p 175
228. Arefev I M *Opt. Commun.* **10** 277 (1974)
229. Кошаева Л М Исследование деполаризованного рассеяния света в расслаивающихся растворах различной концентрации. Канд. диссертация (Самарканд: СГУ, 1981)
230. Beysens D, Bourgon A, Zalcer G *Opt. Commun.* **15** 436 (1975); Beysens D, Zalcer G *Phys. Rev. A* **18** 2280 (1978); *Opt. Commun.* **27** 236 (1977)
231. Phillis J D I, Chappell P J, Kivelson D J. *Chem. Phys.* **68** 4031 (1978)
232. Petrula H L, Strous H L, Leo K Q H, Pecora R J. *Chem. Phys.* **68** 623 (1978); *Опт. и спектр.* **44** 1198 (1978)
233. Валиев К А, Эскин Л Д *Опт. и спектр.* **12** 758 (1962)
234. Валиев К А *Опт. и спектр.* **2** 98 (1963)
235. Валиев К А, Агишев А Ж *Опт. и спектр.* **16** 881 (1964)
236. Иванов Е Н *ЖЭТФ* **45** 1509 (1963)
237. Валиев К А, Иванов Е Н *УФН* **109** 31 (1973)
238. Казулина Д В, Алексеев Д В *Письма ЖЭТФ* **28** 569 (1978)
239. Андреев А Ф *Письма ЖЭТФ* **19** 713 (1974)
240. Зайцев Г И, Старунов В С *Письма ЖЭТФ* **4** 54 (1966)

THE SPECTRA OF MOLECULAR LIGHT SCATTERING AND SOME OF THEIR APPLICATIONS

I.L. Fabelinskii

P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences
53, Leninskii Prospekt, 117924, Moscow, Russia
Tel. (7-095) 135-2411

Some aspects of the theory of light scattered by optical inhomogeneties of different nature are discussed. Presented are the examples of applications of the spectroscopy to: propagation of hypersound in various media, and under different conditions, including the critical region at phase transitions; magnon spectra in antiferromagnetics; Mandel'stam–Brillouin (MB) piezoelectric spectra in semiconductors in static electric field; the phonon "bottleneck"; MB spectra under the conditions of stationary temperature gradient; the fine structure of the Rayleigh wing; the propagation of transverse hypersound in a medium with share viscosity varying in a wide range, and some other problems.

Bibliography — 240 references

Received 1 April 1994