

Вычислим теперь флуктуации энтропии  $S$  подсистемы. В качестве независимых переменных выберем  $V$  и  $\mathcal{E}$ . Рассуждая как в предыдущем примере, напишем

$$\overline{\Delta V \cdot \Delta \mathcal{E}} = 0, \quad (\overline{\Delta S^2})_V = \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} \right)_V^2 (\overline{\Delta \mathcal{E}^2})_V.$$

Так как  $\partial S / \partial \mathcal{E} = 1/T$ , то с учетом (97.17)

$$(\overline{\Delta S^2})_V = kC_V. \quad (97.21)$$

Если бы за независимые переменные были приняты  $P$  и  $I$ , то получилось бы

$$(\overline{\Delta S^2})_P = kC_P. \quad (97.22)$$

Рассмотрим теперь флуктуации давления  $P$ . Примем за независимые переменные  $V$  и  $T$ . Тогда

$$\overline{\Delta V \cdot \Delta T} = 0, \quad (\overline{\Delta P^2})_T = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 (\overline{\Delta V^2})_T,$$

или на основании формулы (97.9)

$$(\overline{\Delta P^2})_T = -kT \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (97.23)$$

Приняв за независимые переменные  $P$  и  $S$ , мы получили бы

$$(\overline{\Delta P^2})_S = -kT \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma kT \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (97.24)$$

где  $\gamma = C_P / C_V$ . При этом было использовано термодинамическое соотношение

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \gamma \quad (\text{см. т. II, § 47}).$$

Вычислим, наконец, флуктуации плотности вещества  $\rho$  в объеме  $V$ . Задача сводится просто к преобразованию формулы (97.9). Прежде всего заметим, что величина  $V \partial P / \partial V$  не зависит от величины объема  $V$ . Поэтому в таком выражении  $V$  можно заменить удельным объемом вещества  $v$ . Тогда

$$(\overline{\Delta V^2})_T = - \frac{VkT}{v (\partial P / \partial v)_T}.$$

Так как масса вещества  $V\rho$  в объеме  $V$  остается постоянной, то  $V \Delta \rho + \rho \Delta V = 0$ ,

Следовательно,  $(\Delta \rho)^2 = \left( \frac{\rho}{V} \right)^2 (\Delta V)^2$ , а потому

$$V (\overline{\Delta \rho^2})_T = - \frac{\rho^2 kT}{v (\partial P / \partial v)_T}. \quad (97.25)$$

Чем меньше объем  $V$ , тем больше относительные флуктуации плотности в нем.

## § 98. Рассеяние света

1. В прозрачной однородной среде бегущая плоская волна распространяется только в прямом направлении, не испытывая рассеяния в стороны. (Мы отвлекаемся от дифракции, предполагая, что ширина фронта волны достаточно велика, а следовательно, угол дифракционной расходимости мал.) Допустим теперь, что оптическая однородность среды нарушена, например множеством мельчайших частиц постороннего вещества, беспорядочно распределенных по объему среды. Примерами могут служить пыльный воздух,

туман, дым, эмульсии и суспензии с взвешенными в них посторонними частицами. Тогда показатель преломления будет меняться в пространстве весьма нерегулярно, но среднее значение его во всяком малом объеме, содержащем еще очень много макроскопических неоднородностей, будет оставаться одним и тем же во всей среде. Такую среду называют *оптически мутной*. В оптически мутных средах свет распространяется не только в прямом направлении, но и *рассеивается в стороны*. Рассеяние света в мутных средах на частицах постороннего вещества экспериментально впервые исследовал Тиндаль (1820—1893) в 1869 г. Поэтому это явление получило название *тиндалевского рассеяния* или *эффекта Тиндаля*. Его теория была дана Рэлеем.

2. В неоднородной неподвижной изотропной среде распространение света описывается уравнениями Максвелла

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, & \operatorname{div} (\epsilon \mathbf{E}) &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, & \operatorname{div} \mathbf{H} &= 0, \end{aligned} \quad (98.1)$$

где диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  является функцией координат. Выделим из нее постоянную часть  $\epsilon_0$ , полагая  $\epsilon = \epsilon_0 + \delta\epsilon$ . В проблеме рассеяния света интерес представляет случай, когда  $\delta\epsilon$  мало по сравнению с  $\epsilon_0$ , но пока мы не будем вводить этого ограничения. Более того, постоянное слагаемое  $\epsilon_0$  в принципе можно было бы выбрать произвольно. От этого, если вычисления производить точно, окончательный результат зависеть не может. Однако удобно и естественно понимать под  $\epsilon_0$  диэлектрическую проницаемость среды, из которой удалены частицы постороннего вещества.

