*Письма в ЖЭТФ, том 19, вып. 12, стр. 713 – 717* *20 июня 1974 г.*

# К ТЕОРИИ РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЖИДКОСТЯХ

*А.Ф.Андреев*

Показано, что вблизи критических точек должна наблюдаться критическая опалесценция для симметричного (деполяризованного) рассеяния. Выяснена частотная зависимость спектральной интенсивности в области ближнего крыла линии Рэлея.

При рэлеевском рассеянии света в жидкостях возникают (см. [1]) узкая "несмещенная" линия за счет флуктуаций термодинамических величин (давления и энтропии) с "длинами волны" порядка длины волны падающего света, и широкий фон, соответствующий процессам рассеяния, которые в отличие от чисто скалярного рассеяния в несмещенной линии являются суперпозицией скалярного и симметричного (деполяризованного) типов рассеяния. Несмещенная линия хорошо изучена теоретически. Вычисление же фона, вообще говоря, невозможно без далеко идущих модельных представлений о движении частиц жидкости, поскольку обычно фон обусловлен рассеянием на флуктуационном вращении частиц и вообще на изменении взаимного расположения частиц в атомных масштабах (см. [2]).

1. Цель настоящей работы показать, что часть рассеяния, соответствующего области вне несмещенной линии, обусловлена флуктуациями термодинамических величин, "длины волн" которых велики по сравнению с межатомным расстоянием, но малы по сравнению с длиной волны света, причем эта часть в некоторых важных случаях является определяющей. Точнее, речь идет о флуктуациях в распределении тепловых флуктуаций с указанными длинами волн по значениям их волнового вектора. Соответствующее рассеяние содержит кроме скалярной также и деполяризованную часть. Действительно, рассмотрим объем жидкости с размерами, малыми по сравнению с длиной волны света, в котором в результате флуктуации тепловые флуктуации с макроскопическими, но малыми по сравнению с размерами объема длинами волн, приобрели преимущественное направление волнового вектора. Ясно, что характеризующее рассматриваемый объем

среднее значение диэлектрической проницаемости не является в данном случае скалярной величиной. В силу макроскопичности задачи указанное среднее значение легко вычислить. Рассмотрим для этого какую-либо флуктуирующую термодинамическую величину $x$ (давление, энтропию, концентрацию) и запишем ее координатную зависимость в виде

$$x(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} x_{\mathbf{k}} e^{i\,\mathbf{kr}} , \tag{1}$$

где $V$ – величина рассматриваемого объема. Диэлектрическая проницаемость будет отличаться от равновесного значения на малую величину

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}) = \frac{\partial\epsilon}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} x_{\mathbf{k}} e^{i\,\mathbf{kr}} . \tag{2}$$

Поскольку речь идет о значениях $|\mathbf{k}|$ значительно превышающих обратную длину волны света вычисление усредненной диэлектрической проницаемости совершенно аналогично известному выводу статической диэлектрической проницаемости слабо неоднородных смесей (см. [1], § 9). Среднее отклонение вектора электрической индукции от среднего по объему значения равно $\Delta\mathbf{D} = \overline{\delta\epsilon\delta\mathbf{E}}$, где величина изменения электрического поля $\delta\mathbf{E}$ связана с $\delta\epsilon$ уравнением $\operatorname{div}\delta\mathbf{D} = \operatorname{div}(\delta\epsilon\mathbf{E} + \epsilon\delta\mathbf{E}) = (\mathbf{E}\nabla)\,\delta\epsilon + \epsilon\operatorname{div}\delta\mathbf{E}$. Записывая это в компонентах Фурье и учитывая, что в силу потенциальности $\delta\mathbf{E}$ компонента Фурье $\delta\mathbf{E}_{\mathbf{k}}$ направлена вдоль $\mathbf{k}$, найдем $\delta\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = -\delta\epsilon_{\mathbf{k}}\mathbf{k}(\mathbf{kE})/\epsilon k^2$, так что

$$\Delta\mathbf{D} = -\frac{1}{V\epsilon} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathbf{k}(\mathbf{kE})}{k^2} |\delta\epsilon_{\mathbf{k}}|^2 = -\frac{1}{\epsilon V}\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial x}\right)^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathbf{k}(\mathbf{kE})}{k^2} |x_{\mathbf{k}}|^2 .$$

Эффективная диэлектрическая проницаемость, таким образом, равна

$$\epsilon_{ik} = \bar{\epsilon}\delta_{ik} - \frac{1}{\epsilon}\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial x}\right)^2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{k_i k_k}{k^2} |x_{\mathbf{k}}|^2 , \tag{3}$$

где $\bar{\epsilon}$ представляет собой результат буквального усреднения диэлектрической проницаемости по рассматриваемому объему, т. е. интегрирования по объему с последующим делением на его величину.

