

О ВЛИЯНИИ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ НА КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ОДНООСНОМ КРИСТАЛЛЕ

М. В. Горкунов, М. И. Рязанов

*Московский инженерно-физический институт
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 19 сентября 1996 г.

Исследовано комбинационное рассеяние света в анизотропном кристалле в приближении кристаллооптики с учетом локальных полей, действующих на молекулы. Показано, что влияние локального поля сводится к введению тензора эффективной комбинационной поляризуемости молекул, зависящего как от свойств самих молекул, так и от характеристик кристалла на частотах падающей и рассеянной волн. Получены сечения комбинационного рассеяния в одноосном кристалле для разных типов падающих волн. Указано, что в случае необыкновенной падающей волны локальное поле существенно влияет на зависимость сечения от направления падения.

1. ВВЕДЕНИЕ

Упорядоченное расположение атомов кристалла существенно для тех процессов, в которых атомы участвуют когерентно. Комбинационное рассеяние с изменением состояния атомного электрона к таким процессам не относится. Поэтому существование кристаллической решетки влияет на комбинационное рассеяние только потому, что от этого зависят свойства электромагнитных волн в кристалле [1]. Для волн оптических частот можно использовать приближение кристаллооптики, рассматривающее кристалл как однородное анизотропное вещество. Это означает, что учитывается лишь упорядоченность ориентаций анизотропных молекул кристалла, но при этом пренебрегается упорядоченностью пространственного расположения центров инерции молекул. Свойства кристалла при этом не отличаются от свойств однородного аморфного вещества с одинаково ориентированными анизотропными молекулами. Учет упорядоченности пространственного расположения молекул приводит к малым поправкам, порядка отношения постоянной решетки к длине волны поля, которые на три порядка меньше величин, получаемых в приближении кристаллооптики. Поэтому комбинационное рассеяние в кристалле можно с хорошей точностью рассматривать в приближении кристаллооптики. Строгое рассмотрение кристалла в случае комбинационного рассеяния оказывается намного более громоздким, но дополнительно приводит только к несущественным по сравнению с кристаллооптикой поправкам.

Ниже комбинационное рассеяние рассматривается в приближении кристаллооптики как в однородном аморфном веществе с упорядоченно ориентированными анизотропными молекулами. При таком рассмотрении на промежуточных этапах приходится апеллировать к аморфной среде, так что естественно использовать термины, применяемые при рассмотрении аморфного вещества, и иногда не совпадающие с терминами, принятыми при строгом рассмотрении кристалла [2, 3].

Спонтанное комбинационное рассеяние в газе и в конденсированном состоянии одного и того же вещества различно по двум причинам. Во-первых, электроны валентных связей в газе и в конденсированном веществе находятся в различных состояниях, что приводит к различию сечений комбинационного рассеяния на атоме газа и конденсированного вещества. Во-вторых, в плотной среде существенно действие соседних молекул, так что среднее поле, действующее на молекулу (локальное поле), отличается от среднего макроскопического поля. В газе локальное поле совпадает со средним.

В задаче о комбинационном рассеянии в кристалле обычно задано макроскопическое поле падающей волны и амплитуда рассеяния на отдельной молекуле кристалла и требуется найти макроскопическое поле рассеянной волны. Первая стадия решения этой задачи сводится к определению локального поля, действующего на заданную молекулу. Зная амплитуду рассеяния, можно найти ток перехода, возникающий в молекуле под действием локального поля. То, что рассеянная волна излучается из точки, где находится атом, делает необходимым решение на втором этапе обратной задачи — нахождение макроскопического поля рассеянной волны по заданному дипольному моменту.

В конечном счете оказывается, что рассеяние на входящей в состав кристалла молекуле происходит таким образом, как будто бы эта молекула обладает некоторой эффективной комбинационной поляризуемостью, которая зависит как от комбинационной поляризуемости молекулы, так и от макроскопических характеристик кристалла.

Ранее учет локального поля проводился в [4–7] для изотропного вещества, когда нет зависимости от ориентации полей и все сводится к поправочным множителям в интегральных характеристиках.

Представляет интерес оценить эффекты локального поля в одноосном кристалле, когда они сказываются на угловом распределении и зависят от ориентации поля падающей волны.

2. ЛОКАЛЬНОЕ ПОЛЕ В ОДНООСНОМ КРИСТАЛЛЕ

Рассмотрим одноосный кристалл как систему однородно распределенных молекул, которые предполагаются аксиально-симметричными и ориентированными параллельно оптической оси кристалла.

