

ИОННЫЙ ВКЛАД В КРЫЛО ЛИНИИ РЭЛЕЯ ПРИ РАССЕЯНИИ СВЕТА В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Н. Ф. Бункин, Ф. В. Бункин*

*Научный центр волновых исследований Института общей физики Российской академии наук
117942, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 22 сентября 2000 г.

Проведено теоретическое рассмотрение предложенного в [8] механизма ионного влияния на крыло линии Рэлея при рассеянии света в жидких растворах электролитов. Природа механизма состоит в том, что вызванное броуновским движением растворенных в жидкости ионов флуктуационное электрическое поле благодаря поляризационному эффекту Керра приводит к флуктуациям оптической анизотропии рассеивающей среды. Спектральные характеристики крыла линии Рэлея получены на основе использования флуктуационно-диссипационной теоремы применительно к равновесному тепловому электромагнитному полю. Получены выражения для интегральной интенсивности и спектральной ширины ($\Delta\nu$) крыла линии Рэлея через такие параметры жидкого раствора как температура T , вязкость η , концентрация растворенных ионов n_i и коэффициент их диффузии D_i . Показано, что $\Delta\nu \propto \exp(-W/2T)$, где W — энергия активации ионной подвижности $b_i = D_i/T$. Обсуждается возможная область адекватности развитых теоретических представлений применительно к экспериментальным данным для крыла линии Рэлея в растворах электролитов.

PACS: 78.35.+c

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные представления о физической природе крыла линии Рэлея при рассеянии света в жидкостях все еще остаются далекими от своего завершения. Широко принятая макроскопическая модель этого явления, основанная на рассмотрении флуктуаций оптической анизотропии (флуктуаций $\Delta\varepsilon_{ik}$ — тензора диэлектрической проницаемости) рассеивающей среды [1, 2], хотя и оказалась весьма плодотворной, однако требует дальнейшего развития в направлении конкретизации физических механизмов таких флуктуаций. Возникающие на этом пути трудности связаны с интерпретацией наблюдаемой спектральной структуры крыла линии Рэлея, и в первую очередь, ее ширины $\Delta\nu$, достигающей для большинства исследованных жидкостей значений $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ и более. При столь больших значениях $\Delta\nu$ в спектре флуктуаций $\Delta\varepsilon_{ik}$ должны присутствовать характерные времена $\tau \sim (\Delta\nu)^{-1} \leq 10^{-13} \text{ с}$. Необходимость наличия столь малых времен находится в противоре-

чии прежде всего с так называемыми релаксационными моделями явления, в основе которых с различными вариациями лежит принадлежащее еще Ландау и Плачеку [3] предположение о том, что скорость флуктуаций $\Delta\varepsilon_{ik}$ в жидкости определяется процессами вращательной самодиффузии ее молекул. Согласно этим моделям, в спектре флуктуаций $\Delta\varepsilon_{ik}$ должно присутствовать только одно характерное время, а именно, время поворотной диффузии молекул жидкости, по порядку величины совпадающее со временем дебаевской релаксации $\tau_D = 4\eta\delta_l^3/T$, где η — вязкость жидкости, δ_l — радиус ее молекул, T — температура (здесь и далее все величины даны в энергетических единицах). Для молекулярных жидкостей $\tau_D \geq 10^{-11} \text{ с}$, т.е. по крайней мере на порядок превышает время $(\Delta\nu)^{-1} \leq 10^{-13} \text{ с}$.

Ограниченность простых (релаксационных) моделей в настоящее время общепризнана, что послужило развитию других теоретических подходов к интерпретации крыла линии Рэлея, многие из которых изложены в обзорах [1, 4]. Однако и эти новые подходы пока не привели к удовлетворительному объяснению спектральной структуры крыла ли-

*E-mail: nbunkin@orc.ru

нии Рэлея, особенно в дальней ее части, т. е. при $\Delta\nu \gg 1/\tau_D$. Ситуация оказалась еще менее предсказуемой теоретически с появлением экспериментальных работ по наблюдению крыла линии Рэлея в водных растворах электролитов. В [5, 6] было установлено, что характеристики крыла линии Рэлея в таких растворах существенно зависят не только от концентрации растворенного электролита, но и от его типа. Качественное объяснение этого эффекта, предложенное в [5, 6], состоит в том, что растворенные в воде ионы изменяют межмолекулярные взаимодействия и, тем самым, структуру воды, обусловленную водородными связями. При этом необходимо учитывать, что сам характер таких изменений, вообще говоря, зависит от типа ионов, которые, согласно работе [7], можно классифицировать как структуро-образующие и структуро-разрушающие. Ионы первого типа встраиваются в структуру воды, не разрушая водородных связей в ней, в то время как ионы второго типа разрушают эти связи и, тем самым, искажают структуру воды. Это вполне правдоподобное предположение, насколько нам известно, не получило, однако, в дальнейшем количественного рассмотрения и поэтому до сих пор остается лишь гипотезой.

Вместе с тем в недавней работе [8], в которой также исследовалось крыло линии Рэлея в водных растворах некоторых солей, был предложен другой физический механизм влияния растворенных ионов на его спектр. Он заключается в том, что вызванное тепловым броуновским движением растворенных в жидкости ионов флуктуационное электрическое поле $\mathbf{E}(t)$ благодаря поляризационному эффекту Керра приводит к флуктуациям оптической анизотропии и, как следствие, к возникновению деполяризованного рассеяния падающего света (т. е. крыла линии Рэлея). Важно заметить, что предложенный в [8] механизм относится, вообще говоря, ко всем молекулярным жидкостям, так как последние всегда в той или иной степени обладают ионной проводимостью. Если это не раствор примесного электролита, то проводимость обусловлена собственными ионами, которые возникают в результате тепловой электролитической диссоциации молекул самой жидкости. Такая диссоциация особенно эффективно происходит в полярных жидкостях, обладающих большими значениями статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 . Так, удельное электрическое сопротивление ρ весьма тщательно очищенной воды при комнатной температуре ($\epsilon_0 \approx 80$) составляет $\sim 10^7$ Ом·см, что соответствует плотности собственных ионов H^+ и OH^- $n_i \approx 3 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. В чис-

тых (беспримесных) неполярных жидкостях плотность n_i , конечно, существенно меньше. В растворах (например, водных) сильных электролитов плотность n_i ограничивается только концентрацией их насыщения.

Рассматриваемый ниже механизм влияния растворенных ионов на спектральную структуру крыла линии Рэлея, конечно, не может претендовать на универсальность хотя бы потому, что он не позволяет объяснить зависимость наблюдаемых данных [5, 6] от типа ионов. Поэтому его следует рассматривать как один из возможных. Он привлекает своей физической прозрачностью и возможностью количественного анализа, первая попытка которого была сделана в [8]. Однако полученные в этой работе количественные оценки эффекта не носят исчерпывающего характера, что и побудило нас вернуться к этой задаче.

