УДК 535.36 : 621.378.325

С. Л. Ницолов
(Болгария)

ТРЕХФОТОННОЕ РЕЛЕЕВСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ФЛУКТУАЦИЯХ ПЛОТНОСТИ В ИЗОТРОПНОЙ СРЕДЕ

Проведено феноменологическое описание трехфотонного дипольного и квадрупольного рассеяния на флуктуациях плотности в изотропной среде, аналогичное термодинамической теории двухфотонного рассеяния, которая изложена в работе [15]. Полученные формулы описывают угловое распределение и поляризационные свойства рассеянного света. Показано, что в случае газа имеет место только квадрупольное рассеяние, его интенсивность выражена через молекулярные величины. Приводятся численные оценки для интенсивности и коротко обсуждается возможность обнаружения эффекта.

Развитие лазерной техники позволило наблюдать трехфотонное релеевское (гиперрелеевское) рассеяние света в жидкостях и газах [1—3]. Этот эффект представляет собой исчезновение двух фотонов из первичного светового пучка с частотой ω и одновременное рождение фотона с частотой $\omega' = 2\omega \pm \Delta\omega$, где $\Delta\omega$ — одна из частот движения среды, несвязанная с изменением внутреннего квантомеханического состояния молекул [4, 5]. Рассеяние второй световой гармоники в изотропной среде обусловливается отсутствием центра инверсии в микроскопических областях, содержащих одну или несколько молекул, а также нецентросимметрическими отклонениями от макроскопической изотропной симметрии под влиянием тепловых флуктуаций или внешних факторов, как, например, постоянное электрическое поле [6, 7]. Молекулярная теория гиперрелеевского рассеяния развивалась в основном Килихом [8—12]. Несмотря на успешное объяснение основных закономерностей гиперрелеевского рассеяния ряд вопросов, связанных с вкладом флуктуаций термодинамических величин в интенсивность рассеянной второй гармоники, остались невыясненными.

Нелинейное рассеяние света на акустических волнах в нецентросимметрической среде рассматривалось в работах [13, 14]. В работе Бароччи [13] указаны некоторые особенности трехфотонного рассеяния с участием акустического фонона. Например, при рассеянии второй гармоники минимальное значение волнового вектора фонона отлично от нуля, а максимальное — в два раза больше, чем в случае рассеяния Мандельштама — Бриллюена.

В настоящей работе рассматривается трехфотонное рассеяние света на тепловых флуктуациях плотности в изотропной среде. Двухфотонное рассеяние на флуктуациях плотности [15] сегодня является мощным, а во многих отношениях и единственным методом для исследования акустических и термодинамических свойств жидкостей и газов. Можно надеяться, что с развитием экспериментальной техники изучение трехфотонного рассеяния на флуктуациях плотности позволит дополнить информацию, полученную при исследовании двухфотонного рассеяния.

В настоящей работе (первая часть) при описании гиперрелеевского рассеяния на тепловых волнах плотности использован феноменологический подход, который позволяет определить общие свойства эффекта рассеяния, в первую очередь угловое распределение и поляризационные свойства рассеянного света. Во второй части дается оценка рассеянной интенсивности в случае газа и обсуждается возможность экспериментального обнаружения эффекта.

Феноменологическое описание трехфотонного рассеяния на флуктуациях плотности в изотропной среде. При определении интенсивности рассеянной второй гармоники будем исходить из предположения, что нелинейное взаимодействие линейно поляризованной световой волны $\mathbf{E} = \mathbf{eEe}^{i(\mathbf{kr}-\omega t)}$ ($|\mathbf{e}| = 1$) с веществом заключено в области V безграничной диэлектрической немагнитной изотропной среды, находящейся в термодинамическом равновесии с температурой T и плотностью ρ. Как известно [4], эффект рассеяния описывается уравнениями Максвелла, усредненными по объему, но не по движению частиц среды. Обозначим штрихом величины, для которых выполнено только первое усреднение. Электрическая индукция D' на частоте второй гармоники ω' равна

$$D' = \varepsilon E' + 4\pi P', \tag{1}$$

где $\mathbf{E}'$ — электрическое поле рассеянной второй гармоники и $\mathbf{P}'$ — нелинейная поляризация среды на частоте ω'. Первое слагаемое в [1] описывает распространение рассеянного света, а второе — возникновение рассеянной волны. Для нелинейной поляризации, пропорциональной квадрату амплитуды внешнего поля, имеем

$$P'_i = \chi'^{(D)}_{ijk} E_j E_k + \chi'^{(DQ)}_{ijkl} E_j \nabla_l E_k - \nabla_l \chi'^{(QD)}_{lijk} E_j E_k. \tag{2}$$

