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 $\varepsilon = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon$ может быть представлено в виде $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 + \boldsymbol{E}'$, $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}'$, где $\boldsymbol{E}_0$, $\boldsymbol{H}_0$ — поле падающей, а $\boldsymbol{E}'$, $\boldsymbol{H}'$ — рассеянной волн. При слабой неоднородности можно ограничиться линейным приближением и написать

$$\begin{aligned} &\operatorname{rot} \boldsymbol{H}' - \frac{\varepsilon_0}{c}\frac{\partial \boldsymbol{E}'}{\partial t} = \frac{4\pi}{c}\frac{\partial}{\partial t}\delta\boldsymbol{P}, \qquad \operatorname{div}(\varepsilon_0\boldsymbol{E}') = -4\pi \operatorname{div}(\delta\boldsymbol{P}), \\ &\operatorname{rot} \boldsymbol{E}' - \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{H}'}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div} \boldsymbol{H}' = 0, \end{aligned} \tag{99.1}$$

где

$$\delta\boldsymbol{P} = \frac{\delta\varepsilon}{4\pi}\boldsymbol{E}_0. \tag{99.2}$$

Эти уравнения показывают, что среда может рассматриваться *как однородная* с диэлектрической проницаемостью ε_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 $\delta\boldsymbol{P}\, dV$. Это дополнительное излучение и есть *рассеянный свет.*

Уравнения (99.1) *линейны и однородны* как относительно полей $\boldsymbol{E}'$, $\boldsymbol{H}'$, так и относительно $\delta\varepsilon$. Отсюда следует, что если представить $\delta\varepsilon$ в виде $\delta\varepsilon = \sum \delta_i\varepsilon$, то в линейном приближении рассеянное излучение может быть получено простой суперпозицией полей, рассеянных на неоднородностях $\delta_i\varepsilon$. Таким образом, можно рассмотреть задачу о рассеянии падающей волны сначала для случая, когда в среде имеется всего *одна неоднородность* $\delta_i\varepsilon$ какого-либо специального вида. При этом неоднородности $\delta_i\varepsilon$, суперпозицией которых представляется $\delta\varepsilon$, можно выбирать произвольно. Рассмотрим сначала случай, когда $\delta\varepsilon$ состоит всего из одного слагаемого $\delta\varepsilon = a \exp(-i\boldsymbol{K}\boldsymbol{r})$, где a и $\boldsymbol{K}$ — постоянные. Пусть падающая волна плоская и представляется выражениями

$$\boldsymbol{E}_0 = \boldsymbol{A}e^{i(\omega t - \boldsymbol{k}\boldsymbol{r})}, \quad \boldsymbol{H}_0 = \boldsymbol{B}e^{i(\omega t - \boldsymbol{k}\boldsymbol{r})}.$$

Посмотрим, при каких длинах волн $\lambda = 2\pi/k$ и в каких направлениях будет наблюдаться рассеянное излучение.

Разобьем среду равноотстоящими плоскостями, перпендикулярными к вектору $\boldsymbol{K}$ (рис. 322). Выберем расстояние между плоскостями равным $\Lambda = 2\pi/K$. Тогда, согласно (99.2), фазы вторичных источников на этих равноотстоящих плоскостях будут одинаковы. Если бы неоднородность была только в слое I, а дальше среда была однородна, то падающая волна претерпела бы отражение от этого слоя и частично прошла бы дальше. При наличии неоднородности только в слое II мы получили бы другую отраженную волну с той же амплитудой, но иной фазой. При наличии неоднородности в слое III получилась бы третья отраженная волна, и т. д. В линейном приближении поле рассеяния всей среды равно простой суперпозиции этих отраженных волн. Чтобы они не гасили, а усиливали друг друга, необходимо выполнение *условия Брэгга—Вульфа*: $2\Lambda \sin(\theta/2) = m\lambda$, где θ — угол рассеяния, т. е. угол между направлениями падающего и рассеянного излучений, а m — целое число (порядок дифракционного спектра).

