

§ 100. Комбинационное рассеяние света

1. При спектральных исследованиях рассеяния света в кварце и исландском шпате (февраль 1928 г.) Мандельштам и Ландсберг обнаружили, что каждая спектральная линия падающего света сопровождается появлением системы линий измененной частоты, называемых *спутниками* (спутниками). Практически одновременно то же явление было открыто в Индии Раманом (1888—1970) и Кришнаном (1898—1961) при исследовании рассеяния света в жидкостях. Изменение длины волны оказалось значительно больше, чем при рассеянии Мандельштама — Бриллюэна. Это явление называется *комбинационным рассеянием света* или *эффектом Рамана* (который раньше послал в печать сообщение о своем открытии). Приведем основные законы комбинационного рассеяния, установленные экспериментально.

1) Частоты спутников отличаются от частоты возбуждающей их линии на $\Delta\omega_{\text{комб}}^j$, где j — номер спутника, так что различным спутникам соответствуют различные $\Delta\omega_{\text{комб}}$. При переходе от одной спектральной линии первичного пучка к другой совокупность значений $\Delta\omega_{\text{комб}}^j$ остается *одной и той же*. Она характерна для рассматриваемого вещества и меняется только при переходе от одного вещества к другому. Это обстоятельство используется в спектральном анализе методом комбинационного рассеяния света. Обычно частоты спектральных линий и их изменения принято характеризовать числом волн, укладываемых в 1 см. Их мы будем обозначать через ν и $\Delta\nu$, полагая $\nu = 1/\lambda$. Табл. 11 показывает, насколько хорошо по измерениям Г. С. Ландсберга соблюдается постоянство $\Delta\nu$ для различных длин волн в комбинационном рассеянии света.

2) Каждому спутнику с частотой $\omega - \Delta\omega_{\text{комб}}$, смещенной в красную сторону спектра, соответствует спутник с частотой $\omega + \Delta\omega_{\text{комб}}$, смещенной в фиолетовую сторону. Первые спутники называются *красными* или *стоксовыми*, вторые — *фиолетовыми* или *антистоксовыми*.

3) Число различных спутников (т. е. число значений индекса j) и их относительная интенсивность при одной и той же температуре также зависят от рассеивающего вещества. Но *интенсивности фиолетовых спутников значительно меньше интенсивностей соответствующих им красных спутников и проявляют общую тенденцию к ослаблению по мере увеличения $\Delta\nu_{\text{комб}}$* .

4) Постоянные $\Delta\omega_{\text{комб}}$, характерные для рассматриваемого вещества, совпадают с собственными частотами $\Omega_{\text{инфр}}$ инфракрасных колебаний того же вещества, хотя не всем известным $\Omega_{\text{инфр}}$ находятся соответствующие $\Delta\omega_{\text{комб}}$, и наоборот. Кроме того, нередко интенсивной линии комбинационного рассеяния соответствует слабая линия инфракрасного поглощения и наоборот.

Таблица II

Частота основной линии ν , см ⁻¹	Бензол C ₆ H ₆	Хлороформ CHCl ₃		Четыреххлористый углерод CCl ₄	
	$\Delta\nu_{\text{красн}}$	$\Delta\nu_{\text{красн}}$	$\Delta\nu_{\text{фиол}}$	$\Delta\nu_{\text{красн}}$	$\Delta\nu_{\text{фиол}}$
33 692	992,9	—	—	—	—
33 086	991,3	667,7	—	459,7	—
31 985	992,9	667,7	669,3	458,3	459,4
31 923	992,3	667,3	669,5	457,8	460,4
29 917	—	668,1	670,5	458,7	458,8
27 388	991,2	666,6	—	458,4	461,2
27 354	991,3	666,8	669,9	459,4	461,8
27 290	991,1	—	669,8	459,1	461,8
24 705	992,2	669,2	669,5	457,9	459,7
24 515	—	667,5	—	457,8	—
23 034	992,9	667,3	—	—	—
22 994	992,1	670,8	—	457,8	—
22 938	992,3	669,4	667,1	459,6	457,8
Среднее	992,0	668,0	669,4	458,5	460,2

5) Линии комбинационного рассеяния света более или менее *поляризованы*. Степень поляризации различных сателлитов одной и той же линии не одинакова и не находится в прямой связи с поляризацией основной линии рассеянного света. Характер поляризации красных и фиолетовых сателлитов, соответствующих данному значению $\Delta\omega_{\text{комб}}$, *всегда одинаков и не зависит от частоты основной линии*.