Представим электромагнитное поле в виде  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}'$ ,  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}'$ , где  $\mathbf{E}_0$ ,  $\mathbf{H}_0$  удовлетворяют уравнениям Максвелла в однородной среде

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H}_0 &= \frac{\epsilon_0}{c} \frac{\partial \mathbf{E}_0}{\partial t}, & \operatorname{div} (\epsilon_0 \mathbf{E}_0) &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E}_0 &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}_0}{\partial t}, & \operatorname{div} \mathbf{H}_0 &= 0. \end{aligned}$$

В задаче о рассеянии света это есть *падающая волна*, которая распространялась бы в среде, если бы в ней не было оптических неоднородностей, а  $\mathbf{E}'$ ,  $\mathbf{H}'$  — поле *рассеянного света*. Вычитая предыдущие уравнения из (98.1), получим

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H}' - \frac{\epsilon_0}{c} \frac{\partial \mathbf{E}'}{\partial t} &= \frac{\delta\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, & \operatorname{div} (\epsilon_0 \mathbf{E}') &= -\operatorname{div} (\delta\epsilon \mathbf{E}), \\ \operatorname{rot} \mathbf{E}' - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}'}{\partial t} &= 0, & \operatorname{div} \mathbf{H}' &= 0. \end{aligned} \quad (98.2)$$

Таким образом, для поля  $E'$ ,  $H'$  получились такие же уравнения Максвелла, как в однородной среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$ . Только первые два из этих уравнений содержат правые части, которые можно рассматривать как *дополнительные источники электромагнитных волн*. Если ввести обозначение

$$\delta P = \frac{\delta \epsilon}{4\pi} E, \quad (98.3)$$

то эти два уравнения перейдут в

$$\operatorname{rot} H' - \frac{\epsilon_0}{c} \frac{\partial E'}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} \delta P, \quad \operatorname{div} (\epsilon_0 E') = -4\pi \operatorname{div} (\delta P). \quad (98.4)$$

Из них видно, что в среде появляется *дополнительная поляризация*  $\delta P$ , определяемая выражением (98.3), так что каждый малый элемент объема среды  $\delta V$  получает *дополнительный дипольный момент*  $\delta V \cdot \delta P$ . Меняясь во времени, он излучает электромагнитные волны как колеблющийся *диполь Герца*. Это и есть свет, рассеянный элементом объема  $\delta V$ .

3. Допустим теперь, что оптическая неоднородность создается одинаковыми шариками радиуса  $a$ , беспорядочно распределенными по объему, занятому средой. Пусть среднее расстояние между шариками велико по сравнению с  $a$ , а сами шарики малы по сравнению с длиной волны. Тогда при вычислении электрического поля  $E$  внутри шарика можно считать внешнее поле  $E_0$  световой волны однородным. Как показано в электростатике (см. т. III, § 16), поле  $E$  также однородно и определяется выражением

$$E = \frac{3}{\epsilon/\epsilon_0 + 2} E_0 = \frac{3\epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} E_0, \quad (98.5)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость шарика, а  $\epsilon_0$  — окружающей среды. Дополнительная поляризация, согласно формуле (98.3), будет отлична от нуля только внутри шариков, где она равна

$$\delta P = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{4\pi} E = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{4\pi} \frac{3\epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} E_0,$$

а дополнительный дипольный момент шарика

$$p = \frac{\epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} (\epsilon - \epsilon_0) a^3 E_0. \quad (98.6)$$

Предположим сначала, что падающая волна *поляризована линейно*. Тогда векторы  $p$  и  $E$  все время будут параллельны одному и тому же неизменному направлению. Электрическое поле диполя  $p$  на больших расстояниях  $r$  от него (в волновой зоне) определяется выражением

$$E_1 = \frac{\sin \vartheta}{c^2 r} [\ddot{p}]_{t-r/v} = -\frac{\omega^2 \sin \vartheta}{c^2 r} [p]_{t-r/v}, \quad (98.7)$$