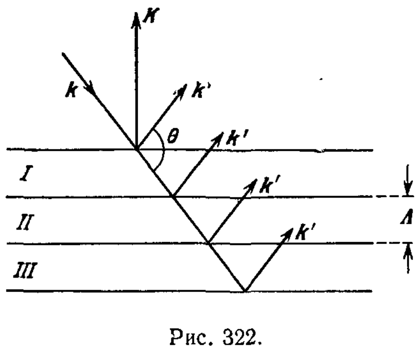

Рис. 322.

Покажем, что $m = 1$. Все плоские волны, отраженные различными слоями, складываясь, дают волну вида $\boldsymbol{E}' = \boldsymbol{A}'e^{i(\omega t - \boldsymbol{k}'\boldsymbol{r}')}$, где волновой вектор $\boldsymbol{k}'$ определяет направление распространения отраженных волн. С другой стороны, дополнительная поляризация среды

$$\delta \boldsymbol{P} = \frac{E_0}{4\pi}\,\delta\varepsilon = \frac{aA}{4\pi}\,e^{i[\omega t - (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})\boldsymbol{r}]}.$$

Подставляя эти выражения во второе уравнение (99.1) и сравнивая показатели, легко получить $\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} = \boldsymbol{K}$, откуда

$$2\Lambda \sin(\theta/2) = \lambda. \tag{99.3}$$

Таким образом, при дифракции волны на синусоидальной неоднородности диэлектрической проницаемости в линейном приближении получается дифракционный спектр *только первого порядка.*

Любую неоднородность в среде можно по теореме Фурье представить *в виде суперпозиции плоских синусоидальных неоднородностей различных направлений.* Согласно доказанному выше такие синусоидальные неоднородности рассеивают свет *независимо* друг от друга. Но при фиксированном направлении рассеянного излучения эффективны не все синусоидальные неоднородности, а только такие, волновой вектор $\boldsymbol{K}$ которых направлен *по биссектрисе угла, дополнительного к* θ *до* 180° (рис. 322). Остальные синусоидальные неоднородности для рассеяния в рассматриваемом направлении не играют роли. Мы видим, что механизм рассеяния света на неоднородностях диэлектрической проницаемости вполне аналогичен механизму рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах в той форме, в какой он был представлен Вульфом и Брэггом (см. § 61).

2. До сих пор мы принимали во внимание изменения функции $\delta\varepsilon$ *в пространстве*, но не учитывали ее изменения *во времени.* Учет последнего обстоятельства приводит к новому явлению в рассеянии света. Считая, как и в предыдущем параграфе, ε функцией только плотности ρ, напишем в линейном приближении $\Delta\varepsilon = (d\varepsilon/d\rho)\,\Delta\rho$. Всякая неоднородность плотности, возникшая в среде, является *источником звуковых волн.* Разложим $\Delta\rho$ в интеграл или ряд Фурье и возьмем в этом разложении только те звуковые волны, которые существенны для рассеяния волн в рассматриваемом направлении. Их волновой вектор $\boldsymbol{K}$ был определен выше. Этому значению $\boldsymbol{K}$ соответствует определенная звуковая частота Ω и два направления распространения звуковой волны: вдоль $\boldsymbol{K}$ и против $\boldsymbol{K}$. Неоднородность $\delta\varepsilon$, вызывающая рассеяние света в рассматриваемом направлении, представится суммой $\delta\varepsilon = \delta\varepsilon_1 + \delta\varepsilon_2$, где $\delta\varepsilon_1$ и $\delta\varepsilon_2$ имеют вид плоских звуковых волн:

$$\delta\varepsilon_1 = a_1 e^{i(\Omega t - \boldsymbol{K}\boldsymbol{r})} \quad \text{и} \quad \delta\varepsilon_2 = a_2 e^{-i(\Omega t + \boldsymbol{K}\boldsymbol{r})}.$$