Молекула кристалла, находящегося в электромагнитном поле, расположенная в точке \mathbf{r} , приобретает дипольный момент, фурье-образ которого $d_i(\mathbf{r}, \omega)$ связан с поляризуемостью молекулы $\alpha_{ij}(\omega)$ и фурье-образом действующего на эту молекулу микро-скопического поля $E_j^{mic}(\mathbf{r}, \omega)$:

$$d_i(\mathbf{r}, \omega) = \alpha_{ij}(\omega) E_j^{mic}(\mathbf{r}, \omega).$$

Индукцируемые в каждой молекуле дипольные моменты являются источниками вторичных полей. Действующее на молекулу в точке \mathbf{R}_a микро-скопическое поле складывается из первичного поля E^0 , еще не взаимодействовавшего ни с одной молекулой, и из вторичных полей всех остальных молекул. Поэтому для фурье-образов полей можно написать

$$E_i^{mic}(\mathbf{R}_a, \omega) = E_i^0(\mathbf{R}_a, \omega) + [2\pi^2]^{-1} \sum_b \int d^3q Q_{is}(\mathbf{q}, \omega) \times \\ \times \alpha_{sj}(\omega) E_j^{mic}(\mathbf{R}_b, \omega) \exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b)\}, \quad (1)$$

где

$$Q_{is}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{q^2 \delta_{is} - q_i q_s}{q^2 - (\omega/c)^2}.$$

Если длина волны поля велика по сравнению с постоянной решетки d , то эффективное действующее на молекулу поле формируется в результате сложения полей многих молекул, находящихся в некотором объеме кристалла с линейными размерами L . При выполнении неравенства

$$c/\omega \gg L \gg d \tag{2}$$

значение действующего на молекулу поля близко к усредненному по положению остальных молекул, называемому обычно локальным полем. Усреднение (1) по координатам всех остальных молекул в приближении кристаллооптики можно провести как для аморфного вещества. При этом микроскопическое поле заменяется локальным, а для усреднения суммы достаточно умножить каждое слагаемое на вероятность нахождения молекулы в объеме dV на расстоянии $\mathbf{R}' = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b$ от данной:

$$dW(\mathbf{R}') = g(\mathbf{R}')dV/V = [1 - f(\mathbf{R}')] dV/V \tag{3}$$

и проинтегрировать по всем \mathbf{R}' . После этого суммирование сводится к умножению на число одинаковых слагаемых $N - 1 \approx N$. Функция распределения $g(\mathbf{R}')$ исчезает при $R' \ll d$ из-за обращения в нуль вероятности неограниченного сближения двух молекул. С другой стороны, на больших расстояниях корреляция положения двух молекул отсутствует, так что $f(\mathbf{R}') = 0$ при $R' \gg d$ и $f(\mathbf{R}') = 1$ при $R' \ll d$.

Вводя поляризацию вещества \mathbf{P} , связанную с локальным полем соотношением

$$P_i(\mathbf{q}, \omega) = n_0 \alpha_{ij}(\omega) E_j^{loc}(\mathbf{q}, \omega), \tag{4}$$

где $n_0 = N/V$ — число молекул в единице объема, можно записать результат усреднения (1) в виде уравнения для фурье-образов полей по пространственным координатам:

$$P_i(\mathbf{q}, \omega) = n_0 \alpha_{ij}(\omega) E_j^0(\mathbf{q}, \omega) + 4\pi n_0 \alpha_{ij} Q_{js}(\mathbf{q}, \omega) P_s(\mathbf{q}, \omega) - 4\pi n_0 \alpha_{ij}(\omega) \int d^3 l Q_{js}(\mathbf{l}, \omega) f(\mathbf{q} - \mathbf{l}) P_s(\mathbf{q}, \omega), \tag{5}$$

где

$$f(\mathbf{q} - \mathbf{l}) = (2\pi)^{-3} \int d^3 R f(\mathbf{R}) \exp \{-i(\mathbf{q} - \mathbf{l})\mathbf{R}\}.$$

Уравнение (5) связывает поляризацию вещества с первичным полем, т. е. с полем, удовлетворяющим уравнениям Максвелла в вакууме с той же плотностью токов, что и в уравнениях для среднего макроскопического поля \mathbf{E} . Это обстоятельство позволяет выразить первичное поле \mathbf{E}^0 через \mathbf{E} и \mathbf{P} :

$$E_i^0(\mathbf{q}, \omega) = E_i(\mathbf{q}, \omega) + 4\pi P_i(\mathbf{q}, \omega) - 4\pi Q_{is}(\mathbf{q}, \omega) P_s(\mathbf{q}, \omega). \tag{6}$$

Исключая \mathbf{E}^0 из (5) и (6), можно получить уравнение, связывающее среднее макроскопическое поле с поляризацией:

$$n_0 \alpha_{ij} E_j(\mathbf{q}, \omega) = P_i(\mathbf{q}, \omega) - 4\pi n_0 \alpha_{ij} P_j(\mathbf{q}, \omega) + 4\pi n_0 \alpha_{ij} \int d^3 l Q_{js}(\mathbf{l}, \omega) f(\mathbf{q} - \mathbf{l}) P_s(\mathbf{l}, \omega). \tag{7}$$

Вводя, как это обычно делается, тензор диэлектрической восприимчивости χ_{ij} , связывающий поляризацию с макрополем:

$$P_i(\mathbf{q}, \omega) = \chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) E_j(\mathbf{q}, \omega),$$

имеем для него:

$$\chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \left\{ \alpha_{ij}^{-1}(\omega) / n_0 + 4\pi [T_{ij}(\mathbf{q}, \omega) - \delta_{ij}] \right\}^{-1}, \quad (8)$$

где

$$T_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \int d^3 l f(\mathbf{q} - \mathbf{l}) \frac{l^2 \delta_{ij} - l_i l_j}{l^2 - (\omega/c)^2}.$$

