

**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ВБЛИЗИ И ВДАЛИ
ОТ РЕЗОНАНСА****П. П. Шорыгин****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	293
2. Типы вторичного излучения света молекулами; классификация	294
3. Развитие квантовомеханической теории комбинационного рассеяния света	297
4. Применение методов квантовой электродинамики	309
5. Развитие классической теории комбинационного рассеяния	313
6. Рассеяние света примесными центрами кристалла	321
7. Возбуждение спектров в области полосы поглощения; данные эксперимента	322
Цитированная литература	328

1. ВВЕДЕНИЕ

Комбинационное рассеяние (КР) света молекулами (раман-эффект) является одной из форм преобразования света веществом, включающего изменение частоты, которое определяется разностью энергий молекулы в начальном и конечном состояниях. Наиболее изучены те случаи, в которых изменение частоты падающего света сопряжено с изменением квантовых чисел внутримолекулярных колебаний атомов и в которых для возбуждения спектров используются сравнительно слабые световые потоки. Изучение спектров КР, полученных в таких условиях (в том числе — спектров резонансного рассеяния), дало много полезной информации о различных аспектах взаимодействия света с молекулами, а также о строении простых и многоатомных молекул. В настоящее время технические возможности спектроскопии КР намного расширились, в особенности — в связи с использованием лазеров (см. обзоры ¹⁻⁴); соответственно возрос интерес к основам самого явления комбинационного рассеяния.

Расширение круга исследованных объектов и условий возбуждения и дальнейшее развитие теории способствовали открытию новых интересных явлений, позволили установить важные взаимосвязи между разными формами молекулярно-оптических явлений и создать более широкие перспективы изучения вторичного излучения.

Подавляющее большинство сведений о спектрах КР получено в экспериментах с растворами или чистыми жидкостями, где вращательная структура линий, как правило, не наблюдается, а поворотные движения молекул проявляются лишь в форме уширения линий. Поэтому при изучении таких спектров обычно обращаются к значению частоты в максимуме линии (полосы), интегральной интенсивности и усредненной величине степени деполаризации ρ . Имеется большой опыт использования этих величин для отнесения линий к определенным формам колебаний атомов и для решения разнообразных спектроскопических задач с привлечением эмпирически установленных закономерностей и корреляций (см. обзоры ⁵⁻⁸). В зависи-

мости от методов и целей исследований для характеристики линий КР привлекались молярные коэффициенты интенсивности⁸, «коэффициенты активности в рассеянии»⁹, значения вероятности перехода (см. ниже), квантового выхода или сечения рассеяния^{7, 10}.

Проблема интенсивности линий КР тесно связана с проблемой самого происхождения комбинационного рассеяния; она представляет интерес как с точки зрения применения спектров, так и с точки зрения раскрытия природы явления. Хотя основы явления в настоящее время хорошо известны, мы в конкретных случаях еще не можем дать исчерпывающий ответ на вопрос о том, какие факторы определяют появление КР.

Для описания молекулярного рассеяния использовались различные варианты как классической, так и квантовомеханической теорий. В условиях использования разных моделей, нередко приводивших к противоречивым заключениям, было важно установить истинные взаимосвязи между ними и области применимости каждой из них. Как и обычно, различные упрощенные модели имеют более узкие области применения, но в определенных случаях они приводят к удовлетворительным решениям в условиях компактности и отсутствия ненужных деталей.

2. ТИПЫ ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЕТА МОЛЕКУЛАМИ; КЛАССИФИКАЦИЯ

Многообразие форм вторичного излучения требовало внимания к вопросам их раздельной характеристики и классификации. Рациональная классификация и терминология должны способствовать более краткому и практически удобному описанию совокупности молекулярно-оптических явлений. В настоящее время, однако, еще нет установившихся традиций, и разные авторы используют самые различные приемы, что усложняет сопоставление и обобщение результатов экспериментальных и теоретических исследований. Для характеристики видов вторичного излучения привлекаются спектральное и временное описания, поляризация, индикаторы, реакции на дополнительные возмущения.