Им соответствуют векторы дополнительной поляризации среды:

$$\delta \boldsymbol{P}_1 = \frac{E_0}{4\pi}\,\delta\varepsilon_1 = \frac{a_1 A}{4\pi}\,e^{i[(\omega+\Omega)t - (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})\boldsymbol{r}]},$$

$$\delta \boldsymbol{P}_2 = \frac{a_2 A}{4\pi}\,e^{i[(\omega-\Omega)t - (\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})\boldsymbol{r}]}.$$

Таким образом, источники рассеянного излучения, а значит и само рассеянное излучение, будут меняться во времени с частотами $\omega+\Omega$ и $\omega-\Omega$ (модуляция световой волны акустической волной). В спектре рассеянного излучения должен наблюдаться дублет с теми же частотами. Это явление называется *тонкой структурой линий рэлеевского рассеяния* или *рассеянием Мандельштама — Бриллюэна*. Смещение частоты равно $\Omega = Kv = (2\pi/\Lambda)\,v$, где v — скорость звука, а Λ — длина звуковой волны. На основании (99.3)

$$\Omega = \frac{4\pi v}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2} = 2\omega n\frac{v}{c}\sin\frac{\theta}{2}, \tag{99.4}$$

где c — скорость света в вакууме, а n — показатель преломления среды.

Дублет Мандельштама — Бриллюэна можно трактовать как *допплеровское изменение частоты света* при отражении от акустической волны. Когда акустическая волна распространяется навстречу световой, происходит увеличение частоты света, в противоположном случае — уменьшение. Допплеровское изменение частоты определяется формулой

$$\frac{\Omega}{\omega} = \frac{2v\sin\theta/2}{c/n},$$

откуда и получается формула (99.4).

Представление о тепловом движении как о звуковых волнах всевозможных частот и направлений распространения было введено Дебаем (1884—1966) в его теории теплоемкости твердых тел. К ним Дебай применял методы статистической физики. Это — те же волны, которые вызывают рассеяние света и дублет Мандельштама — Бриллюэна.

3. Тонкая структура линий рэлеевского рассеяния была предсказана независимо друг от друга Л. И. Мандельштамом и Л. Бриллюэном. По свидетельству Г. С. Ландсберга, Л. И. Мандельштам выполнил свою работу еще в 1918 г., хотя краткая заметка о ней появилась значительно позже, в 1926 г., когда часть найденных Л. И. Мандельштамом результатов была уже опубликована Бриллюэном (1922 г.). Мандельштам и Ландсберг пытались на опыте обнаружить предсказанное явление при рассеянии света в кварце. Качественно им удалось констатировать существование явления. Однако недостаточная разрешающая способность их спектральной аппаратуры не позволяла исследовать его количественно. Кроме того, эти опыты привели их к открытию *комбинационного рассеяния света* (см. § 100). Естественно, что их внимание переключилось на исследование этого более важного явления. По их предложению исследованием тонкой структуры рэлеевского рассеяния занялся Е. Ф. Гросс (1897—1972) в Ленинграде.

Гросс обнаружил явление при рассеянии света *в жидкостях* [1]). Однако оказалось, что в жидкостях, наряду с двумя смещенными компонентами, наблюдается также и *несмещенная компонента.* Происхождение несмещенной компоненты было объяснено Ландау (1908—1968) и Плачеком (1905—1955).

Рассматривая удельный объем жидкости V как функцию давления и энтропии, можно написать

$$\delta V = (\partial V/\partial P)_S\, \delta P + (\partial V/\partial S)_P\, \delta S. \qquad (99.5)$$

Отсюда видно, что существует два вида флуктуаций удельного объема: одни вызваны *флуктуациями давления* при постоянной энтропии, другие — *флуктуациями энтропии* при постоянном давлении. Флуктуации первого типа распространяются в виде *акустических волн* и ведут к появлению *смещенных компонент.* Флуктуационные неоднородности второго типа выравниваются посредством *теплопроводности*, а следовательно, распространяются значительно более медленно, — они и ведут к появлению в рассеянном свете *несмещенной компоненты.*