2. Явление комбинационного рассеяния света было объяснено сразу же Мандельштамом и Ландсбергом, когда они открыли это явление. В поле световой волны E электроны внутри молекулы приходят в колебания, и молекула приобретает индуцированный дипольный момент $p = \beta E$. С классической точки зрения тензор поляризуемости молекулы β определяется мгновенными положениями ее атомных ядер. Но сами ядра не находятся в покое, а совершают беспорядочное тепловое движение. По этой причине поляризуемость β не остается постоянной, а меняется во времени. Ее можно представить наложением гармонических колебаний, частоты которых определяются колебаниями атомных ядер, т. е. совпадают с собственными частотами инфракрасных колебаний молекулы. Возникает *модуляция колебаний* индуцированных дипольных моментов p . Если внешнее электрическое поле E меняется во времени гармонически с частотой ω , то в колебаниях дипольного момента p появятся комбинационные частоты $\omega \pm \Omega_{\text{инфр}}$. Такие же частоты появятся и в излучении этих дипольных моментов, т. е. в рассеянном свете.

Таково с классической точки зрения происхождение комбинационного рассеяния.

Изложенные соображения можно облечь в математическую форму. Если число ядер в молекуле равно s , то они обладают $3s$ степенями свободы. Из них три степени свободы *поступательные*, а три *вращательные*. Остальные $f = 3s - 6$ степеней свободы приходятся на *внутреннее движение ядер молекулы*. Для описания внутреннего движения ядер требуется f координат q_1, q_2, \dots, q_f . Выбор координат произволен. Удобнее всего взять *нормальные обобщенные координаты*.

В положении равновесия ядер все координаты равны нулю. При малых отклонениях из положений равновесия каждая координата q_m при тепловом движении совершает свободное гармоническое колебание $q_m = a_m \cos(\Omega_m t + \delta_m)$ с инфракрасной частотой Ω_m и хаотически меняющейся фазой δ_m . В силу малости колебаний тензор β можно разложить в ряд и ограничиться первыми степенями по q . Считая для простоты β скаляром, получим

$$\beta = \beta_0 + \sum \left(\frac{\partial \beta}{\partial q_m} \right) q_m,$$

или после подстановки значений q_m

$$\begin{aligned} \beta &= \beta_0 + \sum \left(\frac{\partial \beta}{\partial q_m} \right) a_m \cos(\Omega_m t + \delta_m) = \\ &= \beta_0 + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \beta}{\partial q_m} \right) a_m e^{i(\Omega_m t + \delta_m)} + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \beta}{\partial q_m} \right) a_m e^{-i(\Omega_m t + \delta_m)}. \end{aligned}$$

Падающую волну запишем в комплексной форме $E = E_0 e^{i\omega t}$. Тогда

$$\begin{aligned} p &= \beta_0 E_0 e^{i\omega t} + \\ &+ \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \beta}{\partial q_m} \right) a_m e^{i[(\omega + \Omega_m)t + \delta_m]} + \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \beta}{\partial q_m} \right) a_m e^{i[(\omega - \Omega_m)t - \delta_m]}. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что в рассеянном излучении появляется свет *не только с исходной частотой ω , но и с комбинарованными частотами $\omega \pm \Omega_m$* . Ясно, что волны, рассеиваемые отдельными молекулами, *некогерентны*, так как при тепловом возбуждении колебаний ядер фазы δ_m меняются нерегулярно при переходе от одной молекулы к другой и от одного колебания к другому.

3. Классическая теория комбинационного рассеяния, как и всякого явления, связанного с излучением и поглощением света, конечно, недостаточна. Успехи этой теории связаны с *относительно большими* массами атомных ядер, благодаря чему многие особенности их колебаний правильно передаются уравнениями классической механики. Однако классическая теория объясняет не все закономерности комбинационного рассеяния света. В частности, она не может объяснить соотношения между интенсивностями соответственных красных и фиолетовых сателлитов. По классической теории

эти интенсивности должны быть *практически одинаковы*. Опыт же показывает, что *интенсивность красных сателлитов всегда больше интенсивности соответственных фиолетовых сателлитов*.