С учетом неравенств (2) интеграл в T_{ij} набирается при $l \gg q, \omega/c$. Поэтому можно положить приближенно $f(\mathbf{q} - \mathbf{l}) \approx f(\mathbf{l})$ и пренебречь $(\omega/c)^2$ в знаменателе. Тогда зависимость от \mathbf{q} исчезает и (8) дает диэлектрическую восприимчивость без пространственной дисперсии. При этом можно перейти от интегрирования по волновым векторам к интегрированию по координатам, и тогда:

$$T_{ij} = \frac{2}{3} \delta_{ij} - \int d^3 R f(\mathbf{R}) \frac{R^2 \delta_{ij} - 3R_i R_j}{R^5}.$$

В одноосном кристалле $f(\mathbf{R})$ аксиально-симметрична, а молекулы строго ориентированы вдоль орта оптической оси e . Следовательно, оптическая ось кристалла является главной осью аксиально-симметричных тензоров α_{ij} и T_{ij} , т. е. они представимы в виде

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} &= \alpha_{\perp} (\delta_{ij} - e_i e_j) + \alpha_{\parallel} e_i e_j, \\ T_{ij} &= T_{\perp} (\delta_{ij} - e_i e_j) + T_{\parallel} e_i e_j, \end{aligned} \quad (9)$$

причем

$$\begin{aligned} T_{\parallel} &= \frac{2}{3} - \frac{1}{2} \int d^3 R f(\mathbf{R}) R^{-5} [R^2 - 3(\mathbf{R}e)^2], \\ T_{\perp} &= \frac{2}{3} + \frac{1}{4} \int d^3 R f(\mathbf{R}) R^{-5} [R^2 - 3(\mathbf{R}e)^2]. \end{aligned}$$

Диэлектрическая восприимчивость, соответственно, принимает вид

$$\chi_{ij}(\omega) = \chi_{\perp}(\omega) (\delta_{ij} - e_i e_j) + \chi_{\parallel}(\omega) e_i e_j,$$

где

$$\begin{aligned} \chi_{\perp}(\omega) &= \frac{n_0 \alpha_{\perp}(\omega)}{1 - 4\pi n_0 \alpha_{\perp}(\omega) (1 - T_{\perp})}, \\ \chi_{\parallel}(\omega) &= \frac{n_0 \alpha_{\parallel}(\omega)}{1 - 4\pi n_0 \alpha_{\parallel}(\omega) (1 - T_{\parallel})}. \end{aligned} \quad (10)$$

И, наконец, для диэлектрической проницаемости одноосного кристалла имеем

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + 4\pi \chi_{ij}(\omega) = \varepsilon_{\perp} (\delta_{ij} - e_i e_j) + \varepsilon_{\parallel} e_i e_j,$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\perp} &= \frac{1 + 4\pi n_0 T_{\perp} \alpha_{\perp}}{1 - 4\pi n_0 \alpha_{\perp} (1 - T_{\perp})}, \\ \varepsilon_{\parallel} &= \frac{1 + 4\pi n_0 T_{\parallel} \alpha_{\parallel}}{1 - 4\pi n_0 \alpha_{\parallel} (1 - T_{\parallel})}. \end{aligned} \tag{11}$$

В частном случае изотропной среды, когда $\alpha_{\perp} = \alpha_{\parallel}$ и $f(\mathbf{R}) = f(R)$, (9) дает просто $T_{\perp} = T_{\parallel} = 2/3$ и (11) переходит в известную формулу для диэлектрической проницаемости в модели Лоренц-Лоренца.

3. АМПЛИТУДА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В КРИСТАЛЛЕ

Так как комбинационное рассеяние является некогерентным процессом, при котором складываются интенсивности рассеянных волн от каждой молекулы, рассмотрим рассеяние на одной молекуле кристалла, расположенной в начале координат.

Падающую волну с частотой ω и амплитудой \mathbf{F} будем считать сильной по сравнению с рассеянными волнами, имеющими частоту $\omega' \neq \omega$. Пренебрегая обратным рассеянием из ω' в ω , можем записать дипольный момент молекулы на нужных частотах в виде

$$\begin{aligned} d_i(\mathbf{R} = 0, \omega) &= \alpha_{ij}(\omega) E_j^{mic}(\mathbf{R} = 0, \omega), \\ d_i(\mathbf{R} = 0, \omega') &= \alpha_{ij}(\omega') E_j^{mic}(\mathbf{R} = 0, \omega') + \beta_{ij}(\omega, \omega') E_j^{mic}(\mathbf{R} = 0, \omega). \end{aligned} \tag{12}$$

Для тензоров поляризуемостей справедливы формулы теории возмущений:

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}(\omega) &= \sum_l \left\{ \frac{\langle n | d_i | l \rangle \langle l | d_j | n \rangle}{\omega_{ln} - \omega - i0} + \frac{\langle n | d_j | l \rangle \langle l | d_i | n \rangle}{\omega_{ln} + \omega + i0} \right\}, \\ \beta_{ij}(\omega, \omega') &= \delta(\omega' - \omega + \omega_{mn}) \sum_l \left\{ \frac{\langle m | d_i | l \rangle \langle l | d_j | n \rangle}{\omega_{ln} - \omega - i0} + \frac{\langle m | d_j | l \rangle \langle l | d_i | n \rangle}{\omega_{lm} + \omega + i0} \right\}. \end{aligned} \tag{13}$$