Вводя "функцию распределения" флуктуаций $f_{\mathbf{k}} \equiv |x_{\mathbf{k}}|^2$, запишем диэлектрическую проницаемость в виде

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_0\delta_{ik} - \frac{1}{\epsilon}\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial x}\right)^2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{k_i k_k}{k^2} \Delta f_{\mathbf{k}} , \tag{4}$$

где $\Delta f_{\mathbf{k}}$ – флуктуация функции распределения, т. е. отклонение ее от равновесного значения $\overline{|x_{\mathbf{k}}|^2}$. Отличие величины $\epsilon_0$ от диэлектрической проницаемости равновесного состояния для наших целей несущественно, поскольку оно обусловлено флуктуациями, дающими вклад лишь в рассеяние, соответствующее несмещенной линии. Второй член в (4) представляет, таким образом флуктуационное отклонение $\epsilon_{ik}$ от равновесного значения. Подчеркнем, что рассматриваемый эффект обусловлен флуктуациями диэлектрической проницаемости, пропорциональными квадрату отклонений термодинамических величин от равновесного значения. Интенсивность рассеяния при этом пропорциональна четвертой степени этих отклонений.

Так как флуктуации со значениями $k$, много меньшими обратного межатомного расстояния, имеют малый суммарный статистический вес, рассматриваемый механизм рассеяния дает вклад, вообще говоря малый по сравнению с полной интенсивностью фона. Ниже, однако, мы рассмотрим два случая, когда именно данный механизм является определяющим.

2. Пусть жидкость находится в состоянии, близком к критической точке, где резко возрастают так называемые критические флуктуации, т. е. флуктуации некоторого параметра $\eta$ (плотности для критической точки жидкость – газ, концентрации для критической точки растворения, параметра порядка для фазового перехода второго рода) с малыми значениями волнового вектора $\mathbf{k}$. Известно, что это приводит к критической опалесценции для скалярного рассеяния. Ясно, однако, что рассмотренный выше механизм должен обусловливать критическую опалесценцию и для деполяризованного рассеяния, если в качестве флуктуирующей величины $x$ иметь в виду критический параметр $\eta$. Вычислим интенсивность рассеяния, предполагая, что критическая точка описывается теорией Ландау (обобщение на общий случай нетрудно произвести с помощью известной теории подобия). Вероятность флуктуаций определяется при этом формулой (см. [3], §119)

$$w \sim \exp\left\{-\sum_{\mathbf{k}} (a + bk^2) f_{\mathbf{k}}\right\},$$

где $f_{\mathbf{k}} = |\eta_{\mathbf{k}}|^2$, $b$ – постоянная, $a$ – функция температуры $T$, обращающаяся в критической точке $T_c$ в нуль пропорционально $T - T_c$. Отсюда легко находим

$$\overline{\Delta f_{\mathbf{k}} \Delta f_{\mathbf{k}'}} = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{(a + bk^2)^2}. \qquad (5)$$

С помощью (4) и (5) получаем ($\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$):

$$\overline{\Delta\epsilon_{ik}\Delta\epsilon_{em}} = \frac{1}{V}\,\frac{1}{\epsilon^2}\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta}\right)^4 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\,\frac{n_i n_k n_e n_m}{(a + bk^2)^2} =$$

$$= \left\{\frac{5}{3}\delta_{ik}\delta_{em} + \left(\delta_{ie}\delta_{km} + \delta_{im}\delta_{ke} - \frac{2}{3}\delta_{ik}\delta_{em}\right)\right\}\frac{(ab^3)^{-1/2}}{120\pi V\epsilon^2}\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta}\right)^4.$$

Здесь первый член в фигурной скобке описывает скалярное, остальные — симметричное рассеяние. Предполагая, что длина волны света велика по сравнению с корреляционным радиусом $(b/a)^{1/2}$, мы можем для вычисления соответствующих коэффициентов экстинкции использовать обычные формулы ([1], §95). Имеем

$$h_{\text{симм}} = 2h_{\text{скал}} = \frac{\Omega^4}{216\pi^2 c^4} \frac{(ab^3)^{-1/2}}{\epsilon^2} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta}\right)^4, \tag{6}$$

где $\Omega$ — частота рассеиваемого света, $c$ — скорость света в пустоте. Таким образом, рассматриваемый механизм приводит к рассеянию, интенсивность которого возрастает при $T \to T_c$ как $(T - T_c)^{-1/2}$ в то время как интенсивность несмещенной линии увеличивается, как известно, пропорционально $(T - T_c)^{-1}$, т. е. значительно быстрее. Однако, даже скалярная часть (6) может быть отделена от обычного критического рассеяния, поскольку рассеяние (6) приводит к сдвигу частоты света порядка обратного времени рассасывания критических флуктуаций с волновыми векторами порядка обратного корреляционного радиуса, что значительно больше ширины несмещенной линии.