В настоящей статье проводится подробный теоретический анализ предложенного в [8] механизма. Анализ основан на общей теории равновесных тепловых электромагнитных флуктуаций, использующей флуктуационно-диссипационную теорему; наиболее полно она изложена в [9] (см. также [10]). Этот подход позволяет связать спектральную интенсивность $F(\omega)$ флуктуаций электрического поля $\mathbf{E}(t)$ в жидкости с такими ее параметрами, как удельное электрическое сопротивление ρ (или ионная плотность n_i), коэффициент диффузии ионов D_i и температура T . Знание $F(\omega)$, в свою очередь, позволяет определить с помощью тензора нелинейной поляризуемости жидкости третьего порядка χ_{ijkl} спектральную интенсивность флуктуаций тензора анизотропии $\Delta\epsilon_{ik}$, связанной с высокочастотным эффектом Керра. Важно заметить, что спектральные характеристики равновесных флуктуаций поля \mathbf{E} , вычисляемые на основе флуктуационно-диссипационной теоремы через линейные диссипационные характеристики среды, совершенно не зависят от ее нелинейных оптических свойств и, в частности, от поляризуемости третьего порядка χ . Поэтому при определении индуцированной полем \mathbf{E} анизотропии жидкости само это поле можно рассматривать как внешнюю.

2. СПЕКТРАЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ ФЛУКТУАЦИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ЖИДКОСТИ, ОБЛАДАЮЩЕЙ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Как было сказано выше, спектральная интенсивность $F(\omega)$ флуктуаций поля $\mathbf{E}(t)$ может быть опи-

сана на основе флуктуационно-диссипационной теоремы. Поскольку нас интересует вклад в интенсивность $F(\omega)$, обусловленный только тепловым движением растворенных в жидкости ионов, при использовании этой теоремы диэлектрическую проницаемость самой жидкости ε следует считать вещественной величиной. Рассматривая далее водные растворы электролитов (в частности, чистую воду), ε будем представлять в виде

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1(\omega\tau_D)^2}{1 + (\omega\tau_D)^2}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_0 = \varepsilon(0)$ — статическая проницаемость (для воды $\varepsilon_0 \approx 80$), ε_1 — проницаемость в ИК-диапазоне частот, когда $(\omega\tau_D)^2 \gg \varepsilon_0/\varepsilon_1$. Для воды при $T = 4 \cdot 10^{-14}$ эрг (293 К) время $\tau_D \approx 8 \cdot 10^{-12}$ с. Выражение для ε в форме (1) можно с известными ограничениями использовать для всех полярных жидкостей. Обозначим символом ε_i вклад в общую диэлектрическую проницаемость, вызванный наличием ионной компоненты. Диссипативные свойства ионного раствора, отвечающие, согласно флуктуационно-диссипационной теореме, за возникновение флуктуационного поля \mathbf{E} , определяются комплексным характером величины ε_i .

Известно [9], что вычисление спектральных характеристик теплового электромагнитного поля внутри самой среды требует учета пространственной дисперсии в этой среде. Применительно к рассматриваемой задаче необходимо знать продольную компоненту $\varepsilon_i^l(\omega, p)$ диэлектрической проницаемости ε_i . Поскольку ионная плотность $n_i \ll n_l$ — плотности молекул жидкости, — движение ионов под действием поля электромагнитной волны $\mathbf{E} \propto \exp[i(\omega t - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})]$ можно описывать в диффузионном приближении. При этом $\varepsilon_i^l(\omega, p)$ определяется формулой (20.42) из монографии [9]:

$$\varepsilon_i^l = \varepsilon [1 - i/(\omega\tau_0 - ip^2a^2)], \quad (2)$$

где

$$a = \sqrt{\varepsilon T / 8\pi e^2 n_i}, \quad \tau_0 = a^2 / D_i,$$

D_i — коэффициент диффузии ионов (ионный раствор предполагается бинарным, симметричным и состоящим из однократных ионов с одинаковыми подвижностями). Поперечная компонента ε_i^t диэлектрической проницаемости в этом приближении не обладает пространственной дисперсией и равна

$$\varepsilon_i^t = \varepsilon(1 - i/\omega\tau_0).$$

Искомая спектральная интенсивность $F(\omega)$ поля \mathbf{E} определяется вторым слагаемым формулы (20.15)

из [9] при $R = 0$ и подстановке в нее выражения (2) для $\varepsilon_i^l(\omega)$. При этом после интегрирования для области $\omega > 0$ получаем¹⁾

$$F(\omega) = F(0) \left(2^{1/3} \varepsilon_0 / \varepsilon\right)^{3/2} \times \frac{1}{\sqrt{1 + \sqrt{1 + (\varepsilon/\varepsilon_0)^2 (\omega\tau_d)^2}}} \frac{\hbar\omega/T}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \quad (3)$$

$$F(0) = \sqrt{\frac{2e^2 n_i T}{9\pi \varepsilon_0^3 D_i^2}}, \quad (3a)$$

$$\tau_d = \frac{\varepsilon_0 T}{8\pi e^2 n_i D_i} = \frac{a_D^2}{D_i}, \quad (3b)$$

$a_D = \sqrt{\varepsilon_0 T / 8\pi e^2 n_i}$ — дебаевский радиус.

В случае водных растворов, когда ε определяется формулой (1), а параметры $\xi \equiv \varepsilon_1/\varepsilon_0 \approx 1/40$ и $\alpha \equiv \tau_D/\tau_d \sim M/10 \ll 1$ (M — молярная концентрация раствора; 1 М соответствует ионной плотности $n_i = 6 \cdot 10^{20}$ см⁻³), выражение (3) для спектра $F(\omega)$ может быть представлено в виде ($\omega > 0$)

$$F(\omega) = \frac{T(2\alpha)^{1/2}}{6\pi D_i \varepsilon_0 a_D} \left(\frac{1+x^2}{1+\xi x^2}\right)^2 \times \left[\alpha \frac{1+x^2}{1+\xi x^2} + x\right]^{-1/2} \frac{\beta x}{e^{\beta x} - 1}, \quad (4)$$

где $x \equiv \omega\tau_D$, $\beta \equiv \hbar/T\tau_D$.

До сих пор мы говорили о флуктуациях поля \mathbf{E} только по времени. В действительности оно флуктуирует и по пространству. При этом $F(\omega)$ определяет спектральную интенсивность временных флуктуаций в фиксированной точке пространства и соответственно их временные корреляционные свойства. Необходимые нам для дальнейшего пространственно-временные корреляционные характеристики поля $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ приведены в Приложении.

¹⁾ Формула (3) определяет спектральную интенсивность $F(\omega)$ отдельной проекции поля E_a на координатную ось (среднее $\langle E_a \rangle = 0$). На область $\omega < 0$ функция $F(\omega)$ продолжается четным образом, $F(-\omega) = F(\omega)$, так что

$$\langle E_a^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) d\omega = 2 \int_0^{\infty} F(\omega) d\omega.$$

Отбрасывание первого слагаемого в формуле (20.25) из [9] объясняется тем, что оно определяет спектральную интенсивность общего теплового электромагнитного фона в жидкости, никак не связанного с наличием в ней растворенных ионов. Это слагаемое присутствует и при $n_i = 0$. Кроме того, в средней энергии осциллятора отброшен член нулевых колебаний $\hbar\omega/2$. Во избежание недоразумений заметим, что в обозначениях монографии [9] спектральная интенсивность $F(\omega) = \langle E_a(\mathbf{r}) E_a^*(\mathbf{r}) \rangle = (1/3) \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \mathbf{E}^*(\mathbf{r}) \rangle$ (суммирования по индексам нет, подробнее см. Приложение).

3. РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ФЛУКТУАЦИЯХ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ В ЖИДКОСТИ, ВЫЗВАННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ РАСТВОРЕННЫХ ИОНОВ

Рассеивающие свойства изотропной среды при макроскопическом описании в общем случае характеризуются свойствами тензора α_{ik} , входящего в материальное уравнение [2]:

$$D'_i = \varepsilon E'_i + \alpha_{ik} E_k^0, \quad (5)$$

где E_k^0 — компоненты электрического поля падающей волны, E'_i и D'_i — компоненты электрического поля и индукции рассеянной волны, ε — диэлектрическая проницаемость среды. Тензор α_{ik} может иметь различную физическую природу; его компоненты (так же, как и ε), вообще говоря, обладают частотной дисперсией. Поэтому алгебраическая форма записи (5) имеет смысл только для монохроматических полей. В нашей задаче тензор α_{ik} определяется высокочастотным эффектом Керра во флуктуирующем поле $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$, которое имеет сплошной спектр, простирающийся, согласно (3), до частот $\sim T/\hbar \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$. По сравнению с частотами оптических волн $\omega_0 \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ такие флуктуации поля \mathbf{E} можно считать медленными. Поэтому, учитывая вклад только электронной нелинейной поляризуемости и соответственно пренебрегая дисперсией тензора χ_{ijkl} , тензор α_{ik} будем представлять далее в алгебраической форме:

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ik}(t, \mathbf{r}) = \chi_{ijkl} [E_j(t, \mathbf{r}) E_l(t, \mathbf{r}) - \langle E_j E_l \rangle], \quad (6)$$

а второй «рассеивательный» член в (5) в виде

$$A \alpha_{ik} e_k \exp[-i(\omega_0 t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})],$$

где A — амплитуда падающей плоской монохроматической волны, \mathbf{e} — единичный вектор, определяющий поляризацию этой волны. Поскольку дисперсия тензора χ_{ijkl} не учитывается, все его компоненты вещественны и тензор α_{ik} также вещественный (относительно обозначений, принятых для $E_k(t, \mathbf{r})$, см. Приложение). Степень его симметрии определяется известной симметрией тензора χ_{ijkl} для изотропных сред (см., например, [11]); средние значения $\langle \alpha_{ik} \rangle = 0$.

Будем далее предполагать, что падающая волна, линейно поляризованная вдоль оси z , распространяется вдоль оси x прямоугольной системы координат (x, y, z) . Нас будет интересовать волна, рассеянная вдоль оси y (угол рассеяния 90°); x -компонента этой

волны соответствует так называемой деполаризованной компоненте E'_{VH} , а z -компонента — поляризованной компоненте E'_{VV} . В зоне Фраунгофера для этих компонент имеем [2]

$$E'_{VH} = E'_{VH}(t) = [C \exp(-i\omega_0 t)] \times \int \mathbf{e}_H \hat{\alpha}(t, \mathbf{r}) \mathbf{e}_V e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (7)$$

Для $E'_{VV}(t)$ имеем аналогичную формулу с заменой \mathbf{e}_H на \mathbf{e}_V . Здесь

$$C = [A \exp(ikR)] k_0^2 / 4\pi R,$$

$$k = k_0 \sqrt{\varepsilon_1}, \quad k_0 = \omega_0 / c,$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \quad q = \sqrt{2} k,$$

$$\mathbf{e}_V = \{0, 0, 1\}, \quad \mathbf{e}_H = \{1, 0, 0\},$$

c — скорость света, R — расстояние между точкой наблюдения и рассеивающей областью ($R \gg kV^{2/3}$; V — объем рассеивающей области); интегрирование в (7) проводится по объему V . Корреляционные функции компонент $E'_{VH}(t)$ и $E'_{VV}(t)$

$$\psi^{VH}(\tau) = \frac{1}{4} [\langle E'_{VH}(t) E'_{VH}^*(t + \tau) \rangle + \text{с.с.}]$$

(аналогично определяется $\psi^{VV}(\tau)$) с учетом (7) принимают вид

$$\psi^{VH}(\tau) = \frac{1}{4} |C|^2 \times \left\{ \int \langle (\mathbf{e}_H \hat{\alpha}(t, \mathbf{r}') \mathbf{e}_V) \cdot (\mathbf{e}_H \hat{\alpha}(t + \tau, \mathbf{r}'') \mathbf{e}_V) \rangle \times \exp i[\omega_0 \tau - \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')] dV' dV'' + \text{с.с.} \right\}. \quad (8)$$

Согласно (6), (П.3) и (П.4), величина $\langle (\mathbf{e}_H \hat{\alpha}(t, \mathbf{r}') \mathbf{e}_V) \cdot (\mathbf{e}_H \hat{\alpha}(t + \tau, \mathbf{r}'') \mathbf{e}_V) \rangle$, входящая под знак интеграла, является вещественной, четным образом зависит только от τ и $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}''$ и представляется формулой (см. Приложение):

$$\langle (\mathbf{e}_H \hat{\alpha}(t, \mathbf{r}') \mathbf{e}_V) \cdot (\mathbf{e}_H \hat{\alpha}(t + \tau, \mathbf{r}'') \mathbf{e}_V) \rangle = \beta_{kl\gamma\delta}^{VH} K_{kl\gamma\delta}(\tau, \boldsymbol{\rho}) = \beta_{kl\gamma\delta}^{VH} K_{kl\gamma\delta}(-\tau, -\boldsymbol{\rho}), \quad (8a)$$

где

$$\beta_{kl\gamma\delta}^{VH} = (\mathbf{e}_H)_i (\mathbf{e}_H)_\alpha (\mathbf{e}_V)_j (\mathbf{e}_V)_\beta \chi_{ijkl} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} = \chi_{xzkl} \chi_{xz\gamma\delta}. \quad (8b)$$

Подстановка (8а) в (8) и однократное интегрирование дают

$$\psi^{VH}(\tau) = \frac{1}{2} |C|^2 V \cos \omega_0 \tau \times \int_V \beta_{kl\gamma\delta}^{VH} K_{kl\gamma\delta}(\tau, \rho) \cos(\mathbf{q}\rho) d\rho. \quad (9)$$

Для $\psi^{VV}(\tau)$ получается аналогичная формула с заменой тензора $\beta_{kl\gamma\delta}^{VH}$ на тензор $\beta_{kl\gamma\delta}^{VV} = \chi_{zzkl} \chi_{zz\gamma\delta}$.