Если состояния n и m аксиально-симметричны, то тензоры представимы в виде (9), и, соответственно,

$$\begin{aligned} \alpha_{\perp} &= e^2 \sum_l |\langle l | x | n \rangle|^2 2\omega_{ln} (\omega_{ln}^2 - \omega^2)^{-1}, \\ \alpha_{\parallel} &= e^2 \sum_l |\langle l | z | n \rangle|^2 2\omega_{ln} (\omega_{ln}^2 - \omega^2)^{-1}, \\ \beta_{\perp} &= e^2 \sum_l \frac{\langle m | x | l \rangle \langle l | x | n \rangle (\omega_{ln} + \omega_{lm})}{(\omega_{ln} - \omega)(\omega_{lm} + \omega)}, \\ \beta_{\parallel} &= e^2 \sum_l \frac{\langle m | z | l \rangle \langle l | z | n \rangle (\omega_{ln} + \omega_{lm})}{(\omega_{ln} - \omega)(\omega_{lm} + \omega)}. \end{aligned} \tag{14}$$

Чтобы найти макроскопическое поле рассеянной волны, запишем аналог уравнения (1) на частоте ω' с учетом того, что теперь верно (12), и на этой частоте нет первичного поля:

$$E_i^{mic}(\mathbf{R}_a, \omega') = (2\pi^2)^{-1} \sum_b \int d^3q Q_{ij}(\mathbf{q}, \omega') \alpha_{js}(\omega') E_s^{mic}(\mathbf{R}_b, \omega') \times \\ \times \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b)] + (2\pi^2)^{-1} \int d^3q Q_{ij}(\mathbf{q}, \omega') \beta_{js}(\omega, \omega') E_s^{mic}(0, \omega) \exp[i\mathbf{q}\mathbf{R}_a]. \quad (15)$$

Второе слагаемое отражает наличие индуцируемого в ходе комбинационного рассеяния дипольного момента в начале координат. Усредняя по положению $N - 1 \approx N$ молекул, получаем для фурье-образа локального поля

$$E_i^{loc}(\mathbf{q}, \omega') = 4\pi n_0 [Q_{ij}(\mathbf{q}, \omega') - T_{ij}(\mathbf{q}, \omega')] \times \\ \times \{ \alpha_{js}(\omega') E_s^{loc}(\mathbf{q}, \omega') + \beta_{js}(\omega, \omega') E_s^{loc}(\mathbf{R} = 0, \omega) \}. \quad (16)$$

Учитывая (4), можно написать

$$E_j^{loc}(\mathbf{R} = 0, \omega) = \frac{1}{n_0} \alpha_{jk}^{-1}(\omega) P_k(\mathbf{R} = 0, \omega) = \frac{1}{n_0} \alpha_{jk}^{-1}(\omega) \chi_{kl}(\omega) F_l. \quad (17)$$

Поляризация вещества на частоте ω' складывается из двух составляющих:

$$P_i(\mathbf{q}, \omega) = n_0 \alpha_{ij}(\omega') E_j^{loc}(\mathbf{q}, \omega') + P_i^0(\mathbf{q}, \omega'), \quad (18)$$

где P^0 — комбинационная добавка к поляризации, которая в соответствии с (17) равна

$$P_i^0(\mathbf{q}, \omega') = \beta_{ij}(\omega, \omega') \frac{1}{n_0} \alpha_{jk}^{-1}(\omega) \chi_{kl}(\omega) F_l.$$

Уравнение (6), являющееся следствием уравнений Максвелла для макроскопического поля, теперь из-за отсутствия первичного поля на частоте ω' принимает вид

$$E_i(\mathbf{q}, \omega') = 4\pi [Q_{ij}(\mathbf{q}, \omega') - \delta_{ij}] P_j(\mathbf{q}, \omega'). \quad (19)$$

Уравнения (16), (18) и (19) связывают между собой макроскопическое поле, локальное поле и поляризацию. Чтобы найти макроскопическое поле рассеянной волны, исключим два последних неизвестных. Комбинируя (16) и (18), легко получить

$$\{ \delta_{ij} - 4\pi n_0 \alpha_{is}(\omega') [Q_{sj}(\mathbf{q}, \omega') - T_{sj}(\mathbf{q}, \omega')] \} P_j = P_i^0. \quad (20)$$

Вводя согласно (8) тензор обратной диэлектрической восприимчивости, можно переписать (20) в виде

$$n_0 \alpha_{ij}(\omega') \{ \chi_{js}^{-1}(\omega') + 4\pi [\delta_{js} - Q_{js}(\mathbf{q}, \omega')] \} P_s = P_i^0. \quad (21)$$

Подстановка сюда (19) дает искомого выражение для макроскопического поля:

$$\{ [Q_{ij}(\mathbf{q}, \omega') - \delta_{ij}]^{-1} - 4\pi \chi_{ij}(\omega') \} E_j = 4\pi \frac{1}{n_0} \alpha_{js}^{-1}(\omega') \chi_{ij}(\omega') P_s^0.$$