Степанов и Апанасевич (см. ¹¹, § 25) считают, что различия в механизме вторичного излучения могут состоять лишь в том, следуют ли акты исчезновения и возникновения фотона друг за другом («рассеяние света») или между ними вклиниваются некоторые дополнительные переходы, которые видоизменяют промежуточное возбужденное состояние молекулы и тем самым — энергию или поляризацию фотона вторичного излучения («фотолюминесценция»). Предложенное разграничение весьма целесообразно, хотя и не всегда определено, так как возможны случаи, когда между поглощением и излучением происходит лишь небольшое изменение энергии молекулы: $\Delta E \leq \Gamma$ (где Γ — полуширина полосы падающего света), например за счет изменения ориентации соседних молекул или за счет других, зависящих от времени возмущений. Дополнительные процессы в промежуточном состоянии могут рассматриваться в одних случаях как переходы между подуровнями возбужденного состояния, в других случаях — как иррегулярные эволюции каких-либо дополнительных элементов поля, которые приводят лишь к расширению уровня возбуждения, а в определенных условиях — и линии вторичного излучения.

При использовании классической теории не исключается одновременность поглощения, испускания и дополнительных (промежуточных) процессов; в квантовой электродинамике этому соответствуют лишь одновременные изменения амплитуд вероятности $b_n(t)$ начального, конечного и различных промежуточных состояний системы «молекула + поле излучения».

Расчленение процесса преобразования фотона на ряд этапов обычно используется при рассмотрении фотолюминесценции, а в некоторых работах и при рассмотрении рассеяния (см., например, ¹²⁻¹⁴; ср. ^{15, 16}). В работе ¹⁷ резонансное комбинационное рассеяние представляется как последовательность трех отдельных этапов: 1) поглощения фотона $\hbar\nu$, 2) возникновения кванта $\hbar\omega$, 3) излучения фотона $\hbar(\nu - \omega)$. Однако это представление не согласуется с тем, что частота ω и полуширина линий КР соответствуют параметрам колебательных подуровней основного, а не возбужденного (промежуточного) электронного состояния, а также с отсутствием «вращательной деполяризации» линий типичного рассеяния.

Вторичное излучение может содержать одновременно разные формы, например рассеяние и фотолюминесценцию, связанные с одним и тем же уровнем электронного возбуждения молекулы ^{18, 19}. В дальнейшем изложении мы не будем касаться фотолюминесценции и рассмотрим только те формы вторичного излучения, которые происходят без промежуточных процессов в возбужденном состоянии. В сложных системах при быстрой колебательной релаксации они составляют меньшую часть излучения ^{20, 21}, но, несмотря на это, могут оказаться единственным *заметным* элементом свечения (ср. ²¹).

В большинстве работ используется разграничение случаев резонансного рассеяния и резонансной флуоресценции (^{15, 16, 21-25} и др.). В работе ¹¹, напротив, считается, что эти виды излучения не различаются по своей природе и должны рассматриваться как «рассеяние»; в то же время некоторые авторы называют любое резонансное излучение флуоресценцией. Ребане ²⁶ включает резонансную флуоресценцию в более общее понятие «горячей люминесценции». С другой стороны, авторы ¹¹ считают необходимым разграничивать послесвечение и излучение при стационарном режиме облучения («рассеяние») даже при одинаковых спектрах; возможная идентичность спектров понимается лишь как внешнее сходство явлений.

Длительность послесвечения может варьировать в самых широких пределах (ср. ¹¹) в соответствии с вариациями константы затухания электронного осциллятора γ_e . Доля послесвечения во вторичном резонансном излучении простого осциллятора при облучении затухающей световой волной (при константе ее затухания Γ) составляет, грубо говоря, $\Gamma/(\Gamma + \gamma_e)$ и при $\Gamma \gg \gamma_e$ приближается к единице, а при $\gamma_e \gg \Gamma$ — близка к нулю ²². В этом аспекте при $\Gamma \gg \gamma_e$ вторичное излучение явно имеет характер флуоресценции, а при $\gamma_e \gg \Gamma$ — характер рассеяния. В первом случае спектр излучения практически воспроизводит собственный спектр вещества (в известных пределах — независимо от частоты максимума полосы падающего света), а во втором случае — контур линии падающего света. Эти и другие характерные различия оправдывают использование терминологии, разграничивающей резонансное рассеяние и резонансную флуоресценцию и приемлемой как при облучении затухающей световой волной, так и при стационарном режиме облучения вещества полосой с полушириной Γ (по крайней мере в тех случаях, когда составляющие в основном разделены по спектру или во времени).