где  $v = c/\sqrt{\varepsilon} = c/n$  — скорость света в рассматриваемой среде, а  $\vartheta$  — угол между осью диполя  $\mathbf{p}$  и направлением рассеянного излучения (см. т. III, § 141). *Рассеянный свет поляризован линейно*, причем электрический вектор лежит в плоскости, проходящей через ось диполя  $\mathbf{p}$  и направление излучения. *Под интенсивностью света здесь и в дальнейшем будем понимать усредненное по времени численное значение вектора Пойнтинга*. Для интенсивности света, рассеянного одним шариком, электродинамика дает

$$I_1 = \frac{\sin^2 \vartheta}{4\pi\varepsilon_0 v^3 r^2} \overline{\dot{\mathbf{p}}^2} = \frac{\omega^4 \sin^2 \vartheta}{4\pi\varepsilon_0 v^3 r^2} \overline{p^2} \quad (98.8)$$

(см. т. III, § 141). Интенсивность прямой волны равна

$$I_0 = \frac{c}{4\pi} \overline{E_0 H_0} = \frac{v}{4\pi} \varepsilon_0 \overline{E_0^2}. \quad (98.9)$$

Воспользовавшись выражением (98.6), получим

$$I_1 = 9\varepsilon_0^2 \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)^2 \frac{\omega^4 a^6 \sin^2 \vartheta}{c^4 r^2} I_0, \quad (98.10)$$

или

$$I_1 = 9\varepsilon_0^2 \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)^2 \frac{\pi^2 V_1^2}{\lambda^4} \frac{\sin^2 \vartheta}{r^2} I_0, \quad (98.11)$$

где  $\lambda$  — длина волны в вакууме, а  $V_1 = \frac{4}{3}\pi a^3$  — объем шарика. Энергия  $\mathcal{P}_1$ , рассеиваемая шариком в единицу времени по всем направлениям, найдется интегрированием величины (98.11) по сфере радиуса  $r$ . Взяв в качестве элемента поверхности  $2\pi r^2 \sin \vartheta d\vartheta$ , получим

$$\mathcal{P}_1 = 24\pi^3 \varepsilon_0^2 \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right)^2 \frac{V_1^2}{\lambda^4} I_0. \quad (98.12)$$

Допустим теперь, что падающий свет *естественный*. Направление его распространения примем за ось  $Z$ . Пусть рассеянный свет наблюдается в направлении  $OA$  под углом  $\theta$  к оси  $Z$ . Угол  $\theta$  называется *углом рассеяния* (рис. 321). Направим ось  $X$  перпендикулярно к  $OA$  и  $OZ$ . Так как  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{E}_0$  коллинеарны, то вектор  $\mathbf{p}$  параллелен плоскости  $XY$ . Разложим его по осям  $X$  и  $Y$ . Интенсивности излучений дипольных моментов  $\mathbf{p}_x$  и  $\mathbf{p}_y$  найдутся по формуле (98.8), если в ней положить сначала  $\vartheta = \pi/2$ , а затем  $\vartheta = \frac{\pi}{2} - \theta$ . Так как падающий свет естественный, то эти излучения *некогерентны*, так что для нахождения  $I_1$  надо сложить их интенсивности. В результате формула (98.8) перейдет в

$$I_1 = \frac{\omega^4}{4\pi\varepsilon_0 v^3 r^2} (\overline{p_x^2} + \overline{p_y^2} \cos^2 \theta) = \frac{\omega^4}{4\pi\varepsilon_0 v^3 r^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \overline{p^2},$$

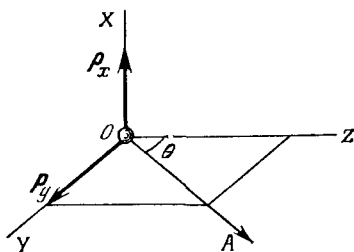


Рис. 321.

так как в случае естественного света  $\overline{\rho_x^2} = \overline{\rho_y^2} = 1/2\overline{\rho^2}$ . Следовательно, вместо формулы (98.11) получится

$$I_1 = 9\epsilon_0^2 \left( \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \right)^2 \frac{\pi^2 V_1^2}{\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2r^2} I_0. \quad (98.13)$$

Формула (98.12), очевидно, останется без изменения.

Теперь рассеянный свет будет поляризован частично. *Полная линейная поляризация будет наблюдаться только в тех случаях, когда линия наблюдения OA перпендикулярна к направлению распространения падающего света*, так как в этом случае дипольный момент  $\mathbf{p}_y$  излучения не дает.