Для количественного исследования заметим, что процессы рассеяния света на флуктуациях давления и энтропии *некогерентны.* Поэтому интегральные интенсивности несмещенной I_ω и смещенных $I_{\omega-\delta\omega}$, $I_{\omega+\delta\omega}$ компонент связаны соотношением

$$\frac{I_\omega}{I_{\omega-\delta\omega}+I_{\omega+\delta\omega}} = \frac{(\partial V/\partial s)_P^2\, \overline{\Delta s^2}}{(\partial V/\partial P)_s^2\, \overline{\Delta P^2}} = -\left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_P^2 \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s,$$

где использованы выражения (97.22) и (97.24), а также формула $c_P = T\,(\partial s/\partial T)_P$, причем малой буквой s обозначена удельная энтропия. Так как дифференциал удельной энтальпии $di = T\,ds + V\,dP$ — полный дифференциал, то $(\partial T/\partial P)_s = (\partial V/\partial s)_P$. Поэтому

$$\frac{I_\omega}{I_{\omega-\delta\omega}+I_{\omega+\delta\omega}} = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_P \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

или, на основании тождества $(\partial T/\partial V)_s(\partial V/\partial s)_T(\partial s/\partial T)_V = -1$,

$$\frac{I_\omega}{I_{\omega-\delta\omega}+I_{\omega+\delta\omega}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V = \frac{(\partial V/\partial T)_P\,(\partial s/\partial V)_T}{(\partial s/\partial T)_V}.$$

Рассматривая энтропию s как функцию T и V, получим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

---

[1]) Это было неожиданно, так как, согласно гидродинамической теории, поглощение звука в жидкостях пропорционально квадрату частоты ω. Если бы гидродинамическая теория была верна без ограничений, то звуковые волны оптических частот в жидкостях распространяться не могли бы. Обнаружение тонкой структуры в жидкостях послужило поводом Л. И. Мандельштаму и М. А. Леонтовичу (р. 1903) к разработке релаксационной молекулярной теории вязкости жидкостей и основанной на ней теории поглощения звука,

Окончательно:

$$\frac{I_\omega}{I_{\omega-\delta\omega}+I_{\omega+\delta\omega}}=\frac{(\partial s/\partial T)_P-(\partial s/\partial T)_V}{(\partial s/\partial T)_V}=\frac{c_P-c_v}{c_v}. \qquad (99.6)$$

Эта формула была получена Ландау и Плачеком.

В аморфных твердых телах звуковые волны могут быть *продольными* и *поперечными*. Они распространяются с различными скоростями. Поэтому в рассеянном свете спектральная линия должна расщепляться на *пять компонент*: одну несмещенную и две пары смещенных компонент, из которых одна пара получается от рассеяния на продольных акустических волнах, а другая — на поперечных.

В. В. Владимирский (р. 1915) указал, что в кристаллах в общем случае спектральная линия неполяризованного света должна расщепляться на 25 *компонент*: одну несмещенную и 24 смещенные. Дело в том, что в кристалле в каждом направлении могут распространяться одна продольная акустическая волна и две поперечные. В том же направлении могут распространяться две световые волны, поляризованные во взаимно перпендикулярных плоскостях. Каждая из этих световых волн в свою очередь расщепляется на две волны при отражении от акустических волн соответствующих направлений распространения. Это и приводит к появлению в рассеянном свете 24 несмещенных компонент. Однако из-за слабой анизотропии всех исследованных кристаллов эти 24 компоненты обычно группируются в шесть групп по четыре линии в каждой и не разрешаются спектральными приборами. На опыте наблюдаются *шесть смещенных компонент*.

