полях. За последние годы появилось огромное число работ, посвященных радиоспектроскопическому методу исследования структуры самых различных молекул.

Поглощение радиоволн в аммиаке использовано для построения сверхточных «атомных» часов (рис. 291).

Длительность астрономических суток медленно увеличивается и, кроме того, колеблется в пределах $2{,}5\cdot10^{-8}$. Желательно построение часов с более равномерным ходом. «Атомные» часы представляют собой кварцевый генератор радиоволн с частотой, контролируемой по поглощению генерируемых волн в аммиаке. При длине волны 1,25 *см* наступает резонанс с собственной частотой молекулы аммиака, чему соответствует очень резкая линия поглощения. Малейшее отклонение длины волны генератора от этой величины нарушает резонанс и приводит к сильному увеличению прозрачности газа для радиоизлучения, что регистрируется соответствующей аппаратурой и приводит в действие автоматику, восстанавливающую частоту генератора. «Атомные» часы уже дали ход более равномерный, чем вращение Земли. Предполагается, что удастся достигнуть точности хода порядка 10^{-10} долей суток.

§ 72. Комбинационное рассеяние света

Несмотря на все указанные достижения молекулярной спектроскопии, исследование структуры сложных молекул связано с большими трудностями. Возбуждать сложные молекулы можно только очень осторожно, ибо они легко разрушаются при воздействии внешних агентов. Это сильно ограничивает применение спектров испускания. Анализ спектров поглощения также не дает ответа на все

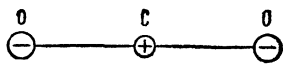

Рис. 292. Молекула CO_2.

вопросы внутримолекулярной динамики. В частности, при поглощении сказываются только те внутримолекулярные колебания, которые приводят к появлению переменного электрического дипольного момента (в соответствии с классической моделью, § 47). Однако в молекуле могут происходить симметричные колебания ионов, не сопровождаемые изменением дипольного момента. На рис. 292 изображена молекула CO_2. Отрицательные ионы кислорода симметрично расположены по отношению к положительному иону углерода. Результирующий дипольный момент молекулы равен нулю. Ясно, что он останется равным нулю при симметричных колебаниях ионов кислорода по отношению к углероду и будет меняться только при колебаниях, нарушающих симметрию молекулы.

В 1928 г. Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом в Москве и одновременно Раманом в Калькутте было открыто новое явление, названное *комбинационным рассеянием света* и давшее исследователям чрезвычайно эффективный метод изучения структуры сложных молекул. Сущность этого эффекта заключается в том, что в спектре света, рассеянного молекулами какого-либо вещества, по-

являются новые линии, положение которых зависит от структуры молекул. Эти новые линии появляются в виде спутников по бокам линий основного спектра и очень слабы по интенсивности. Обычная установка для получения спектра рассеянного света в жидкостях и газах изображена схематически на рис. 293. Ртутная лампа Q, поставленная рядом с сосудом G, освещает его

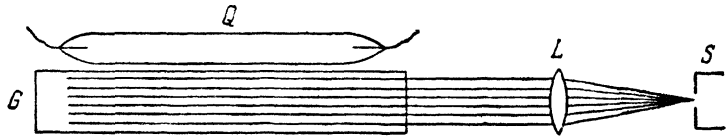

Рис. 293. Схема установки для наблюдения комбинационного рассеяния.

сбоку. Спектограф S расположен по оси сосуда G; линза L собирает на щель спектографа S свет, рассеянный веществом, наполняющим сосуд. Вещество должно быть крайне чистым, так как в противном случае свет, рассеянный загрязнениями, будет преобладать над молекулярным рассеянием. В случае изучения кристаллов пользуются несколько иной установкой, но принципиальная схема ее та же. Ввиду слабости молекулярного рассеяния кристалла Ландсбергу и Мандельштаму приходилось снимать спектры рассеянного света в течение примерно 100 часов. Для получения спектров комбинационного рассеяния в жидкостях достаточны очень короткие экспозиции порядка минут и даже долей минуты.

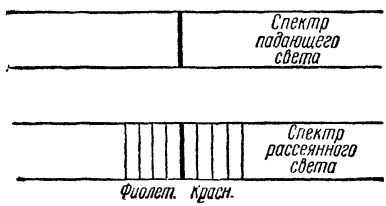

Рис. 294. Спектр комбинационного рассеяния.

На рис. 294 изображен участок спектра ртутной лампы около линии 4358 Å; на том же рисунке показан спектр той же лампы, но уже рассеянный молекулами бензола. Мы видим по бокам основной линии по четыре новые линии. Если подсчитать разности волновых чисел $\frac{\nu}{c}$ между этими линиями и основной, то мы получим четыре следующих числа: 849, 990, 1591 и 3059. Наименьшее из них соответствует наиболее близкому спутнику к основной линии, наибольшее — наиболее далекому. Если, с другой стороны, рассмотреть спектр поглощения бензола, то у него в инфракрасной части есть четыре полосы поглощения, соответствующие собственным частотам молекулы. Длины волн этих полос следующие: 3,25; 6,75; 9,8 и 11,8 *мк*, что соответствует следующим волновым числам: 848, 1020, 1480 и 3070. Мы видим, что эти числа близки к вышеприведенным разностям.