Обращая тензор

$$[Q_{ij} - \delta_{ij}]^{-1} = \left[\frac{(\omega'/c)^2 \delta_{ij} - q_i q_j}{q^2 - (\omega'/c)^2} \right]^{-1} = \left(\frac{c}{\omega'} \right)^2 \left[\left(q^2 - \left(\frac{\omega'}{c} \right)^2 \right) \delta_{ij} - q_i q_j \right],$$

и вводя диэлектрическую проницаемость кристалла, имеем окончательно:

$$\left[q^2 \delta_{ij} \varepsilon_{ij}(\omega') \left(\frac{\omega'}{c} \right)^2 - q_i q_j \right] E_j(\mathbf{q}, \omega') = 4\pi \left(\frac{\omega'}{c} \right)^2 \times \\ \times \chi_{ij}(\omega') \frac{1}{n_0} \alpha_{jk}^{-1}(\omega') \beta_{ks}(\omega, \omega') \frac{1}{n_0} \alpha_{sl}^{-1}(\omega) \chi_{ln}(\omega) F_n. \quad (22)$$

Анализируя этот результат, легко видеть, что он аналогичен результату расчета излучения точечного диполя \mathbf{d} в кристалле, проделанного с использованием обычных уравнений Максвелла, когда правая часть аналогичного выражения имеет вид

$$4\pi(\omega'/c)^2 d_i.$$

Сравнивая с (22), легко видеть, что фактически молекула кристалла в ходе комбинационного рассеяния ведет себя так, как если бы она имела эффективную комбинационную поляризуемость

$$\beta_{ij}^{eff}(\omega, \omega') = \frac{1}{n_0} \alpha_{sk}^{-1}(\omega') \chi_{is}(\omega') \beta_{kl}(\omega, \omega') \frac{1}{n_0} \alpha_{ln}^{-1}(\omega) \chi_{nj}(\omega). \quad (23)$$

Отметим, что это справедливо в кристалле с произвольной симметрией. Для одноосного кристалла (23) имеет более простой вид:

$$\beta_{ij}^{eff}(\omega, \omega') = \beta_{\perp}^{eff}(\delta_{ij} - e_i e_j) + \beta_{\parallel}^{eff} e_i e_j,$$

где

$$\beta_{\perp}^{eff} = \frac{\chi_{\perp}(\omega') \beta_{\perp}(\omega, \omega') \chi_{\perp}(\omega)}{n_0 \alpha_{\perp}(\omega') n_0 \alpha_{\perp}(\omega)}, \\ \beta_{\parallel}^{eff} = \frac{\chi_{\parallel}(\omega') \beta_{\parallel}(\omega, \omega') \chi_{\parallel}(\omega)}{n_0 \alpha_{\parallel}(\omega') n_0 \alpha_{\parallel}(\omega)}. \quad (24)$$

В изотропном кристалле в модели Лоренц–Лоренца (23) дает

$$\beta_{ij}^{eff}(\omega, \omega') = \delta_{ij} \frac{\varepsilon(\omega) + 2}{3} \frac{\varepsilon(\omega') + 2}{3} \beta(\omega, \omega'),$$

что совпадает с результатами [4–7].

4. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ В ОДНООСНОМ КРИСТАЛЛЕ

В одноосном кристалле, когда диэлектрическая проницаемость имеет вид (11), обращение тензора в левой части (22) дает

$$E_i(\mathbf{q}, \omega') = \frac{4\pi(\omega'/c)^2}{q^2 - \varepsilon_{\perp}(\omega'/c)^2} \left[\delta_{ij} - \frac{A_{ij}(\mathbf{q}, \omega')}{\varepsilon_{\perp} q_{\perp}^2 + \varepsilon_{\parallel} q_z^2 - \varepsilon_{\parallel} \varepsilon_{\perp} (\omega'/c)^2} \right] \beta_{js}^{eff} F_s. \quad (25)$$

Тензор A_{ij} определен как

$$A_{ij}(\mathbf{q}, \omega') = \varepsilon_{\perp} (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \left(\frac{\omega'}{c} \right)^2 e_i e_j + \left(\frac{c}{\omega'} \right)^2 \left[q^2 - \varepsilon_{\parallel} \left(\frac{\omega'}{c} \right)^2 \right] q_i q_j + (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}) (\mathbf{q}e)(e_i q_j + e_j q_i),$$

а q_{\perp} и q_z — соответственно поперечная и продольная составляющие волнового вектора относительно оптической оси кристалла z .