Спектр крыла линии Рэля определяется преобразованием Фурье корреляционных функций $\psi^{VH, VV}(\tau)$. На основании (9), (П.9), (П.9а), (П.9б) и (П.6) для этого спектра $G^{VH, VV}(\nu)$ ($\nu = (\omega - \omega_0)$ — расстройка частоты ω рассеянной волны от частоты ω_0 падающей волны) получаем (используется очевидное условие $|\nu| \ll 2\omega_0$):

$$G^{VH}(\nu) = G^{VH}(-\nu) = \text{const}(\chi_{1212} + \chi_{1221})^2 \times \left\{ \int \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) g_{11}(\nu, \rho) d\rho + \int \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) (1 - \gamma_z^2) \times g_{12}(\nu, \rho) d\rho + 2 \int \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) \gamma_x^2 \gamma_z^2 g_{22}(\nu, \rho) d\rho \right\}, \quad (10а)$$

$$G^{VV}(\nu) = G^{VV}(-\nu) = \text{const}^2(\chi_{1111}^2 + 2\chi_{1122}^2) \times \left\{ \int \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) g_{11}(\nu, \rho) d\rho + 4 \int [\chi_{1122}^2 (1 - \gamma_z^2) + \chi_{1111}^2 \gamma_z^2] \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) g_{12}(\nu, \rho) d\rho + 2 \int [\chi_{1122}^2 (1 - \gamma_z^2) + \chi_{1111}^2 \gamma_z^2] \times \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) g_{22}(\nu, \rho) d\rho \right\}, \quad (10б)$$

где

$$g_{11}(\nu, \rho) = g_{11}(-\nu, \rho) = \int_{-\infty}^{\infty} L_1(\omega, \rho) L_1(\omega + \nu, \rho) d\omega, \\ g_{12}(\nu, \rho) = g_{12}(-\nu, \rho) = \int_{-\infty}^{\infty} L_1(\omega, \rho) L_2(\omega + \nu, \rho) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} L_1(\omega + \nu, \rho) L_2(\omega, \rho) d\omega, \quad (10в) \\ g_{22}(\nu, \rho) = g_{22}(-\nu, \rho) = \int_{-\infty}^{\infty} L_2(\omega, \rho) L_2(\omega + \nu, \rho) d\omega.$$

При выводе этих формул для компонент тензора χ_{ijkl} использованы следующие обозначения [11]:

$$\chi_{1111} \equiv \chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz}; \\ \chi_{1212} \equiv \chi_{xyxy} = \chi_{xzxz} = \chi_{yxyx} = \chi_{yzyz} = \chi_{zxzx} = \chi_{zyzy}; \\ \chi_{1221} \equiv \chi_{xyyx} = \chi_{zxzx} = \chi_{yxyx} = \chi_{yzzy} = \chi_{zxzx} = \chi_{zyzy}; \\ \chi_{1122} \equiv \chi_{xxyy} = \chi_{xxzz} = \chi_{yyxx} = \chi_{yyzz} = \chi_{zzxx} = \chi_{zzyy}; \\ \chi_{1111} = \chi_{1122} + \chi_{1212} + \chi_{1221}.$$

Функции $L_{1,2}(\omega, \rho) = L_{1,2}(-\omega, \rho)$ в общем случае определяются формулами (П.7а), (П.7б). Для водных растворов, когда справедливы соотношения (2) и (П.7в), эти функции при $\omega > 0$ принимают вид

$$L_1(\omega, \rho) = F(\omega) \exp[-(3/4)\kappa\rho], \quad (11а)$$

$$L_2(\omega, \rho) = -3F(\omega) \times \exp[-(3/4)\kappa\rho] (1 - \exp(-\kappa\rho/4)). \quad (11б)$$

Здесь $F(\omega) \equiv L_1(\omega, 0)$ — спектральная интенсивность флуктуаций компоненты поля $E_\alpha(t)$ в фиксированной точке пространства, определяемая формулой (3в), а

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2} a_D \sqrt{\alpha}} \sqrt{\alpha \frac{1+x^2}{1+\xi x^2} + x}, \quad x \equiv \omega\tau_D. \quad (11в)$$

Если под $G^{VH, VV}(\nu)$ имеется в виду плотность потока энергии рассеянного излучения (интенсивность) в единичном интервале частот, то входящая в (10а), (10б) константа равна $I_0 k_0^4 V / (8\pi)^2 R^2$, где $I_0 = (c\sqrt{\epsilon_1} / 8\pi) |A|^2$ — полная (интегральная) интенсивность падающей световой волны. Интегрирование в (10а), (10б) ограничивается областями значений ρ , в которых функции $g_{11}(\nu, \rho)$, $g_{12}(\nu, \rho)$ и $g_{22}(\nu, \rho)$ отличны от нуля, т. е. по существу областями пространственной корреляции поля $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$. Входящие в (10а), (10б) интегралы по телесным углам ($d\rho = \rho^2 d\rho d\Omega = \rho^2 d\rho \sin \theta d\theta d\varphi$) легко вычисляются и имеют вид

$$J_1 = \int_{4\pi} \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) d\Omega = 4\pi \frac{\sin(q\rho)}{q\rho},$$

$$J_2 = \int_{4\pi} \gamma_y^2 \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) d\Omega = (4\pi/3) {}_1F_2(2; 5/2; 1; -(q\rho/2)^2),$$

$$J_3 = \int_{4\pi} \gamma_x^2 \gamma_z^2 \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) d\Omega = (4\pi/15) {}_1F_2(2; 9/2; 1; -(q\rho/2)^2),$$

$$J_4 = \int_{4\pi} \gamma_z^2 \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) d\Omega = 4\pi \left(\frac{\sin(q\rho)}{q\rho} - \cos(q\rho) \right) 1/(q\rho)^2,$$

$$J_5 = \int_{4\pi} \gamma_z^4 \cos(\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}) d\Omega = 12\pi \frac{(3/(q\rho)^3 - 1) \sin(q\rho) - 3 \cos(q\rho)/q\rho}{(q\rho)^3},$$

где ${}_1F_2$ — обобщенный гипергеометрический ряд. При $q\rho = 0$ значения этих интегралов таковы:

$$J_1 = 4\pi; \quad J_2 = 4\pi/3; \quad J_3 = 4\pi/15; \\ J_4 = 4\pi/3; \quad J_5 = 4\pi/5.$$

Таким образом, формулы (10а)–(10в) и (11а)–(11в) определяют спектральную структуру крыла линии Рэлея как деполяризованной (V, H), так и поляризованной (V, V) составляющих. Однако выполнить указанные в них интегрирования не удастся, и поэтому мы ограничимся вычислением только интегральных интенсивностей рассеяния $I^{VH, VV}$ и ширины спектра крыла линии Рэлея $(\Delta\nu)^{VH, VV}$. Начнем с вычисления

$$I^{VH, VV} = \int_{-\infty}^{\infty} G^{VH, VV}(\nu) d\nu.$$

При подстановке в этот интеграл выражений для $G^{VH, VV}(\nu)$ согласно формулам (10а)–(10в) возникают интегралы

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} L_{1,2}(\omega, \rho) L_{1,2}(\omega + \nu, \rho) d\omega d\rho, \\ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} L_1(\omega, \rho) L_2(\omega + \nu, \rho) d\omega d\nu,$$

которые с учетом четности по ω функций $L_{1,2}(\omega, \rho)$ соответственно равны $M_{1,2}^2(\rho)$ и $M_1(\rho)M_2(\rho)$, где

$$M_{1,2}(\rho) = 2 \int_0^{\infty} L_{1,2}(\omega, \rho) d\omega, \quad M_2(0) = 0. \quad (12)$$

Подставляя сюда (11а), (11б) и выполняя интегрирование с учетом условия $\alpha \ll 1$, можно получить

$$M_1(\rho) = \frac{2\sqrt{2}T}{3\pi\varepsilon_0 a_D^3} \frac{e^{-\rho/\rho_0}}{\rho/\rho_0}, \quad (12a)$$

$$M_2(\rho) = -\frac{2\sqrt{2}T}{\pi\varepsilon_0 a_D^3} \frac{(\rho/\rho_0)e^{-\rho/\rho_0}}{6\alpha + (\rho/\rho_0)^2}, \quad (12б)$$