Найдем теперь интенсивность  $I$  света, рассеиваемого объемом  $V$ , содержащим очень много шариков. Их среднее число в этом объеме равно  $NV$ , где  $N$  — среднее число шариков в единице объема. Так как расстояния между шариками велики по сравнению с  $\lambda$  и они распределены по объему  $V$  беспорядочно, то для нахождения  $I$  надо сложить интенсивности, рассеиваемые отдельными шариками. Предположим, что расстояние от объема  $V$  до точки наблюдения велико по сравнению с линейными размерами самого объема  $V$ . Тогда в формуле (98.13) все расстояния  $r$  можно считать одинаковыми и написать

$$I = 9\epsilon_0^2 \left( \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \right)^2 \frac{V_1^2}{\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2r^2} NV I_0. \quad (98.14)$$

4. Рассчитаем убывание интенсивности  $I_0$  падающего света из-за рассеяния. Выделим в среде произвольный цилиндр, площадь поперечного сечения которого равна единице, а образующие параллельны оси  $Z$ . Вырежем из него бесконечно короткий цилиндрик, ограниченный плоскостями  $z = \text{const}$  и  $z + dz = \text{const}$ . Через первое основание такого цилиндрика ежесекундно вступает энергия  $I_0(z)$ , а через второе выходит  $I_0(z + dz)$ . Разность этих энергий  $-dI_0$  есть рассеянная энергия  $\mathcal{P}_1 N dz$ . Приравнявая оба выражения, по лучим

$$dI_0 = -\gamma I_0 dz, \quad (98.15)$$

где в соответствии с формулой (98.12)

$$\gamma = 24\pi^3 \epsilon_0^2 \left( \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} \right)^2 \frac{NV_1^2}{\lambda^4}. \quad (98.16)$$

Таким образом, из-за рассеяния интенсивность падающей волны убывает экспоненциально:

$$I_0 = \text{const} \cdot e^{-\gamma z}. \quad (98.17)$$

Величина  $\gamma$  называется *коэффициентом рассеяния*.

5. Согласно формуле (98.14), впервые полученной Рэлеем, интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна чет-

*вертой степени длины волны.* Этот результат называется *законом Рэлея*. Он справедлив для рассеивающих частиц, линейные размеры которых малы по сравнению с длиной волны.

Закон Рэлея качественно подтверждается уже ранними исследованиями Тиндаля, который наблюдал, что белый свет при рассеянии становится синеватым. На основе этих наблюдений Тиндаль высказал мысль, что синий цвет и поляризация неба определяются рассеянием солнечного света на мелких частицах пыли, всегда имеющихся в достаточном количестве в земной атмосфере.

Количественная теория была развита Рэлеем. Если бы рассеяния света не было, то небо было бы совершенно черным. На этом черном фоне звезды и другие небесные светила выделялись бы более ярко и контрастно. Именно таким видят небо космонавты из космических кораблей. При наличии же атмосферы значительная доля прямого солнечного излучения рассеивается в стороны. Она тем больше, чем короче длина волны. Поэтому рассеянный свет обогащен короткими волнами, чем и объясняется *синий цвет неба*. При восходе и заходе Солнца прямой солнечный свет проходит через большую толщу атмосферы, и при этом большая часть коротковолнового излучения теряется на рассеяние. Из прямого света до поверхности Земли доходят преимущественно красные лучи. Вот почему при восходе и заходе Солнце красное. Так же объясняется *красный цвет зари*.

По мере поднятия над земной поверхностью содержание пыли и других посторонних частиц в воздухе уменьшается. Казалось бы, что при этом насыщенность рассеянного света синими лучами должна также уменьшаться. Однако наблюдения в высокогорных обсерваториях показали, что дело обстоит как раз наоборот. Чем чище воздух, чем меньше в нем содержится посторонних частиц, тем насыщеннее излучение неба синими лучами и тем полнее его поляризация. На этом основании Рэлей пришел к заключению, подтвержденному всеми последующими экспериментальными и теоретическими исследованиями, что здесь рассеяние вызывается не посторонними частицами, а *самими молекулами воздуха*. Такое рассеяние света называется *рэлеевским* или *молекулярным рассеянием*. Однако физическая природа молекулярного рассеяния была понята только в 1908 г. М. Смолуховским (1872—1917). *Молекулярное рассеяние вызывается тепловыми флуктуациями показателя преломления*, которые и делают среду оптически мутной. Теория рассеяния света в жидкостях и газах, построенная на этой основе, была создана в 1910 г. Эйнштейном. Она применима в тех случаях, когда длина световой волны настолько велика, что среду можно разбить на объемчики, малые по сравнению с кубом длины волны, каждый из которых содержит, однако, еще очень много молекул. К таким объемчикам еще можно применять макроскопические уравнения Максвелла, не учитывая явно молекулярную структуру