Обратное преобразование Фурье может быть разбито на два этапа — интегрирование по продольным и поперечным волновым векторам:

$$E_i(\mathbf{r}, \omega') = (2\pi)^{-3} \int d^2 q_{\perp} \exp[i\mathbf{q}_{\perp} \mathbf{r}] \int dq_z E_i(\mathbf{q}_{\perp}, q_z, \omega') \exp[iq_z z].$$

Интеграл по q_z определяется полюсами $E(\mathbf{q}, \omega')$. Два типа полюсов в (25) соответствуют двум типам волн в одноосном кристалле — обыкновенным и необыкновенным. Рассеянная волна есть, следовательно, сумма

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega') = \mathbf{E}^{or}(\mathbf{r}, \omega') + \mathbf{E}^{ez}(\mathbf{r}, \omega').$$

Обыкновенная волна определяется полюсами:

$$q_z = \pm \sqrt{\varepsilon_{\perp}(\omega'/c)^2 - q_{\perp}^2} \pm i0.$$

При положительных z контур интегрирования можно замкнуть через полуокружность бесконечного радиуса в верхней комплексной полуплоскости, а при отрицательных — в нижней. Учет соответствующих вкладов дает

$$E_i^{or}(\mathbf{r}, \omega') = (2\pi)^{-1} i \left(\frac{\omega'}{c}\right)^2 \int d^2 q_{\perp} \exp \left[i\mathbf{q}_{\perp} \mathbf{r} + z \sqrt{\varepsilon_{\perp}(\omega'/c)^2 - q_{\perp}^2} \right] \times \\ \times \left[\delta_{ij} - \frac{A_{ij} \left(z/|z| \sqrt{\varepsilon_{\perp}(\omega'/c)^2 - q_{\perp}^2}, \mathbf{q}_{\perp}, \omega' \right)}{(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) q_{\perp}^2} \right] \frac{\beta_{js}^{eff} F_s}{\sqrt{\varepsilon_{\perp}(\omega'/c)^2 - q_{\perp}^2}}. \quad (26)$$

Для определения волн на далеких расстояниях в волновой зоне воспользуемся приближением стационарной фазы. Экстремум подэкспоненциального выражения находится в точке

$$\mathbf{q}_{\perp}^0 = \frac{\mathbf{r}_{\perp}}{r} (\omega'/c) \sqrt{\varepsilon_{\perp}},$$

что соответствует $q_z^0 = zr^{-1}(\omega'/c)\sqrt{\varepsilon_{\perp}}$, или $\mathbf{q}^0 = \mathbf{r}r^{-1}(\omega'/c)\sqrt{\varepsilon_{\perp}}$. Применение известных формул метода стационарной фазы в двумерном случае дает

$$E_i^{or}(\mathbf{r}, \omega') = \frac{1}{r} \exp \left[i\sqrt{\varepsilon_{\perp}} \frac{\omega'}{c} r \right] \left(\frac{\omega'}{c}\right)^2 \left[\delta_{ij} - \frac{A_{ij} \left(\mathbf{r}r^{-1} \sqrt{\varepsilon_{\perp}}(\omega'/c), \omega' \right)}{(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel}) \varepsilon_{\perp}(\omega'/c)^2 (r_{\perp}/r)^2} \right] \beta_{js}^{eff} F_s. \quad (27)$$

Пусть падающая волна поляризована в плоскости xz . Обозначая через \mathbf{n} орт оси x , запишем

$$\mathbf{F} = F_{\parallel} \mathbf{e} + F_{\perp} \mathbf{n},$$

и, следовательно,

$$\beta_{js}^{eff} F_s = \beta_{\parallel}^{eff} F_{\parallel} e_j + \beta_{\perp}^{eff} F_{\perp} n_j.$$

Формулу (27) при этом можно упростить:

$$E_i^{or}(\mathbf{r}, \omega') = \frac{1}{r} \exp \left[i r \sqrt{\varepsilon_{\perp}} \frac{\omega'}{c} \right] \left(\frac{\omega'}{c} \right)^2 \beta_{\perp}^{eff} F_{\perp} \left(n_i - \frac{x r_i}{r^2 - z^2} + e_i \frac{x z}{r^2 - z^2} \right). \quad (28)$$

Поток энергии в элемент телесного угла:

$$\frac{dI}{d\Omega} = r^2 S = r^2 \frac{c}{8\pi} |[\mathbf{E}\mathbf{H}^*]| = \frac{c^2}{8\pi\omega'} |[\mathbf{E}[\mathbf{q}^0\mathbf{E}^*]]|,$$

где \mathbf{q}^0 — точка стационарной фазы. Подставляя (28), получим

$$\frac{dI^{or}}{d\Omega} = \frac{c}{8\pi} \left(\frac{\omega'}{c} \right)^4 \sqrt{\varepsilon_{\perp}(\omega')} \left| \beta_{\perp}^{eff}(\omega, \omega') F_{\perp} \right|^2 \sin^2 \varphi, \quad (29)$$

φ — азимутальный угол, отмеряемый от оси x .

Аналогичные вычисления можно проделать и для необыкновенных волн. При этом в интеграл по q_z дают вклад полюса

$$q_z = \pm \sqrt{\varepsilon_{\perp}(\omega'/c)^2 - q_{\perp}^2 \varepsilon_{\perp} / \varepsilon_{\parallel}} \pm i0.$$

Метод стационарной фазы позволяет проинтегрировать по поперечным волновым векторам, и в итоге имеем:

$$E_i^{ex}(\mathbf{r}, \omega') = \exp \left[i \sqrt{\varepsilon_{\perp}} \frac{\omega'}{c} \sqrt{z^2 + r^2 \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}}} \right] \left[z^2 + r^2 \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}} \right]^{-3/2} \times \\ \times \left(\frac{\omega'}{c} \right)^2 \left[\beta_{\parallel}^{eff} F_{\parallel} - \frac{z x}{r} \beta_{\perp}^{eff} F_{\perp} \right] [e_i r_{\perp}^2 - r_{\perp i} z]. \quad (30)$$