где $\rho_0 = (4\sqrt{2}/3)a_D$. Поскольку $M_{1,2}^2(\rho)$ и $M_1(\rho)M_2(\rho) \propto \exp(-2\rho/\rho_0)$, входящие в (10а), (10б) интегралы $J_{1,2,3,4,5}$ при условии $(q\rho_0/2)^2 \ll 1$ могут быть заменены их значениями при $q\rho = 0$. Считая это условие выполняющимся (см. ниже), интегралы по ρ в (10а), (10б) сводятся к следующим:

$$\int_0^{\infty} \rho^2 M_1^2(\rho) d\rho; \quad \int_0^{\infty} \rho^2 M_2^2(\rho) d\rho; \\ \int_0^{\infty} \rho^2 M_1(\rho) M_2(\rho) d\rho. \quad (12в)$$

Согласно (12а), (12б), значения этих интегралов соответственно следующие: b , $9b$ и $-3b$, где

$$b = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{16}{9\pi} \right)^2 \frac{T^2}{a_D^3 \varepsilon_0^2}. \quad (13)$$

С учетом сказанного для интенсивностей $I^{VH, VV}$, согласно (10а)–(10в), получаем

$$I^{VH} = \text{const} (\chi_{1212} + \chi_{1221})^2 \times \\ \times \frac{8\sqrt{2}}{15\pi} \left(\frac{16}{9} \right)^2 \frac{T}{a_D^3 \varepsilon_0^2}, \quad (14a)$$

$$I^{VV} = \text{const} \left(\chi_{1111}^2 + \frac{7}{2} \chi_{1122}^2 + 3\chi_{1111}\chi_{1122} \right) \times \\ \times \frac{64\sqrt{2}}{15\pi} \left(\frac{16}{9} \right)^2 \frac{T}{a_D^3 \varepsilon_0^2}. \quad (14б)$$

В соответствии с этим сечения рассеяния, рассчитанные на единицу объема рассеивающей области (коэффициент рассеяния), $\sigma_1^{VH, VV} \equiv (R^2/V) \times (I^{VH, VV}/I_0)$, равны

$$\sigma_1^{VH} = \frac{5\sqrt{2}}{3} \left(\frac{16}{9} \right)^2 \frac{T^2}{\lambda^4 \varepsilon_0^2 a_D^3} (\chi_{1212} + \chi_{1221})^2, \quad (15a)$$

$$\sigma_1^{VV} = \frac{5\sqrt{2}}{24} \left(\frac{16}{9}\right)^2 \frac{T^2}{\lambda^4 \varepsilon_0^2 a_D^3} \times \left(\chi_{1111}^2 + \frac{7}{2} \chi_{1122}^2 + 3\chi_{1111}\chi_{1122} \right), \quad (15б)$$

где λ — длина волны падающего света. (Отметим, что в используемой нами системе единиц CGSE величины $\sigma_1^{VH, VV}$ имеют размерность см^{-1} , а компоненты тензора χ_{ijkl} — размерность $\text{с}^2 \cdot \text{см} / \text{г}$). Согласно этим формулам, степень деполяризации равна

$$\Delta = \frac{I^{VH}}{I^{VV}} = \frac{1}{8} \frac{(\chi_{1212} + \chi_{1221})^2}{\chi_{1111}^2 + \frac{7}{2} \chi_{1122}^2 + 3\chi_{1111}\chi_{1122}}. \quad (15в)$$

Напомним, что эти формулы справедливы при условии $(q\rho_0/2)^2 \ll 1$, которое с учетом того, что $q = \sqrt{2\varepsilon_1} k_0$, а $\rho_0 = (4\sqrt{2}/3)a_D$, можно представить в виде

$$\lambda \geq 8\pi\varepsilon_1^{1/2} a_D = \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon_1\varepsilon_0 T}{e^2 n_i}} \approx \approx 10 \text{ М}^{-1/2} \cdot \text{нм} \quad (\text{комнатные температуры}). \quad (16)$$

Обратимся теперь к вычислению спектральной полуширины $(\Delta\nu)^{VH, VV}$ крыла линии Рэлея, определяемой формулой

$$(\Delta\nu)^{VH, VV} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \nu^2 G^{VH, VV}(\nu) d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} G^{VH, VV}(\nu) d\nu}}. \quad (17)$$

При подстановке сюда выражений для $G^{VH, VV}(\nu)$, согласно формулам (10а)–(10в), возникают интегралы

$$\iint_{-\infty}^{\infty} \nu^2 L_{1,2}(\omega, \rho) L_{1,2}(\omega + \nu, \rho) d\omega d\nu; \quad \iint_{-\infty}^{\infty} \nu^2 L_1(\omega, \rho) L_2(\omega + \nu, \rho) d\omega d\nu,$$

которые с учетом четности по ω функции $L_{1,2}(\omega, \rho)$ оказываются соответственно равными $2M_{1,2}(\rho)\overline{M}_{1,2}(\rho)$ и $[M_1(\rho)\overline{M}_2(\rho) + \overline{M}_1(\rho)M_2(\rho)]$, где $M_1(\rho)$ и $M_2(\rho)$ определяются формулами (12), а

$$\overline{M}_{1,2}(\rho) = 2 \int_0^{\infty} \omega^2 L_{1,2}(\omega, \rho) d\omega, \quad \overline{M}_2(0) = 0. \quad (18)$$

Согласно (11а)–(11в), можно получить

$$\overline{M}_1(\rho) = \frac{16\sqrt{2} T \alpha^3}{\pi D_i \varepsilon_0 a_D \tau_D^3} \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^5 e^{-\rho/\rho_0}, \quad (18а)$$

$$\overline{M}_2(\rho) = -\frac{2\sqrt{2} T \alpha^3}{\pi D_i \varepsilon_0 a_D \tau_D^3} \frac{(\rho/\rho_0) e^{-\rho/\rho_0}}{18\alpha^3 + (\rho/\rho_0)^2}. \quad (18б)$$

При выполнении условия $(q\rho_0/2)^2 \ll 1$, т. е. условия (16), входящие в интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} \nu^2 G^{VH, VV}(\nu) d\nu$, согласно (10а), (10б), внутренние интегралы по ρ сводятся к следующим:

$$\int_0^{\infty} \rho^2 M_1 \overline{M}_1 d\rho; \quad \int_0^{\infty} \rho^2 M_2 \overline{M}_2 d\rho; \quad \int_0^{\infty} \rho^2 \frac{M_1 \overline{M}_2 + \overline{M}_1 M_2}{2} d\rho. \quad (18в)$$

Из (12а), (12б) и (18а), (18б) видно, что

$$(M_1 \overline{M}_1) \propto (\rho_0/\rho)^6 e^{-2\rho/\rho_0},$$

а

$$(M_1 \overline{M}_2) \propto (\rho_0/\rho)^4 e^{-2\rho/\rho_0},$$

и поэтому первый и третий из интегралов (18в) расходятся на нижнем пределе. Формальная причина этого состоит в том, что выражения (12а), (12б) и (18а), (18б) для функций $M_{1,2}(\rho)$ и $\overline{M}_{1,2}(\rho)$ получены нами при условии, что величина ρ/ρ_0 конечна (т. е. не может стремиться к нулю). При вычислении $I^{VH, VV}$ это ограничение оказывалось не существенным, так как не приводило к расходимости интегралов (12в). Для устранения расходимости указанных интегралов (18в) нижний предел в них необходимо заменить на некоторый конечный масштаб $\rho_{min} \ll \rho_0/2$. Поскольку расходимость обусловлена тем, что $\overline{M}_1 \propto (1/\rho)^5$ (см. (18а)), масштаб ρ_{min} естественно определить, приравнявая заведомо конечную величину

$$\begin{aligned} \overline{M}_1(0) &= 2 \int_0^{\infty} \omega^2 L_1(\omega, 0) d\omega \equiv \\ &\equiv 2 \int_0^{\infty} \omega^2 F(\omega) d\omega = \left\langle \left(\frac{dE_\alpha}{dt} \right)^2 \right\rangle \end{aligned}$$