вещества. Флуктуации показателя преломления в таких объемчиках и играют роль *макроскопических неоднородностей*, вызывающих рассеяние света, подобно шарикам в предыдущем рассмотрении.

Поле  $E'$ ,  $H'$  рассеянного излучения в общем случае можно рассчитать с помощью уравнений (98.2). В них теперь  $\epsilon_0$  означает среднее значение диэлектрической проницаемости среды, а  $\delta\epsilon$  — ее флуктуацию. Решение можно получить *методом последовательных приближений*. В нулевом приближении в уравнениях (98.2) пренебрегаем неоднородностями среды, т. е. правыми частями. Тогда рассеянного излучения  $E'$ ,  $H'$  не будет — останется только падающая волна  $E_0$ ,  $H_0$ . Для нахождения первого приближения в правых частях (98.2) заменяем поле  $E$  его значением  $E_0$  в нулевом приближении. Решая полученные уравнения, находим  $E'$  и  $H'$ , а затем  $E$  и  $H$  в первом приближении. Используя полученное решение, уточняем правые части уравнений (98.2) и находим  $E$  и  $H$  во втором приближении, и т. д.

Практически достаточно ограничиться первым приближением, полагая  $\delta P = \delta\epsilon E_0 / (4\pi)$ . Разделим среду на элементарные объемчики  $\delta_i V$ , малые по сравнению с кубом длины волны, но содержащие еще очень много молекул. Дополнительный дипольный момент объемчика  $\delta_i V$ , обусловленный флуктуациями диэлектрической проницаемости, будет

$$p = \frac{\delta_i \epsilon \cdot \delta_i V}{4\pi} E_0.$$

Это выражение отличается от (98.6) только коэффициентом при  $E_0$ . Поэтому, предполагая падающий свет естественным, для средней интенсивности света, рассеиваемого объемчиком  $\delta_i V$ , можно сразу написать

$$I_i = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2r^2} I_0 (\delta_i V)^2 \overline{(\delta_i \epsilon)^2}. \quad (98.18)$$

Соответствующее электрическое поле будет пропорционально  $\delta_i V$  и  $\delta_i \epsilon$ .

6. Рассмотрим сначала молекулярное рассеяние в *идеальных газах*. В этом случае

$$\epsilon_i = 1 + 4\pi\beta \frac{N_i}{\delta_i V},$$

где  $\beta$  — поляризуемость молекулы, а  $N_i$  — число молекул в объемчике  $\delta_i V$ . Поскольку объемчик  $\delta_i V$  фиксирован в пространстве, т. е. не флуктуирует, из последней формулы получаем  $\delta_i V \delta\epsilon_i = 4\pi\beta \delta N_i$ , т. е. рассеяние света вызывается *флуктуациями числа молекул* в объемчиках  $\delta_i V$ . Согласно (97.7),  $\overline{(\delta N_i)^2} = \overline{N_i} = N \delta_i V$ , где  $N$  — число молекул в единице объема. Таким образом,

$$I_i = \frac{8\beta^2 \pi^4}{\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{r^2} I_0 N \delta_i V.$$

Для газов  $n^2 - 1 = 4\pi N\beta$ , причем показатель преломления  $n$  близок к единице. Поэтому вместо этой формулы можно взять  $n - 1 = 2\pi N\beta$ . Исключив  $\beta$ , найдем

$$I_i = \frac{2\pi^2 (n-1)^2}{N\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{r^4} I_0 \delta_i V.$$

Чтобы найти интенсивность  $I$  света, рассеянного конечным объемом  $V$ , заметим, что различные объемчики  $\delta_i V$  и  $\delta_j V$  рассеивают *некогерентно*. Действительно, возьмем все объемчики  $\delta_i V$  одинаковыми по величине. Тогда электрические поля рассеянных ими волн представятся в виде  $E_i = A \delta N_i$ , где коэффициент  $A$  одинаков для всех объемчиков. Полное поле рассеянной волны будет  $\sum E_i$ , а интенсивность

$$I \sim \overline{(\sum E_i)^2} = A^2 \sum_{i \neq j} \overline{\delta N_i \delta N_j} + A^2 \sum \overline{(\delta N_i)^2}.$$