3. Рассмотрим частотную зависимость спектральных коэффициентов экстинкции скалярного $h_{\text{скал}}(\omega)$ и симметричного $h_{\text{симм}}(\omega)$ рассеяния в области ближнего крыла, т. е. при сдвигах частоты $\omega$, значительно превышающих ширину несмещенной линии, но значительно меньших обратных характерных времен релаксации (максвелловского, дебаевского времен и т. д.) в жидкости. Выбрав в качестве независимых переменных, описывающих состояние жидкости (однокомпонентной), давление $P$ и энтропию единицы массы $\sigma$ и вводя соответствующие функции распределения $f_{\mathbf{k}}(t) = |\delta P_{\mathbf{k}}|^2$, $g_{\mathbf{k}}(t) = |\delta\sigma_{\mathbf{k}}|^2$, с помощью стандартной теории флуктуаций ([3], §121) найдем

$$\overline{\Delta f_{\mathbf{k}}(\omega)\Delta f_{\mathbf{k}'}(\omega')} = 2\pi\delta(\omega+\omega')\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{2\rho^3 s^4 T^2 \gamma k^2}{\rho^2\omega^2 + \gamma^2 k^4},$$

$$\overline{\Delta g_{\mathbf{k}}(\omega)\Delta g_{\mathbf{k}'}(\omega')} = 2\pi\delta(\omega+\omega')\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{c_p^2}{\rho^2} \frac{4\chi k^2}{\omega^2 + 4\chi^2 k^4}, \tag{7}$$

где $\rho$ — плотность жидкости, $s$ — скорость звука, $\gamma = (4/3)\eta + \zeta + \kappa(1/c_v - 1/c_p)$; $\eta$, $\zeta$ — коэффициенты первой и второй вязкости, $\kappa$, $\chi$ — коэффициенты тепло- и температуропроводности, $c_p$, $c_v$ — теплоемкости единицы массы. Поскольку флуктуации давления и энтропии статистически независимы из (4) и (7) получаем

$$\overline{\Delta\epsilon_{ik}(\omega)\Delta\epsilon_{em}(\omega')} = 2\pi\delta(\omega+\omega')A_{ikem}(\omega),$$

где

$$A_{ikem}(\omega) = \frac{1}{V\epsilon^2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} n_i n_k n_e n_m \left\{ \frac{2\rho^3 s^4 T^2 \gamma k^2}{\rho^2\omega^2 + \gamma^2 k^4} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial P}\right)_\sigma^4 + \right. \tag{8}$$

$$\left. + \frac{c_p^2}{\rho^2} \frac{4\chi k^2}{\omega^2 + 4\chi^2 k^4} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\sigma}\right)_p^4 \right\}.$$

Написанный интеграл расходится в области больших $k$. Это означает, что основной вклад в интенсивность крыла дают флуктуации с атомными масштабами. Однако, если вычислять производную от выражения (8) по сдвигу частоты $\omega$, то легко видеть, что основной вклад в производную в рассматриваемой области частот дают флуктуации с макроскопическими длинами волн. Это дает возможность вычислить производные по $\omega$ от спектральных коэффициентов экстинкции

$$\frac{\partial h_{\text{симм}}(\omega)}{\partial\omega} = 2\frac{\partial h_{\text{скал}}(\omega)}{\partial\omega} = \frac{\Omega^4 |\omega|^{-1/2}}{216\pi^2 c^4 \epsilon^2} \frac{\omega}{|\omega|} \left[ \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial P}\right)_\sigma^4 s^4 T^2 \left(\frac{2\rho^7}{\gamma^3}\right)^{1/2} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\sigma}\right)_p^4 \frac{c_p^2}{2\rho^2\chi^{3/2}} \right], \tag{9}$$

отнесенных к интервалу частоты сдвига $d\omega/2\pi$. Рост производных при $\omega \to 0$ для флуктуаций давления, описываемых первым членом в квадратной скобке (9), прекращается при $\omega$ порядка ширины несмещенной линии. Второе же слагаемое (9) сохраняет свой вид вплоть до значительно меньших $\omega$ порядка ширины центральной компоненты несмещенной линии.

Выражаю благодарность М.А.Леонтовичу и И.Л.Фабелинскому за полезную дискуссию.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
26 апреля 1974 г.

## Литература

[1] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Электродинамика сплошных сред, физматгиз, 1959 .

[2] И.Л.Фабелинский. Молекулярное рассеяние света, М., Изд. Наука, 1965 .

[3] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, М., Изд. Наука 1964 .