правой части выражения (18в), полагая в ней $\rho = \rho_{min}$. При этом получаем

$$\rho_{min} = \rho_0 \left[\frac{16\sqrt{2} T \alpha^3}{\pi D_i \varepsilon_0 a_D \tau_D^3 \overline{M}_1(0)} \right]^{1/5},$$

а на основании (3в) имеем

$$\overline{M}_1(0) = \frac{\sqrt{2\alpha} T}{3\pi D_i \varepsilon_0 a_D \tau_D^3 \xi^2 \beta^{3/2}},$$

и поэтому

$$\rho_{min} \approx 2\rho_0 (\alpha^{5/2} \beta^{3/2} \xi^2)^{1/5} \approx 4(\varepsilon_1/\varepsilon_0)^{2/5} (D_i^5 \tau_r^3 \tau_D^2)^{1/10}. \quad (19)$$

Для водных растворов при комнатных температурах

$$\alpha \equiv \tau_D/\tau_d \equiv \tau_D D_i/a_D^2 \approx M/10, \quad \beta \equiv \hbar/T\tau_D \approx 3 \cdot 10^{-3},$$

$$\xi \equiv \varepsilon_1/\varepsilon_0 \approx 2.5 \cdot 10^{-2}, \quad \tau_r \equiv \hbar/T \approx 2.5 \cdot 10^{-14} \text{ с},$$

так что параметр $(\alpha^{5/2} \beta^{3/2} \xi^2)^{1/5} \approx 10^{-2} \text{ М}^{1/2}$ и, следовательно,

$$\rho_{min}/(\rho_0/2) \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ М}^{1/2} \ll 1.$$

Из (19) видно, что при стоксовом механизме подвижности ионов, когда $b_i = D_i/T \propto 1/\eta$, минимальный масштаб $\rho_{min} \propto (b_i)^{0.3}$, т. е. для заданного раствора, имеющего температуру T и вязкость η , масштаб ρ_{min} зависит (указанным образом) только от подвижности $b_i = b_i(T, \eta)$ растворенных ионов (подразумевается, что отношение $\varepsilon_1/\varepsilon_0$ неизменно).

Вычисление интегралов (18 в) для функций M_1, M_2, \overline{M}_1 и \overline{M}_2 , определяемых формулами (12а), (12б) и (18а), (18б), и при значении масштаба ρ_{min} , определяемом формулой (19), показывает, что основной вклад в интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} \nu^2 G^{VH, VV}(\nu) d\nu$ вносит первый из них, т. е.

$$\int_{\rho_{min}}^{\infty} \rho^2 M_1 \overline{M}_1 d\rho = \frac{64}{9(48)^{3/5} \pi^2} \times \frac{T^2 \alpha^3 \rho_0^3}{D_i \varepsilon_0^2 a_D^4 \tau_D^3} \frac{1}{\alpha^{3/2} \beta^{9/10} \xi^{6/5}}.$$

При этом для полуширины спектра крыла линии Рэлея, согласно (17), (10а)–(10в), (12в) и (13), получаем

$$(\Delta\nu)^{VH} = 2 \frac{(\varepsilon_0/\varepsilon_1)^{0.6}}{\tau_d^{0.25} \tau_D^{0.3} \tau_r^{0.45}}, \quad (20а)$$

$$(\Delta\nu)^{VV} = (\Delta\nu)^{VH} \times \sqrt{\frac{\chi_{1111}^2 + 2\chi_{1122}^2}{\chi_{1111}^2 + \frac{7}{2}\chi_{1122}^2 + 3\chi_{1111}\chi_{1122}}}. \quad (20б)$$

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что ионный вклад в крыло линии Рэлея при рассеянии света в растворах электролитов, обусловленный предложенным в [8] механизмом, оказывается весьма существенным. Особенно это относится к спектральной структуре крыла линии Рэлея. В изложенной теории возникают три характерных времени, определяющих полуширину спектра крыла линии Рэлея (как деполяризованной, так и поляризованной составляющих): $\tau_d = a_D^2/D_i$ — время диффузии ионов через дебаевскую сферу, $\tau_D = 4\eta\delta_l^3/T$ — время поворотной самодиффузии молекул жидкости на большой угол (дебаевское время релаксации), $\tau_r = \hbar/T$ — время корреляции электрического поля, создаваемого броуновским движением ионов (обратная ширина спектра этих флуктуаций). Как видно из формул (20а), (20б), определяющих полуширину $\Delta\nu$ спектра крыла линии Рэлея, вклад каждого из этих времен в величину $\Delta\nu$ носит мультипликативный характер, причем наиболее значительную роль играет время τ_r , а наименее значительную — время τ_d . Важно отметить, что полуширина $(\Delta\nu)^{VH}$ не зависит от компонент тензора χ_{ijkl} , в то время как интегральная интенсивность $I^{VH} \propto (\chi_{1212} + \chi_{1221})^2$ (см. (14а)). Приведем численную оценку величины $(\Delta\nu)^{VH}$ для типичного водного раствора солей щелочных металлов при комнатной температуре, полагая $D_i = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. При этом время $\tau_d = (4.6 \cdot 10^{-11}/M) \text{ с}$. Формула (20а) дает: $(\Delta\nu)^{VH} = 105M^{1/4} \text{ см}^{-1}$. Полагая, что коэффициент диффузии ионов H^+ и OH^- в воде также равен $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, для наиболее чистой воды, $pH = 7$ (т. е. 10^{-7} М), получаем $(\Delta\nu)^{VH} \approx 2 \text{ см}^{-1}$ — это совпадает с тем, что дает простая релаксационная теория с одним (вращательным) временем релаксации, согласно которой $(\Delta\nu)^{VH} = 3/\tau_D$ [1].

Интересна температурная зависимость спектральной ширины $\Delta\nu$. Для входящих в (20а) величин имеем: $\varepsilon_0 \propto 1/T$ (вода), $\tau_r \propto 1/T$, $\tau_d \propto T/n_i D_i$. Считая далее, что справедлив стоксов механизм подвижности ионов, имеем $D_i \propto T/\eta$, поэтому $\tau_D \propto 1/D_i$. В результате получаем

$$\Delta\nu \propto n_i^{1/4} \exp(-W/2T),$$

где W — энергия активации для ионной подвижности $b_i = D_i/T$. Для растворов слабых электролитов плотность n_i , вообще говоря, увеличивается с ростом T , поэтому температурный рост $\Delta\nu$ оказывает

ся более быстрым. Для ионов K^+ , Cs^+ , Cl^- , I^- в воде энергия

$$W/2 \approx 2 \text{ ккал/моль} \approx 10^3 \text{ К.}$$

Поэтому при нагреве водных растворов таких ионов от 20°C до 90°C ширина их спектра должна вырасти примерно в два раза, т. е. для растворов солей щелочных металлов следует ожидать значений

$$(\Delta\nu)^{VH} \approx 210 \cdot M^{1/4} \text{ см}^{-1}.$$

Согласно (14а), (14б), интегральная интенсивность крыла линии Рэлея $I^{VH, VV} \propto T^{5/2} n_i^{3/2}$, т. е. зависимость от температуры более слабая, а для ионной концентрации, наоборот, более сильная, чем для $\Delta\nu$. Степень деполяризации, как следует из (15в), от n_i и T вообще не зависит и для каждой жидкости (растворителя) является фиксированной величиной (если, конечно, пренебрегать зависимостью χ_{ijkl} от T и n_i).