Здесь и ниже подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. Симметричные по индексам j и k тензоры квадратичных дипольной, диполь-квадрупольной и квадруполь-дипольной восприимчивостей $\chi'^{(D)}_{ijk}$, $\chi'^{(DQ)}_{ijkl}$ и $\chi'^{(QD)}_{lijk}$ зависят от локальных значений плотности ρ' и температуры T' и могут быть представлены в виде разложений по степеням флуктуаций $\Delta\rho = \rho' - \rho$ и $\Delta T = T' - T$. В неоднородной среде эти разложения могут содержать также и производные ρ' и T' по координатам. Принимая во внимание изотропную симметрию среды и пренебрегая температурными зависимостями, имеем в линейном приближении по $\Delta\rho$ и $\nabla\rho$

$$\chi'^{(D)}_{ijk} = \frac{\partial \chi'^{(D)}_{ijk}}{\partial (\nabla\rho)_l} (\nabla\rho)_l, \quad \chi'^{(DQ)}_{ijkl} = \chi^{(DQ)}_{ijkl} + \frac{\partial \chi'^{(DQ)}_{ijkl}}{\partial \rho} (\rho' - \rho)$$

и

$$\chi'^{(QD)}_{lijk} = \chi^{(QD)}_{lijk} + \frac{\partial \chi'^{(QD)}_{lijk}}{\partial \rho} (\rho' - \rho), \tag{3}$$

где $\chi^{(DQ)}_{ijk}$ и $\chi^{(QD)}_{lijk}$ — средние значения $\chi'^{(DQ)}_{ijk}$ и $\chi'^{(QD)}_{lijk}$. Исключая из рассмотрения волны продольной поляризации, получаем из (2) и (3)

$$P'_i = \left(\frac{\partial \chi'^{(D)}_{ijk}}{\partial (\nabla\rho)_l} - \frac{\partial \chi'^{(QD)}_{lijk}}{\partial \rho} \right) E_j E_k (\nabla\rho)_l. \tag{4}$$

С учетом изотропной симметрии запишем наиболее общий вид тензора

$$\frac{\partial \chi'^{(D)}_{ijk}}{\partial (\nabla\rho)_l} - \frac{\partial \chi'^{(QD)}_{lijk}}{\partial \rho} = A(\delta_{ij}\delta_{lk} + \delta_{ik}\delta_{jl}) + B\delta_{il}\delta_{jk}, \tag{5}$$

где A и B — скалярные величины, зависящие от ω и ω'.

Поле рассеянной волны на большом расстоянии **R** от рассеивающей области $V\,(R \gg \sqrt[3]{V})$ равно [4, 5]

$$\mathbf{E}' = \frac{e^{ik'R}}{\varepsilon R}[\mathbf{k}'\times[\mathbf{k}\times\mathbf{G}]], \quad k' = \frac{\omega'}{c}\sqrt{\varepsilon}, \quad \mathbf{k}' \parallel \mathbf{R}, \tag{6}$$

$$\mathbf{G} = \int\limits_V \mathbf{P}(\mathbf{r})\, e^{-i(\mathbf{k}',\mathbf{r})}\, dv.$$

Подставляя (4) и (5) в (6), получаем

$$G_i = E^2\,(2Ae_ie_j + B\delta_{ij}) \int\limits_V (\nabla\rho)_j\, e^{-i(\mathbf{qr})}\, dv, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}' - 2\mathbf{k}. \tag{7}$$

Интеграл в (7) вычисляется разложением плотности в ряд по плоским волнам

$$\rho' = \sum_{\mathbf{q}'} \rho_{\mathbf{q}'}\, e^{i(\mathbf{q}'\mathbf{r})} \qquad \rho_{q'} = \frac{1}{V}\int\limits_V \rho'(\mathbf{r})\, e^{-i(\mathbf{qr})}\, dv. \tag{8}$$