Таким образом, мы можем сказать, что в спектре рассеянного света наблюдаются новые частоты, равные как сумме основной частоты с собственной частотой молекулы, так и разности этих частот. Наличие таких суммарных и разностных частот наблюдается и в акустике, и этому явлению может быть дано чисто классическое объяснение. Если на молекулу падает свет с частотой ν, то световые колебания, рассеянные этой молекулой, можно представить в виде

$$S=a\cos 2\pi\nu t, \tag{12}$$

где ν — частота световых колебаний, a — амплитуда рассеянных колебаний. На первый взгляд из формулы (12) следует, что рассеянный свет будет той же частоты, что и падающий, но это не так. В самом деле, поскольку молекула совершает собственные колебания с какой-то частотой ν_0, то с той же частотой будет изменяться и ее рассеивающая способность. Из этого соображения следует, что амплитуда рассеиваемого света a не будет постоянной, а меняется с этой же частотой ν_0. Тогда для нее можно написать следующее выражение:

$$a=a_0+b\cos 2\pi\nu_0 t, \tag{13}$$

где a_0 и b — постоянные величины.

Подставив это выражение для a в формулу (12), получим:

$$S=(a_0+b\cos 2\pi\nu_0 t)\cos 2\pi\nu t.$$

Отсюда при помощи простых тригонометрических преобразований находим:

$$S=a_0\cos 2\pi\nu t+\frac{b}{2}\cos 2\pi(\nu+\nu_0)t+\frac{b}{2}\cos 2\pi(\nu-\nu_0)t, \tag{14}$$

т. е. действительно в спектре рассеянного света, кроме частоты ν, появляются частоты $\nu+\nu_0$ и $\nu-\nu_0$.

Происходящий здесь процесс аналогичен модуляции колебаний при радиотелефонной передаче (т. II, § 93, 1959 г.; в пред. изд. § 99).

При этом модуляцию вызывают любые колебания, изменяющие поляризуемость молекулы во внешнем электрическом поле. Поэтому, в частности, в комбинационных спектрах проявляются и симметричные колебания ионов (см. рис. 292), не обнаруживаемые в спектрах поглощения.

Таким образом, уже из классической теории с необходимостью вытекает наличие новых частот в рассеянном спектре. Но надо здесь же указать, что классическая теория не дает правильной картины явления во всем объеме (так же как и, например, в случаях эффектов Зеемана и Штарка). Наиболее резко расходится классическая теория с опытом в вопросе об интенсивности комбинационных частот. Согласно формуле (14) амплитуды колебаний $\nu+\nu_0$ и $\nu-\nu_0$ должны быть равны друг другу. На опыте наблюдается сильная

асимметрия в интенсивностях спутников спектральных линий. Интенсивность «красных» спутников ($\nu-\nu_0$) в несколько раз больше интенсивности «фиолетовых» спутников ($\nu+\nu_0$).

Асимметрия интенсивностей находит себе простое объяснение в квантовой картине явления.

Для простоты представим себе, что молекула имеет только два энергетических уровня E_1 и E_2, при переходе между которыми она испускает фотон с частотой ν_0 (рис. 295). Если на молекулу, находящуюся на нижнем уровне E_1, падает фотон с частотой ν, то часть энергии этого фотона уходит на возбуждение молекулы до уровня E_2, а остальная энергия рассеивается в виде фотона с частотой ν_1. Закон сохранения энергии будет в этом случае выглядеть так:

$$h\nu=h\nu_0+h\nu_1, \qquad (15)$$

откуда

$$\nu_1=\nu-\nu_0,$$

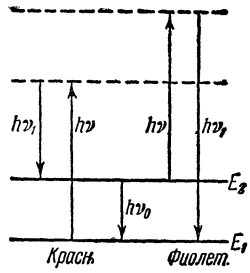

Рис. 295. К теории комбинационного рассеяния.

т. е. мы получили частоту «красного» спутника. При рассеянии фотона на уже возбужденной молекуле, находящейся на уровне E_2, произойдет обратный процесс. Молекула перейдет в нижнее состояние E_1, отдав рассеянному фотону свою энергию $h\nu_0$. В этом случае, очевидно,

$$h\nu_1=h\nu+h\nu_0, \qquad (16)$$

откуда

$$\nu_1=\nu+\nu_0, \qquad (17)$$

т. е. мы получили частоту «фиолетового» спутника.

Таким образом, рассеяние на молекулах, находящихся в нижнем энергетическом состоянии, дает «красные» спутники, рассеяние на возбужденных молекулах дает «фиолетовые» спутники. Так как возбужденные молекулы составляют всегда небольшую долю всех молекул, акты рассеяния, соответствующие появлению «красных» спутников, происходят гораздо чаще, что и приводит к большой интенсивности этих спутников. С ростом температуры вещества доля возбужденных молекул растет и происходит уменьшение ассимметрии интенсивностей спутников, наблюдаемое на опыте.

Со времени открытия комбинационного рассеяния появились тысячи работ, посвященных применению комбинационных спектров к исследованию структуры сложных молекул. Особенно плодотворным является сочетание этого метода с абсорбционным методом. Получены важные данные по структуре сложных углеводородов, например компонент жидкого топлива. Очень интересны также исследования изменений структуры молекул при переходе вещества из парообразного в жидкое и твердое состояния.