Представленная выше теория качественно объясняет некоторые из экспериментальных данных работ [5, 6], но в то же время обнаруживает и существенные расхождения с ними. Так, в [5] установлен слабый (неэкспоненциальный) температурный рост интегральной интенсивности крыла линии Рэлея в водных растворах солей KI и $MgSO_4$ в области концентраций 0–3 М, предсказуемый нашими результатами. В этой же работе показано, что в области достаточно больших концентраций интегральная интенсивность для раствора KI медленно растет (в согласии с нашей теорией), но для $MgSO_4$ она остается практически неизменной. Вместе с тем, для сильно разбавленных растворов обоих электролитов в [5] наблюдается падение интенсивности крыла линии Рэлея с ростом концентрации, что совсем необъяснимо в рамках нашей модели. Похожая картина наблюдается и при сравнении наших результатов с работой [6], в которой приводятся данные по измерению полуширины $(\Delta\nu)^{VH}$ в водных растворах $Zn(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ и $Mg(NO_3)_2$, а также карбонатов щелочных металлов. В этой работе установлено, что с ростом концентрации в области средних и высоких ее значений (вплоть до насыщения) для электролитов первой группы происходит слабый рост (что согласуется с нашими результатами), а для электролитов второй группы наблюдается практическая неизменность значений $(\Delta\nu)^{VH}$. Однако в области достаточно малых концентраций ($\leq 10^{-2}$ М) для обоих типов электролита наблюдалось, наоборот, уменьшение $(\Delta\nu)^{VH}$ с ростом концентрации аналогично наблюдаемому в [5] поведению интегральной интенсивности.

Проведенное сравнение с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о том, что предложенный в [8] механизм влияния растворенных ионов на крыло линии Рэлея в воде, по-видимому, может играть определяющую роль только в области достаточно высоких концентраций растворенных ионов. Принимая гипотезу об ионной перестройке структуры воды, обсуждаемую в [5, 6] (см. Введение), можно высказать предположение, что рассматриваемый нами механизм становится преобладающим при таких концентрациях ионов, когда наступает насыщение структурной перестройки. В заключение следует сказать, что радикальным экспериментальным подтверждением предложенных в [8] и развитых в настоящей работе представлений о роли ионов в эффекте крыла линии Рэлея было бы установление аррениусовской зависимости $(\Delta\nu)^{VH} \propto \exp(-W/2T)$ в области высоких концентраций электролита, а также независимости от n_i и T степени деполяризации рассеяния в крыле линии Рэлея.

Авторы благодарны своему коллеге Н. В. Суязову за помощь в работе. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 99-15-96023, № 00-15-96636 и № 98-02-16264).

5. ПРИЛОЖЕНИЕ

Приведем некоторые результаты корреляционной теории стационарных по времени, однородных и изотропных по пространству случайных полей, используемые в основном тексте статьи. Кроме того, установим преобладающую связь с результатами монографии [9], которые также используются в статье. Далее, как и в самом тексте статьи, величина $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$, в которую в качестве одной из независимых переменных явно входит время t , обозначает действительное (вещественное) значение вектора напряженности электрического поля. При этом определяемый формулой (20.24) из [9] спектральный тензор пространственной корреляции поля имеет вид

$$\begin{aligned} \langle E_\alpha(\mathbf{r}_1) E_\beta^*(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ = \frac{1}{2} \pi \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\alpha\beta}(\tau, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (\text{П.1}) \end{aligned}$$

где

$$\Psi_{\alpha\beta}(\tau, \boldsymbol{\rho}) = \Psi_{\alpha\beta}(-\tau, \boldsymbol{\rho}) = \langle E_\alpha(t, \mathbf{r}) E_\beta^*(t + \tau, \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) \rangle.$$

Зависимость $\Psi_{\alpha\beta}$ только от $|\tau|$ и $\boldsymbol{\rho}$ есть следствие стационарности и пространственной однородности случайного поля $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$. Тензор $\langle E_\alpha(\mathbf{r}_1) E_\beta^*(\mathbf{r}_2) \rangle$ в свою очередь удовлетворяет равенству

$$\langle E_\alpha(\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r}_1) E_\beta^*(\boldsymbol{\omega}', \mathbf{r}_2) \rangle = \langle E_\alpha(\mathbf{r}_1) E_\beta^*(\mathbf{r}_2) \rangle \delta(\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}'),$$

где

$$\mathbf{E}(\boldsymbol{\omega}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \pi \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t, \mathbf{r}) e^{-i\boldsymbol{\omega}t} dt$$

— случайная спектральная амплитудная плотность процесса $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$. Согласно теореме Винера-Хинчина,

$$\Psi_{\alpha\beta}(\tau, \boldsymbol{\rho}) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle E_\alpha(\mathbf{r}) E_\beta^*(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) \rangle e^{i\boldsymbol{\omega}\tau} d\boldsymbol{\omega}. \quad (\text{П.2})$$

Тензор

$$K_{ijkl} = \langle E_i(t, \mathbf{r}) E_k(t, \mathbf{r}) E_j(t + \tau, \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) E_l(t + \tau, \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) \rangle - \langle E_i(t, \mathbf{r}) E_k(t, \mathbf{r}) \rangle \langle E_j(t + \tau, \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) E_l(t + \tau, \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) \rangle$$

на основании известного свойства гауссовых случайных величин (а входящие сюда величины именно таковыми и являются) представляется в виде

$$K_{ijkl}(\tau, \boldsymbol{\rho}) = \Psi_{ij}(\tau, \boldsymbol{\rho}) \Psi_{kl}(\tau, \boldsymbol{\rho}) + \Psi_{il}(\tau, \boldsymbol{\rho}) \Psi_{kj}(\tau, \boldsymbol{\rho}) \quad (\text{П.3})$$

(если случайные величины x_1, x_2, x_3, x_4 имеют совместное гауссово распределение вероятностей, то среднее $\langle x_1 x_2 x_3 x_4 \rangle = \langle x_1 x_2 \rangle \langle x_3 x_4 \rangle + \langle x_1 x_3 \rangle \langle x_2 x_4 \rangle + \langle x_1 x_4 \rangle \langle x_2 x_3 \rangle$).