Но в идеальных газах числа молекул в различных объемчиках флуктуируют *независимо*. Поэтому двойная сумма в предыдущей формуле обращается в нуль, что и доказывает наше утверждение. Значит, для нахождения  $I$  надо  $I_i$  умножить на число элементарных объемчиков в объеме  $V$ , т. е. на  $V/\delta_i V$ . Это дает

$$I = \frac{2\pi^2 (n-1)^2 V}{N\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{r^2} I_0. \quad (98.19)$$

Если свет линейно поляризован, то множитель  $(1 + \cos^2 \theta)/2$  следует заменить на  $\sin^2 \theta$ .

Формула (98.19) была впервые получена Рэлеем в 1899 г., но недостаточно обоснована им. Рэлей вывел ее в предположении, что рассеяние происходит на *отдельных молекулах газа*, которые ведут себя совершенно аналогично независимым шарикам, о которых шла речь при выводе формулы (98.14). Результирующую интенсивность рассеянного света он вычислял, складывая интенсивности рассеянных волн от отдельных молекул, как если бы эти волны были некогерентны. Он полагал, что некогерентность возникает из-за теплового движения молекул, но не учитывал явно флуктуации числа частиц в рассеивающих объемчиках.

Л. И. Мандельштам в 1907 г. указал, что если бы все (одинаковые) малые пространственно неподвижные объемчики  $\delta_i V$  содержали одинаковое число молекул, то излучаемые ими вторичные волны были бы *когерентны, независимо от того, движутся в них молекулы или нет*. При сложении напряженностей полей таких волн происходило бы *интерференционное гашение* их во всех направлениях, за исключением направления падающей волны.

Полного гашения на самом деле не будет, так как (на что в 1908 г. указал Смолуховский) числа молекул в элементарных объемчиках испытывают *флуктуации*. Из-за таких флуктуаций излучения объем-



чиков можно разложить на когерентную и некогерентную части. Когерентная часть влияет на падающую волну, изменяя ее фазовую скорость (см. § 68). Некогерентные излучения появляются из-за флуктуаций числа частиц. С ними и связано рассеяние света. Только благодаря случайному соотношению (97.7) окончательный результат (98.19) в случае идеальных газов получается таким же, как если бы молекулы рассеивали свет некогерентно.

7. Формула (98.19) хорошо согласуется с опытом во всех случаях, когда молекулы газа обладают сферической симметрией, т. е. *изотропны*. Таковы, например, молекулы инертных газов. Первое количественное подтверждение эта формула получила при исследовании рассеяния солнечного света в земной атмосфере (синевы неба). Измерив коэффициент рассеяния, можно с помощью формулы (98.19) вычислить число Лошмидта  $N$ , т. е. число молекул воздуха в единице объема. Полученное таким путем значение  $N$  прекрасно согласуется со значениями этого числа, определенными другими методами.

Если молекулы газа *анизотропны*, например  $\text{CO}_2$ , то наблюдаются отступления от изложенной теории. Прежде всего, если падающий свет поляризован линейно, то рассеянный свет поляризован только частично, а не полностью, как требует эта теория. Такая *деполяризация рассеянного света* вызывается именно анизотропией молекул. Пусть электрический вектор  $E_0$  падающей волны параллелен оси  $X$ . Если бы молекула была изотропна, то ее индуцированный дипольный момент  $p = \beta E_0$  имел бы то же направление. Свет, рассеянный молекулой, получился бы поляризованным линейно, с плоскостью колебаний, проходящей через ось диполя  $p$  и линию наблюдения. Но если молекула анизотропна, то параллельности между  $p$  и  $E$ , вообще говоря, уже не будет. Появятся составляющие вектора  $p$  вдоль осей  $Y$  и  $Z$ . А так как при тепловом движении ориентация молекулы в пространстве непрерывно и беспорядочно меняется, то поляризуемости молекулы вдоль координатных осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  будут также флуктуировать. Составляющие  $p_y$  и  $p_z$  дают рассеянные волны, поляризация которых отлична от поляризации излучения, даваемого составляющей  $p_x$ . Это и приводит к деполяризации рассеянного света.