Квантовая теория дает естественное объяснение этой закономерности. Согласно квантовой механике, энергетические уровни молекулы образуют *дискретный ряд* $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \dots$. Рассеяние фотона на молекуле аналогично процессу столкновения его с молекулой, к которому применим *закон сохранения энергии*. В таком процессе фотон может либо передать часть своей энергии молекуле, либо, наоборот, получить энергию от возбужденной молекулы. Согласно соотношению $\mathcal{E}_{\text{фот}} = \hbar\omega$, изменение энергии фотона проявляется в *изменении его частоты*. Пусть фотон с энергией $\hbar\omega$ рассеивается на молекуле с энергией \mathcal{E}_n . В результате получается рассеянный фотон с энергией $\hbar\omega'$, а молекула переходит на энергетический уровень \mathcal{E}_m . По закону сохранения энергии $\hbar\omega + \mathcal{E}_n = \hbar\omega' + \mathcal{E}_m$, откуда

$$\omega' = \omega + \Omega_{nm}, \quad (100.1)$$

где

$$\Omega_{nm} = (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m)/\hbar. \quad (100.2)$$

Если $\mathcal{E}_n > \mathcal{E}_m$, то частота рассеянного фотона больше, чем падающего, т. е. в рассеянном свете появляется *фиолетовый сателлит*. Если же $\mathcal{E}_n < \mathcal{E}_m$, то при рассеянии возникает *красный сателлит*.

Пусть $\mathcal{E}_n < \mathcal{E}_m$. Тогда красный сателлит появится, когда исходным уровнем является уровень \mathcal{E}_n , а фиолетовый — когда исходным будет уровень \mathcal{E}_m . Для отношения интенсивностей сателлитов можно написать $I_{\text{кр}}/I_{\text{фиол}} = N_n/N_m$, где N_n — число молекул на уровне \mathcal{E}_n , а N_m — на уровне \mathcal{E}_m . Согласно формуле Больцмана, при тепловом равновесии

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m}{kT}\right) = \exp\frac{\hbar|\Omega_{nm}|}{kT},$$

а потому

$$\frac{I_{\text{кр}}}{I_{\text{фиол}}} = \exp\frac{\hbar|\Omega_{nm}|}{kT}. \quad (100.3)$$

Эта формула вполне объясняет наблюдаемое соотношение интенсивностей.

4. В мощных импульсах лазерного излучения наблюдается нелинейное явление, называемое *вынужденным комбинационным рассеянием света*. Оно возникает из-за *обратного воздействия световой волны на молекулы среды*. В неоднородном электрическом поле \mathbf{E} на молекулу с дипольным моментом \mathbf{p} действует сила $\mathbf{F} = (\mathbf{p}\nabla)\mathbf{E}$. Силы такого рода действуют и на *части молекулы*, так как всякая электрически нейтральная часть молекулы, состоящая, например, из ядра и электрона, обладает дипольным моментом.

Индукцированные дипольные моменты \mathbf{p} пропорциональны полю \mathbf{E} , так что все эти силы *квадратично* зависят от поля. Поле \mathbf{E} складывается из поля падающей волны \mathbf{E}_0 и поля рассеянных волн \mathbf{E}' . Первоначально поле \mathbf{E}' слабое, так как оно возникает из-за тепловых флуктуаций в среде. Но затем оно может усиливаться из-за взаимодействия с падающей волной. Среди слагающих сил

$$[(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}') \nabla] (\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}')$$

присутствуют члены с произведением полей \mathbf{E}_0 и \mathbf{E}' , частоты которых совпадают с соответствующими частотами инфракрасных колебаний молекулы. Они вызовут *резонансное усиление* таких инфракрасных колебаний, что поведет к увеличению интенсивности соответствующих линий комбинационного рассеяния. Вынужденные колебания ядер молекулы происходят в фазе с падающей волной, а потому, в отличие от обычного (теплого) комбинационного рассеяния, *вынужденное комбинационное рассеяние когерентно с падающей волной*.