По причине не только пространственной однородности, но и изотропности векторного поля $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ в общем случае получаем

$$\Psi_{\alpha\beta}(\tau, \boldsymbol{\rho}) = N_1(\tau, \rho) \delta_{\alpha\beta} + N_2(\tau, \rho) \rho_\alpha \rho_\beta / \rho^2, \quad (\text{П.4})$$

где $N_{1,2}(\tau, \rho)$ — четные по τ скалярные функции, причем $N_2(\tau, 0) \equiv 0$. Аналогичное представление имеет место и для тензора

$$\langle E_\alpha(\mathbf{r}) E_\beta^*(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) \rangle = L_1(\boldsymbol{\omega}, \rho) \delta_{\alpha\beta} + L_2(\boldsymbol{\omega}, \rho) \rho_\alpha \rho_\beta / \rho^2, \quad (\text{П.5})$$

где $L_{1,2}(\boldsymbol{\omega}, \rho)$ — четные по $\boldsymbol{\omega}$ скалярные функции, причем $L_2(\boldsymbol{\omega}, 0) \equiv 0$. Согласно (П.2) и (П.4),

$$N_{1,2}(\tau, \rho) = \int_{-\infty}^{\infty} L_{1,2}(\boldsymbol{\omega}, \rho) e^{i\boldsymbol{\omega}\tau} d\boldsymbol{\omega}. \quad (\text{П.6})$$

На основании формул (20.24) и (20.25) из [9] функции $L_{1,2}(\boldsymbol{\omega}, \rho)$ могут быть представлены в виде

$$L_1(\boldsymbol{\omega}, \rho) = \frac{2\theta}{\pi^2 \omega} \times \int_0^\infty \text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon_i^t} \right) \left(\frac{\sin(p\rho)}{p\rho} - \cos(p\rho) \right) \frac{p^2 dp}{(p\rho)^2}, \quad (\text{П.7a})$$

$$L_2(\boldsymbol{\omega}, \rho) = \frac{2\theta}{\pi^2 \omega} \int_0^\infty \text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon_i^t} \right) \left[\frac{\sin(p\rho)}{p\rho} - \frac{3}{(p\rho)^2} \times \left(\frac{\sin(p\rho)}{p\rho} - \cos(p\rho) \right) \right] p^2 dp = \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \mathbf{E}^*(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) \rangle - 3L_1(\boldsymbol{\omega}, \rho). \quad (\text{П.7б})$$

Для рассматриваемой среды, согласно (2),

$$\text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon_i^t} \right) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\omega \tau_d}{[(\varepsilon/\varepsilon_0)\omega \tau_d]^2 + (1 + p^2 a^2)^2}. \quad (\text{П.7в})$$

Здесь

$$a^2 = \varepsilon T / 8\pi e^2 n_i, \quad \tau_d = \varepsilon_0 T / 8\pi e^2 n_i D_i,$$

$$\theta = \hbar \omega / (e^{\hbar \omega} - 1).$$

Из (П.7a) и (П.7б) следует (см. сноску), что

$$L_1(\boldsymbol{\omega}, 0) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \mathbf{E}^*(\mathbf{r}) \rangle = F(\boldsymbol{\omega}), \quad L_2(\boldsymbol{\omega}, 0) = 0.$$

Отсюда, согласно (П.6),

$$N_1(\tau, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} L_1(\boldsymbol{\omega}, 0) e^{i\boldsymbol{\omega}\tau} d\boldsymbol{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} F(\boldsymbol{\omega}) e^{i\boldsymbol{\omega}\tau} d\boldsymbol{\omega} = \psi(\tau). \quad (\text{П.8})$$

Поэтому на основании (П.4) имеем

$$\Psi_{\alpha\beta}(\tau, 0) \equiv \langle E_\alpha(t, \mathbf{r}) E_\beta(t + \tau, \mathbf{r}) \rangle = \psi(\tau) \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{П.8a})$$

где

$$\psi(\tau) = \psi(-\tau) = \langle E_\alpha(t, \mathbf{r}) E_\alpha(t + \tau, \mathbf{r}) \rangle$$

— корреляционная функция отдельной компоненты поля в фиксированной точке пространства; различные компоненты при этом не коррелированы.

Для рассматриваемой среды, когда $\beta_{kl\gamma\delta}^{VH} = \chi_{xzk l} \chi_{xz\gamma\delta}$, а $\beta_{kl\gamma\delta}^{VV} = \chi_{zzkl} \chi_{zz\gamma\delta}$, имеем

$$\beta_{kl\gamma\delta}^{VH,VV} K_{kl\gamma\delta}(\tau, \rho) = f_{11}^{VH,VV} N_1^2(\tau, \rho) + f_{12}^{VH,VV} N_1(\tau, \rho) N_2(\tau, \rho) + f_{22}^{VH,VV} N_2^2(\tau, \rho), \quad (\text{П.9})$$

где

$$\begin{aligned} f_{11}^{VH} &= (\chi_{1212} + \chi_{1221})^2, \\ f_{12}^{VH} &= (\chi_{1212} + \chi_{1221})^2 (1 - \gamma_y^2), \\ f_{22}^{VH} &= 2 (\chi_{1212} + \chi_{1221})^2 \gamma_x^2 \gamma_z^2, \end{aligned} \quad (\text{П.9а})$$

$$\begin{aligned} f_{11}^{VV} &= 2 (\chi_{1111}^2 + 2\chi_{1122}^2), \\ f_{12}^{VV} &= 4 [\chi_{1122}^2 (1 - \gamma_z^2) + \chi_{1111}^2 \gamma_z^2], \\ f_{22}^{VV} &= 2 [\chi_{1122}^2 (1 - \gamma_z^2) + \chi_{1111}^2 \gamma_z^2]. \end{aligned} \quad (\text{П.9б})$$

Здесь $\gamma_{x,y,z}$ — направляющие косинусы вектора $\rho = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. При $\rho = 0$, когда $N_1(\tau, 0) = \psi(\tau)$, а $N_2(\tau, 0) \equiv 0$, формула (П.9) дает

$$\beta_{kl\gamma\delta}^{VH,VV} K_{kl\gamma\delta}(\tau, 0) = f_{11}^{VH,VV} \psi^2(\tau). \quad (\text{П.10а})$$

При $\tau = 0$, согласно (П.9) имеем

$$\beta_{kl\gamma\delta}^{VH,VV} K_{kl\gamma\delta}(0, \rho) = f_{11}^{VH,VV} M_1^2(\rho) + f_{12}^{VH,VV} M_1(\rho) M_2(\rho) + f_{22}^{VH,VV} M_2^2(\rho), \quad (\text{П.10б})$$

где (см. (П.6))

$$\begin{aligned} M_{1,2}(\rho) &= N_{1,2}(0, \rho) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} L_{1,2}(\omega, \rho) d\omega, \quad M_2(0) = 0. \end{aligned} \quad (\text{П.11})$$

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света*, Наука, Москва (1965); УФН **164**, 897 (1994).
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
3. L. Landau and G. Plachek, *Phys. Zs. Sowjet.* **5**, 172 (1934).
4. В. С. Вихренко, УФН **113**, 627 (1974).
5. М. А. Gray, Т. М. Loehr, and Р. А. Pincus, *J. Chem. Phys.* **59**, 1121 (1973).
6. Л. В. Ланшина, Г. К. Голубович, Т. Н. Кузьмина, М. В. Петрова, *Хим. физика* **5**, 603 (1983).
7. Н. S. Frank and М. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **13**, 507 (1945).
8. N. F. Bunkin and A. V. Lobeey, *Z. Phys. Chem.* **214**, 269 (2000).
9. М. Л. Левин, С. М. Рытов, *Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике*, Наука, Москва (1967).
10. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Статистическая физика*, часть II, Наука, Москва (1978).
11. И. Р. Шен, *Принципы нелинейной оптики*, Наука, Москва (1989).