Флуктуации в ориентации анизотропных молекул вызывают не только деполяризацию, но и влияют на *интенсивность* рассеянного света. Однако в такие детали теории мы входить не можем.

8. Перейдем теперь к молекулярному рассеянию в *неидеальных газах* и *жидкостях*, когда они находятся в состоянии, не очень близком к критической точке. Исходной будет формула (98.18). Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  является функцией плотности  $\rho$  и температуры  $T$  среды. От температуры она зависит слабо. Этой

зависимостью можно пренебречь. Тогда

$$\delta_i \varepsilon = \frac{d\varepsilon}{d\rho} \delta_i \rho,$$

где  $\delta_i \rho$  — флуктуация плотности в объеме  $\delta_i V$ . Полагая в формуле (97.25)  $V = \delta_i V$ , можем написать

$$\delta_i V \overline{(\delta_i \rho)^2} = -\rho^2 \frac{kT}{v (\partial P / \partial v)_T}.$$

Следовательно, формула (98.18) переходит в

$$I_i = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2r^2} I_0 \delta_i V \left( \rho \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)^2 \frac{kT}{(-v \partial P / \partial v)_T}.$$

Предположим теперь, что рассеивающий объем  $V$  не мал. В газах и жидкостях вдали от критической точки линейные размеры элементарных объемчиков  $\delta_i V$  можно взять малыми по сравнению с  $\lambda$ , но большими по сравнению с радиусом действия молекулярных сил (порядка  $10^{-7}$  см). В таком случае различные элементарные объемчики будут рассеивать свет *некогерентно*. Для нахождения результирующей интенсивности света, рассеиваемого всем объемом  $V$ , надо  $I_i$  умножить на число этих объемчиков, т. е. на  $V/\delta_i V$ . (Мы берем объемчики  $\delta_i V$  одинаковой величины, что, очевидно, несущественно и не может влиять на окончательный результат.) Таким путем получаем

$$I = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2r^2} V I_0 \left( \rho \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)^2 \frac{kT}{(-v \partial P / \partial v)_T}. \quad (98.20)$$

Эта формула была выведена Эйнштейном в 1910 г. Формула Рэля (98.19) содержится в ней как частный случай.

Флуктуации плотности становятся очень большими при приближении к *критической точке* рассматриваемого вещества, так как при этом производная  $\partial P / \partial v$  стремится к нулю. Этим объясняется так называемая *критическая опалесценция*, т. е. очень сильное рассеяние света в окрестности критической точки. Явление это было известно задолго до создания Смолуховским и Эйнштейном теории флуктуаций, но его причина оставалась неясной вплоть до появления работ этих ученых. В самой критической точке формула Эйнштейна (98.20) дает для интенсивности рассеянного света бесконечное значение. Отсюда следует, что в окрестности критической точки эта формула неприменима. Причина заключается в том, что флуктуации плотности в малых объемчиках  $\delta_i V$  в окрестности критической точки уже *нельзя считать статистически независимыми*. Орнштейн и Цернике обобщили формулу Эйнштейна на случай рассеяния света вблизи критической точки. Так как здесь линейные размеры неоднородностей, на которых рассеивается свет, уже не малы по сравнению с  $\lambda$ , то интенсивность рассеянного света не про-

порциональна четвертой степени частоты, а возрастает с частотой *более медленно*. Кроме того, рассеяние перестает быть симметричным относительно плоскости, перпендикулярной к падающим лучам: *сперед рассеивается больше света, чем назад*. На всех этих вопросах мы не можем останавливаться.

Формула Эйнштейна учитывает не все причины рассеяния света. В частности, она не учитывает *флуктуации анизотропии* в случае жидкостей, состоящих из анизотропных молекул. Учет этого обстоятельства увеличивает интенсивность рассеянного света и объясняет его деполяризацию. В случае жидкостей соответствующие теоретические расчеты, конечно, не столь надежны, а их согласие с опытом не такое хорошее, как в случае газов.