Интенсивность излучения в элемент телесного угла в этом случае:

$$\frac{dI^{ex}}{d\Omega} = \frac{c}{8\pi} \sqrt{\varepsilon_{\perp}} \left(\frac{\omega'}{c} \right)^4 \sin^2 \theta \frac{\left| \beta_{\parallel}^{eff} F_{\parallel} - \beta_{\perp}^{eff} F_{\perp} \cos \varphi \operatorname{ctg} \theta \right|^2}{[\cos^2 \theta + (\varepsilon_{\parallel} / \varepsilon_{\perp}) \sin^2 \theta]^{5/2}}. \quad (31)$$

Для значений $\theta = \pi$ и $\theta = 0$ следует учесть, что в этих направлениях оба типа волн имеют одинаковые волновые векторы и ортогональную поляризацию. Поэтому имеет смысл говорить только об их суммарной интенсивности, которая определяется выражением

$$\frac{dI^{tot}}{d\Omega}(\theta = 0, \pi) = \frac{c}{8\pi} \sqrt{\varepsilon_{\perp}} \left(\frac{\omega'}{c} \right)^4 \left| \beta_{\perp}^{eff} F_{\perp} \right|^2.$$

Из полученных формул видно, что угловое распределение излучения определяется компонентами тензора эффективной комбинационной поляризуемости, а следовательно, сильно зависит от эффектов локального поля.

5. СЕЧЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ОДНООСНОМ КРИСТАЛЛЕ

Проинтегрировав потоки (29) и (31) по углам, можно получить интенсивность излучения двух типов волн:

$$I^{or} = \frac{c}{4} \sqrt{\varepsilon_{\perp}} \left(\frac{\omega'}{c}\right)^4 \left| \beta_{\perp}^{eff} F_{\perp} \right|^2, \quad (32)$$

$$I^{ex} = \frac{c}{12} \sqrt{\varepsilon_{\perp}} \left(\frac{\omega'}{c}\right)^4 \left(\frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}}\right)^2 \left[\left| \beta_{\perp}^{eff} F_{\perp} \right|^2 \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} + 4 \left| \beta_{\parallel}^{eff} F_{\parallel} \right|^2 \right].$$

Полная интенсивность излучения всех волн дается выражением

$$I^{tot} = \frac{c}{12} \sqrt{\varepsilon_{\perp}} \left(\frac{\omega'}{c}\right)^4 \left\{ \left| \beta_{\perp}^{eff} F_{\perp} \right|^2 \left(3 + \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}}\right) + 4 \left| \beta_{\parallel}^{eff} F_{\parallel} \right|^2 \left(\frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}}\right)^2 \right\}. \quad (33)$$

Переходя к написанию сечений рассеяния, необходимо различать два случая, соответствующих разным типам падающей волны. Если падающая волна обыкновенная, то она всегда поляризована перпендикулярно оптической оси, т. е. тогда $F_{\parallel} = 0$. Поток энергии в падающей волне в этом случае,

$$S_{or} = \frac{c^2}{8\pi} \frac{1}{\omega'} \mathbf{q} |\mathbf{F}|^2 = \frac{c}{8\pi} \sqrt{\varepsilon_{\perp}} |\mathbf{F}|^2 \frac{\mathbf{q}}{q},$$

не зависит от направления распространения волны. Соответственно сечение комбинационного рассеяния обыкновенной волны

$$\sigma_{or} = \frac{I^{tot}}{S_{or}} = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\omega'}{c}\right)^4 \left| \beta_{\perp}^{eff} \right|^2 \left(3 + \frac{\varepsilon_{\parallel}(\omega')}{\varepsilon_{\perp}(\omega')}\right) \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}(\omega')}{\varepsilon_{\perp}(\omega)}}. \quad (34)$$

Отметим, что индекс типа волны поставлен снизу, чтобы подчеркнуть, что речь идет о типе падающей волны, а не рассеянной, как это было выше.

При описании падающей необыкновенной волны удобно ввести лучевой вектор \mathbf{s} , определяемый с помощью соотношений:

$$\mathbf{F} = [\mathbf{H}\mathbf{s}], \quad \mathbf{H} = [\mathbf{s}\mathbf{D}].$$

Поток энергии

$$\mathbf{S} = (c/8\pi) |\mathbf{H}|^2 \mathbf{s}$$

направлен по лучевому вектору. Вводя угол γ между лучевым вектором и оптической осью, а также учитывая, что векторы \mathbf{s} , \mathbf{q} , \mathbf{F} и \mathbf{D} лежат в одной плоскости, можно записать

$$\mathbf{s} = s(\mathbf{e} \cos \gamma + \mathbf{n} \sin \gamma),$$

$$\mathbf{F} = F(-\mathbf{e} \sin \gamma + \mathbf{n} \cos \gamma).$$

Тогда

$$|\mathbf{H}|^2 = |[\mathbf{s}\mathbf{D}]|^2 = |s_{\parallel} D_{\perp} - s_{\perp} D_{\parallel}|^2 = s^2 (\varepsilon_{\parallel} \sin^2 \gamma + \varepsilon_{\perp} \cos^2 \gamma)^2 |\mathbf{F}|^2.$$