Производя дифференцирование под знаком интеграла, получаем

$$\mathbf{E}' = \frac{2iV\rho_{\mathbf{q}}E^2e^{ik'R}}{\varepsilon R}[\mathbf{k}\times'[\mathbf{k}\times'(A(\mathbf{ek}')\,\mathbf{e} - B\mathbf{k})]]. \tag{9}$$

Для определения интенсивности и поляризационных свойств рассеянного света необходимо вычислить тензор $I_{ij} = \langle E_i'E_j'^*\rangle$ [4, 5], где символ $\langle\ldots\rangle$ обозначает усреднение по движению частиц. В координатной системе с осью **z**, направленной по **k**′, отличны от нуля только компоненты $I_{\alpha\beta}$:

$$I_{\alpha\beta} = \frac{4V^2(k')^4E^4}{\varepsilon^2R^2}\langle\rho_q\rho_q^*\rangle\,(A(\mathbf{ek}')\,\mathbf{e} - B\mathbf{k})_\alpha\,(A^*(\mathbf{ek}')\,\mathbf{e} - B^*\mathbf{k})_\beta, \tag{10}$$

где $\alpha = 1, 2$ и $\beta = 1,2$.
Термодинамический расчет коррелятора $\langle\rho_q\rho_q^*\rangle$ дает [15]

$$\langle\rho_q\rho_q^*\rangle = \frac{\beta_T k_B T\rho^2}{V}, \tag{11}$$

где k_B — константа Больцмана и β_T — изотермическая сжимаемость.

Выбирая ось **x** координатной системы в плоскости векторов **e** и **k**′, из (9) и (10) нетрудно получить

$$I_{xx} = \frac{V(k')^4\beta_T k_B T\rho^2E^4}{\varepsilon^2R^2}\Big[(k')^2\,|A|^2\sin^2 2\theta +$$

$$+ 4\,(A^*B + AB^*)\,kk'\cos^2\theta\cos\vartheta + \frac{4\,|B|^2k^2\cos^2\theta\cos^2\vartheta}{\sin^2\theta}\Big], \tag{12}$$

$$I_{yy} = \frac{V(k')^2\beta_T k_B T\rho^2E^4}{\varepsilon^2R^2}\Big[4\,|B|^2k^2\Big(\sin^2\vartheta - \frac{\cos^2\theta\cos^2\vartheta}{\sin^2\theta}\Big)\Big], \tag{13}$$

где ϑ — угол рассеяния (угол между **k** и **k**′) и θ — угол между **e** и **k**′. Учитывая, что $2k \approx k'$, для интенсивности рассеянной второй гармоники I в точке наблюдения R получаем

$$I = \frac{c}{8\pi}\sqrt{\varepsilon}\,(I_{xx} + I_{yy}) = CE^4\,[\,|A|^2 \sin^2 2\theta +$$

$$+ 2\,(A^*B + AB^*)\cos^2\theta\cos^2\vartheta + |B|^2\sin^2\vartheta],$$

$$C = \frac{V(\omega')^6\beta_T k_B T\rho^2}{8\pi c^5 R^2}. \qquad (14)$$

При продольном наблюдении $\vartheta = 0, \pi$ интенсивность равна нулю. В наиболее часто реализуемом при эксперименте случае $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ интенсивность равна

$$I\left(\vartheta = \frac{\pi}{2}\right) = CE^4\,(|A|^2\sin^2 2\theta + |B|^2). \qquad (15)$$

Коэффициент деполяризации $D_\perp$ при поперечном наблюдении $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ равен

$$D_\perp = \frac{I_{xx}\left(\vartheta = \frac{\pi}{2}\right)}{I_{yy}\left(\vartheta = \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{|B|^2}{|A|^2\sin^2 2\theta}. \qquad (16)$$

Из формул (11)—(16) видно, что в отличие от двухфотонного при трехфотонном рассеянии линейно поляризованного свете на флуктуациях плотности в изотропной среде интенсивность рассеяния зависит от угла рассеяния ϑ и рассеянный свет частично деполяризован. Следует отметить также, что трехфотонное рассеяние на флуктуациях плотности отличается и от трехфотонного рассеяния на флуктуациях анизотропии по угловому распределению и деполяризации рассеянного света.