9. Молекулярное рассеяние света может вызываться не только флуктуациями плотности, но и другими причинами. Интересным примером может служить *рассеяние света в растворах*. В обычных условиях молекулы растворенного вещества настолько равномерно перемешаны с молекулами растворителя, что весь раствор в оптическом отношении представляет собой почти столь же однородную среду, что и чистый растворитель. *Флуктуации концентрации растворенного вещества* в растворителе могут быть причиной рассеяния света. В обычных условиях флуктуации концентрации и обусловленное ими рассеяние света малы. Однако существует много комбинаций веществ, которые ниже определенной температуры  $T_k$ , называемой *критической температурой смешения*, растворяются друг в друге только частично, а выше этой температуры смешиваются в любых пропорциях (см. т. II, § 123). При критической температуре смешения две жидкости полностью смешиваются друг с другом *только при вполне определенных весовых отношениях*. Такова, например, смесь 20 частей по весу сероуглерода и 80 частей метилового спирта при температуре  $T_k = 40^\circ\text{C}$ . При критической температуре смешения надо ожидать особенно больших флуктуаций концентрации, подобно тому, что имеет место для флуктуаций плотности вблизи критической точки. Действительно, при критической температуре смешения наблюдается очень сильное рассеяние света, аналогичное критической опалесценции.

10. Вторым примером может служить *рассеяние света на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей или на свободной поверхности жидкости*. Из-за теплового движения поверхность жидкости не бывает абсолютно гладкой. Она всегда *неровная*. На этих неровностях свет претерпевает дифракцию, т. е. происходит *поверхностное молекулярное рассеяние*. Если высота неровностей мала по сравнению с длиной волны, как это имеет место в обычных условиях, то амплитуда рассеянного света обратно пропорциональна *первой*, а его интенсивность *второй степени длины волны*. Поверхностное натяжение сглаживает неровности, появившиеся из-за тепловых флуктуаций. Поэтому молекулярное поверхностное

рассеяние света наиболее интенсивно на границе двух несмешивающихся жидкостей с близким коэффициентом поверхностного натяжения.

11. Молекулярное рассеяние света в кристаллах впервые было надежно установлено Г. С. Ландсбергом в 1926—1927 гг. Трудность состояла не только в том, что интенсивность рассеянного света в хороших кристаллах по предварительной оценке должна составлять всего около  $10^{-8}$  от интенсивности падающего света. В то время вообще было не ясно, существуют ли кристаллы, в которых основную долю рассеянного света составляет свет *молекулярного рассеяния*, а не паразитный свет, возникающий при рассеянии на различных вкраплениях, микротрещинах и других дефектах кристалла. Метод, с помощью которого удалось отделить одно рассеяние от другого, состоял в исследовании *температурной зависимости интенсивности рассеянного света*. Интенсивность паразитно рассеянного света *не должна зависеть от температуры*, а молекулярно рассеянного — *возрастать с температурой*. Г. С. Ландсберг нашел, что в лучших кристаллах кварца только 25% рассеянного света не зависит от температуры и, следовательно, вызвано посторонними включениями, а остальные 75% зависят от температуры линейно, что и указывает на их молекулярное происхождение.

### § 99. Явление Мандельштама — Бриллюэна

1. Как показано в предыдущем параграфе, электромагнитное поле в оптически неоднородной среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = \epsilon_0 + \delta\epsilon$  может быть представлено в виде  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}'$ ,  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}'$ , где  $\mathbf{E}_0$ ,  $\mathbf{H}_0$  — поле падающей, а  $\mathbf{E}'$ ,  $\mathbf{H}'$  — рассеянной волн. При слабой неоднородности можно ограничиться линейным приближением и написать

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H}' - \frac{\epsilon_0}{c} \frac{\partial \mathbf{E}'}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} \delta \mathbf{P}, & \operatorname{div} (\epsilon_0 \mathbf{E}') &= -4\pi \operatorname{div} (\delta \mathbf{P}), \\ \operatorname{rot} \mathbf{E}' - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}'}{\partial t} &= 0, & \operatorname{div} \mathbf{H}' &= 0, \end{aligned} \quad (99.1)$$

где

$$\delta \mathbf{P} = \frac{\delta \epsilon}{4\pi} \mathbf{E}_0. \quad (99.2)$$

Эти уравнения показывают, что среда может рассматриваться как *однородная* с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$ . Влияние фактически имеющихся неоднородностей эквивалентно наличию в среде *дополнительных источников волн*: каждый элемент объема среды  $dV$  дает дополнительное излучение как *диполь Герца* с дипольным моментом  $\delta \mathbf{P} dV$ . Это дополнительное излучение и есть *рассеянный свет*.