4. С изобретением лазеров стала возможной генерация мощных (так называемых гигантских) световых импульсов, оказывающих существенное воздействие на среду, в которой распространяется свет. В переменном электрическом поле $\boldsymbol{E}$ возникает электрострикционное давление

$$\mathcal{P}=\frac{1}{8\pi}\left(\rho\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)E^2 \qquad (99.7)$$

(см. т. III, § 32). Величина $\rho\, d\varepsilon/d\rho$ порядка единицы. В слабых световых полях, с которыми имеет дело линейная оптика, давление $\mathcal{P}$ ничтожно и его влиянием на среду можно полностью пренебречь. Но в световом поле гигантского лазерного импульса это давление может достигать сотни тысяч атмосфер. Тогда световые и акустические волны в среде надо рассматривать *совместно*. Они описываются сложной системой взаимосвязанных *нелинейных уравнений* электродинамики и акустики. Это приводит к ряду *нелинейных оптических явлений*. Одним из них является *вынужденное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна*. Хотя нелинейные оптические явления будут разбираться в главе XI, возникновение вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна удобнее разобрать уже здесь.

Пусть $E_0 = A_0 \cos(\omega t - \boldsymbol{kr})$, $E_1 = A_1 \cos[(\omega + \Omega) t - \boldsymbol{k'r}]$, $E_2 = A_2 \cos[(\omega - \Omega) t - \boldsymbol{k'r}]$, $E_3 = A_3 \cos[\omega t - \boldsymbol{k'r}]$ — напряженности электрического поля падающей и трех рассеянных волн Мандельштама — Бриллюэна. Последние три волны возникают при рассеянии на тепловых флуктуациях. Интенсивности их сначала малы, но в дальнейшем могут усилиться за счет взаимодействия с падающей волной. Электрострикционное давление $\mathcal{P}$ определяется квадратом суммы всех полей, т. е. $(E_0 + E_1 + E_2 + E_3)^2$. При возведении в квадрат представим по известным формулам тригонометрии квадраты и произведения косинусов в виде сумм постоянных членов и косинусов суммарных и разностных аргументов. Постоянные члены для возбуждения звуковых волн не играют роли. Не имеют значения и члены с косинусами от суммарных аргументов. Это — *высокочастотные члены*, меняющиеся во времени с оптическими частотами, а звуковые волны быстро затухают с увеличением частоты. Возбуждение звуковых волн связано только с *низкочастотными членами*, содержащими косинусы разностных аргументов. Выпишем все эти члены, опуская при этом численные коэффициенты и принимая во внимание соотношение $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k'} - \boldsymbol{k}$ (рис. 322). Получим

$$A_0A_1 \cos(\Omega t - \boldsymbol{Kr}), \quad A_0A_2 \cos(\Omega t + \boldsymbol{Kr}), \quad A_0A_3 \cos \boldsymbol{Kr},$$
$$A_1A_2 \cos 2\Omega t, \quad A_1A_3 \cos \Omega t, \quad A_2A_3 \cos \Omega t.$$

Из этих членов имеет значение *только первый*. Он представляет волну, распространяющуюся в том же направлении и с той же фазой, что и первичная звуковая волна, возникшая из-за тепловых флуктуаций. Поэтому будет происходить *параметрическое усиление* этой акустической волны и всех световых волн, рассеянных на ней. Такой процесс усиления будет продолжаться до тех пор, пока интенсивность рассеянного света не станет сравнимой с интенсивностью падающего. Это действительно и наблюдается на опыте. В отличие от некогерентного рассеяния на тепловых флуктуациях, *вынужденное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна когерентно*.

ЗАДАЧА

При рассеянии света резонансной линии ртутной лампы ($\lambda = 253{,}65$ нм) в кристалле алмаза под углом $\theta = 90°$ к направлению падающего пучка были найдены две пары смещенных компонент с $\delta\lambda = 0{,}052$ нм и $\delta\lambda = 0{,}032$ нм. (Речь идет о смещении относительно центральной — несмещенной — компоненты.) Определить скорости продольной и поперечной акустических волн в алмазе. Показатель преломления алмаза $n = 2{,}42$.

Ответ. $v = \dfrac{c}{2n \sin(\theta/2)} \dfrac{\delta\lambda}{\lambda}$; $v_{\text{прод}} = 18\,000$ м/с; $v_{\text{попереч}} = 11\,000$ м/с.

Благодаря большой скорости звука в алмазе тонкую структуру линий рэлеевского рассеяния удается исследовать даже с помощью призменных спектрографов.