Зависимости (11)—(16) упрощаются, если воспользоваться приближенной клеймановской симметрией [16]. Соотношения симметрии для тензора $\frac{\partial\chi'^{(D)}_{ijk}}{\partial(\nabla\rho)_l} - \frac{\partial\chi'^{(QD)}_{lijk}}{\partial\rho}$ в случае малых потерь и слабой оптической дисперсии можно вывести на основе соображений, аналогичных приведенным в работах [5, 16], рассматривая часть свободной энергии ответственной за рассеяние на флуктуациях плотности. В этом случае тензор $\frac{\partial\chi'^{(D)}_{ijk}}{\partial(\nabla\rho)_l} - \frac{\partial\chi'^{(QD)}_{lijk}}{\partial\rho}$ можно считать симметричным по индексам i, j, k, откуда следует $A = B$ и

$$I = aA^2E^4\,(\sin^2 2\theta + 2\cos^2\theta\cos\vartheta + \sin^2\vartheta). \qquad (17)$$

Наконец, отметим еще, что интенсивность трехфотонного рассеяния на флуктуациях плотности пропорциональна ω^6 и с увеличением частоты растет быстрее, чем интенсивность рассеяния на флуктуациях анизотропии, пропорциональная ω^4 (в случае дипольного рассеяния).

Случай газа. В случае газа нетрудно определить тензор $\frac{\chi\partial'^{(D)}_{ijk}}{\partial(\nabla\rho)_l} - \frac{\partial\chi'^{(QD)}_{lijk}}{\partial\rho}$, который был введен феноменологически в первой части. Изотропное усреднение по ориентациям молекул нелинейных дипольных и квадрупольных моментов всех $N'\left(N' = \frac{\rho'}{m}, m \text{ — масса молекулы}\right)$ молекул, находящихся в единичном объеме, дает $\chi'^{(D)}_{lik} = 0$ и

$$\chi'^{(QD)}_{lijk} = \frac{N'}{60}\left[2\left(2\varkappa^{(QD)}_{xxyy} - \varkappa^{(QD)}_{xyxy}\right)\left(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{il}\delta_{jl}\right) + \left(3\varkappa^{(QD)}_{xyxy} - \varkappa^{(QD)}_{xxyy}\right)\delta_{il}\delta_{jk}\right]. \quad (18)$$

Молекулярная гиперполяризуемость $\varkappa^{(QD)}_{lijk}$ определяется разложением квадрупольного момента q_{ij} молекулы по степеням внешнего поля.

В дипольном приближении

$$q_{ij} = \theta_{ij} + \varkappa^{(QD)}_{ijk}E_k + \varkappa^{(QD)}_{ijkl}E_kE_l, \quad (19)$$

где θ_{ij} — тензор постоянного квадрупольного момента, $\varkappa^{(QD)}_{ijk}$ — квадрупольная линейная поляризуемость. В области прозрачности

$$\frac{\partial\chi'^{(QD)}_{lijk}}{\partial\rho} = \frac{\varkappa^{(QD)}}{4m}\left(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right), \quad (20)$$

где средняя гиперполяризуемость $\varkappa^{(QD)} = \frac{2}{15}\varkappa^{(QD)}_{xxyy}$. Учитывая, что в газе $\beta_T k_B TN = 1$, для интенсивности рассеянного света имеем

$$I = \frac{c}{8\pi}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^6 \frac{VN\left(\varkappa^{(QD)}\right)^2 E^4}{16R^2}\left(\sin^2 2\theta + 2\cos^2\theta\cos\vartheta + \sin^2\vartheta\right). \quad (21)$$

Если пренебречь угловыми зависимостями и анизотропией молекулярной гиперполяризуемости $\varkappa^{(QD)}_{ijkl}$, то видно, что в случае газа интенсивность квадрупольного рассеяния второй гармоники на флуктуациях плотности имеет такой же порядок, как интенсивность квадрупольного рассеяния второй гармоники на флуктуациях анизотропии $I_{QA} \approx \frac{c}{8\pi}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^6 \frac{VN\left(\varkappa^{(QD)}\right)^2 E^4}{128R^2}$ [11]. Оба вида рассеяния имеют слишком слабую интенсивность для экспериментального обнаружения в видимом диапазоне. Например, отношение между интенсивностями нелинейного рассеяния на флуктуациях плотности и обычного релеевского рассеяния $I_R \approx \frac{c}{8\pi}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{VN\alpha^2E^4}{R^2}$ в случае ксенона (средняя молекулярная поляризуемость $\alpha = 4{,}11\cdot10^{-24}$ см^3 и $\varkappa^{(QD)} = -0{,}54\cdot10^{-38}$ СГСЭ [11]) равно

$$\frac{I}{I_R} \approx 4\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\left(\frac{\varkappa^{(QD)}}{\alpha}\right)^2 E^2 \approx 10^{-27}\lambda^{-2}E^4. \quad (22)$$

На длине волны рубинового лазера ($\lambda = 6943$ Å) $\frac{I}{I_R} \approx 10^{-19}E^2$.