Модуль лучевого вектора зависит от его направления известным образом:

$$s^2 = (\varepsilon_{\perp} \cos^2 \gamma + \varepsilon_{\parallel} \sin^2 \gamma)^{-1},$$

поэтому окончательно поток энергии в необыкновенной волне равен

$$S_{ex} = \frac{c}{8\pi} |\mathbf{F}|^2 (\varepsilon_{\perp}(\omega) \cos^2 \gamma + \varepsilon_{\parallel}(\omega) \sin^2 \gamma)^{1/2}.$$

Соответственно, сечение комбинационного рассеяния необыкновенной волны:

$$\begin{aligned} \sigma_{ex} = & \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\omega'}{c} \right)^4 \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}(\omega')}{\varepsilon_{\perp}(\omega)}} \times \\ & \times \frac{|\beta_{\perp}^{eff}|^2 [3 + \varepsilon_{\parallel}(\omega')/\varepsilon_{\perp}(\omega')] \cos^2 \gamma + 4 [\varepsilon_{\parallel}(\omega')/\varepsilon_{\perp}(\omega')]^2 |\beta_{\parallel}^{eff}|^2 \sin^2 \gamma}{[\cos^2 \gamma + (\varepsilon_{\parallel}(\omega)/\varepsilon_{\perp}(\omega)) \sin^2 \gamma]^{1/2}}. \end{aligned} \quad (35)$$

Используемый часто коэффициент экстинкции h , характеризующий потерю энергии падающей волны на единице длины кристалла при рассеянии, получается простым умножением сечений на число молекул в единице объема кристалла:

$$h = \sigma n_0.$$

Как видно из выражений (34) и (35), величина рассеиваемой энергии зависит от направления распространения только для необыкновенных волн.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки влияния локального поля рассмотрим случай, когда частоты падающей и рассеянной волн близки, так что можно считать $\varepsilon_{ij}(\omega') = \varepsilon_{ij}(\omega)$. Анизотропию кристалла предположим слабой, вызванной анизотропией молекул в изотропной решетке. Собственную комбинационную поляризуемость молекул для простоты также примем изотропной. Тогда, в соответствии с (11), можно написать

$$\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = 4\pi n_0 \delta \left[\frac{\varepsilon + 2}{3} \right]^2 \ll \varepsilon,$$

где

$$\delta = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \ll \alpha.$$

Тензор эффективной комбинационной поляризуемости принимает вид

$$\begin{aligned} \beta_{\perp}^{eff} = \beta^{eff} = & \beta \left[\frac{\varepsilon + 2}{3} \right]^2, \\ \beta_{\parallel}^{eff} = & \beta^{eff} + 2\beta^{eff} \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{\varepsilon + 2}. \end{aligned} \quad (36)$$

Разлагая (35) с точностью до членов первого порядка по анизотропии, можно получить в этом случае сечение рассеяния необыкновенной волны:

$$\sigma_{ex} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\omega'}{c}\right)^4 |\beta^{eff}|^2 + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\omega'}{c}\right)^4 |\beta^{eff}|^2 \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{\varepsilon} \left[1 + \frac{21\varepsilon + 10}{\varepsilon + 2} \sin^2 \gamma\right]. \quad (37)$$

Для сравнения приведем аналогичную формулу, подсчитанную без учета локального поля:

$$\sigma_{ex} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\omega'}{c}\right)^4 |\beta|^2 + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\omega'}{c}\right)^4 |\beta|^2 \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{\varepsilon} [1 + 5 \sin^2 \gamma].$$

Сравнивая ее с (37), можно увидеть, что кроме общего добавочного множителя $[(\varepsilon + 2)/3]^4$, учет локального поля в одноосном кристалле приводит к относительному увеличению в три-четыре раза той части сечения, которая зависит от направления падающей волны.

Таким образом, учет влияния локального поля на комбинационное рассеяние в одноосном кристалле сводится к введению эффективной комбинационной поляризуемости молекул. При этом последняя определяется как собственными свойствами молекул, так и макроскопическими свойствами кристалла на частотах падающей и рассеянной волн.

Это отражается как на интенсивности рассеяния, так и на угловом распределении рассеянных волн. В случае необыкновенной падающей волны, когда сечение зависит от направления ее распространения, эта зависимость определяется именно эффективной поляризуемостью, т. е. учет локального поля в этом случае существен.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-02-06059) и Министерства науки (проект 96-7-3).

Литература

1. А. Н. Ботвич, В. Г. Подопригора, В. Ф. Шабанов, *Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах*, Наука, Новосибирск (1989).
2. М. И. Рязанов, ЖЭТФ **103**, 1840 (1993).
3. М. И. Рязанов, ЖЭТФ **108**, 1778 (1995).
4. В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев, *Опт. и спектр.* **31**, 48 (1971).
5. В. М. Сидоренко, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев, *Опт. и спектр.* **35**, 270 (1973).
6. В. М. Сидоренко, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев, *Опт. и спектр.* **37**, 680 (1974).
7. В. М. Сидоренко, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев, *Опт. и спектр.* **41**, 699 (1976).