При рассеянии второй гармоники в газах, состоящих из нецентросимметрических молекул, основной вклад дает дипольное рассеяние на флуктуациях анизотропии. В случае молекул с тетраэдрической симметрией отношение интенсивностей дипольного рассеяния на флуктуациях анизотропии $I_{DA} \approx \frac{c}{8\pi}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 \frac{4}{35}\frac{VN\beta_{123}E^4}{R^2}$ [8] (β_{123} — ненулевой элемент тензора молекулярной квадратичной гиперполяризуемости) и квадрупольного рассеяния на флуктуациях плотности равно

$$\frac{I}{I_{DA}} = \frac{35}{64}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^2\left(\frac{\varkappa^{(QD)}}{\beta_{123}}\right)^2. \quad (23)$$

Для метана (β_{123} 10^{-32} СГСЭ и $\varkappa^{(QD)} = -0{,}6\cdot10^{-38}$ СГСЭ [11]) на длине волны $\lambda = 6943$ Å $\frac{I}{I_{DA}} \approx 10^{-3}$.

В случае жидкостей, в отличие от газа, кроме квадрупольного рассеяния возможно и дипольное рассеяние второй гармоники на флуктуациях плотности, так как нет, на наш взгляд, достаточных оснований считать $\frac{\partial \chi'^{(D)}_{ijk}}{\partial (\nabla\rho)_l} = 0$. Более подробное обсуждение этого вопроса, однако, выходит за пределы задачи, поставленной перед нами.

Единственное до сих пор экспериментальное исследование формы спектральной линии гиперрелеевского рассеяния в жидкостях проводилось Мэйкером [3]. В этих экспериментах не была обнаружена тонкая структура спектра, свидетельствующая о рассеянии на тепловых упругих волнах. Такой результат, по всей видимости, обусловлен слишком малой величиной отношения $\frac{l}{l_{DA}}$ на длине волны рубинового лазера, использованного как источник возбуждающего света.

Применение ультрафиолетовых и рентгеновских лазеров раскроет более широкие возможности для обнаружения трехфотонного рассеяния света на флуктуациях плотности в изотропной среде.

Автор приносит благодарность проф. Д. Н. Клышко за ценные советы при написании настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Terhune R. W., Marer P. D., Savage C. M. «Phys. Rev. Lett.», 1965, **14**, 681.
2. Maker P. D., Terhune R. W., Savage C. M. «Bull. Amer. Phys. Soc.», 1965, **10**, 97.
3. Maker P. D. «Phys. Rev.», 1970, **A1**, 923.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., 1957.
5. Стрижевский В. Л., Клименко В. М. ЖЭТФ, 1967, **53**, 244.
6. Ward J. Z., Bigio Irving J. «Phys. Rev.», 1975, **A11**, 60.
7. Bethea C. G. «Appl. Opt.», 1975, 14, 1447.
8. Kielich S. «Acta Phys. Polon.», 1968, 33, 89.
9. Kielich S. «Phys. Lett.», 1968, **A27**, 307.
10. Kielich S. «Acta Phys. Polon.», 1970, 37, 205.
11. Kielich S., Kozierowski M., Ozgo Z., Zavodny K. «Acta Phys. Polon.», 1974, **A45**, 9.
12. Wolejko L., Kielich S. «Acta Phys. Polon.», 1975, **A47**, 367.
13. Barocci J. «Opt. Communs.», 1971, 3, 189.
14. Nelson D. J., Lax M. «Phys. Rev.», 1971, **B3**, 2795—2812.
15. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., 1965.
16. Блюмберген Н. Нелинейная оптика. М., 1966.

Поступила в редакцию
19.10 1976 г.
Кафедра
волновых процессов