Для того чтобы в вопросах классификации акцентировать внимание на главном, обратимся сначала к простой модели осциллятора с двумя уровнями энергии, из которых нижний имеет очень большое время жизни τ_0 ; частоту максимума полосы поглощения обозначим через ν_e . Рис. 1 отображает условия облучения вблизи резонанса при $\Gamma < \gamma_e$, если вероятность преобразования молекулой одного фотона $\hbar\nu$ (без изменения его энергии) за время Δt пропорциональна коэффициенту поглощения $\epsilon(\nu)$ и числу соответствующих фотонов. Поскольку здесь $\nu_e - \nu > \Gamma$, γ_e , в спектре излучения отмечаются два максимума. Один из них расположен в обла-

сти частоты падающего света ν и должен быть отнесен к рассеянию, другой — в области ν_e и должен быть отнесен к флуоресценции (см., например, ^{27, 28}); видно, что интенсивность вторичного излучения сосредоточена преимущественно в более узкой компоненте.

Если области $\nu \pm \Gamma$ и $\nu_e \pm \gamma_e$ мало перекрываются, то для оценки интенсивности линии (полосы) рассеяния или, соответственно, флуоресценции можно ограничиться интегрированием в первой или второй из двух указанных областей (ср. ¹⁵). Разграничение в зоне перекрывания условно

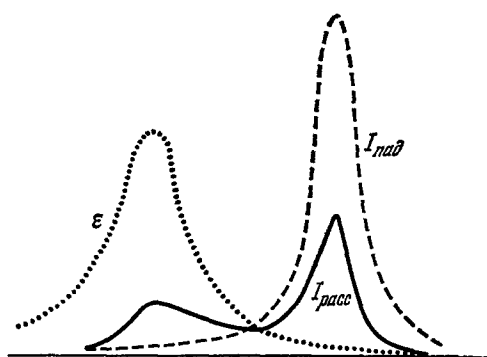


Рис. 1. Спектры поглощения (пунктирная линия), падающего света (штриховая линия) и вторичного излучения (сплошная линия) для модели осциллятора с двумя уровнями энергии.

и неоднозначно. В одном из вариантов разграничения интенсивность рассеяния приблизительно пропорциональна $\gamma_e [(\nu_e^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \times (\Gamma + \gamma_e)^2]^{-1}$, а интенсивность флуоресценции — величине $\Gamma [(\nu_e^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 (\Gamma + \gamma_e)^2]^{-1}$. Полная энергия резонансного излучения приблизительно пропорциональна $(\Gamma + \gamma_e)^{-1}$, доля флуоресценции в ней близка к $\Gamma/(\Gamma + \gamma_e)$, а доля рассеяния — к $\gamma_e/(\Gamma + \gamma_e)$.

По амплитуда вероятности преобразования фотона молекулой разделяется по меньшей мере на две части, одна из которых определяет рассеяние, а другая — резонансную флуоресценцию; преобразование может осуществляться по трем каналам — «рассеяния»,

«флуоресценции», «смешанного процесса» (см. гл. 4). При $\Gamma = \gamma_e$ и $\nu = \nu_e$ последняя часть должна составить половину энергии вторичного излучения. В подобных условиях по ^{21, 26} имеет место «интерференция» горячей люминесценции и рассеяния света, различных, может быть, только по поляризационным свойствам. Под словом «интерференция» здесь можно подразумевать не более чем наложение двух мысленно выделяемых вкладов в амплитуду.

В тех случаях, когда разделение разных форм резонансного излучения по спектру не выражено четко, наиболее важна общая характеристика излучения. Согласно ^{22, 23} последнее характеризуется типичными признаками в одних условиях — рассеяния, в других — флуоресценции, в третьих — признаками промежуточных типов; возможно сочетание элементов излучения разных типов в разных зонах спектра ^{18, 19} (ср. ¹⁶, где допускаются только типичные явления рассеяния или флуоресценции).

По ¹⁵ сопоставление возможностей определения вероятности вторичного излучения через произведение вероятностей поглощения и спонтанного испускания показывает, что резонансное и нерезонансное рассеяние (в отличие от резонансной флуоресценции) является двухфотонным процессом и не может быть истолковано как последовательность однофотонных процессов поглощения и эмиссии (ср. ^{12, 13} *). В связи с этим можно обратить внимание на то, что «квантовый выход» вторичного излучения зависит от интенсивности конкурирующих (безызлучательных) процессов и реальной константы γ_e , но мало зависит от Γ ; в области резонанса при

*) Авторы работы ²⁸ относят фотолюминесценцию также к двухфотонным процессам. Следует, однако, заметить, что разграничение однофотонных и двухфотонных процессов, реальных и виртуальных переходов (так же как и выделение разных вариантов хронологии двухфотонного процесса) является условностью.

$\gamma_e \ll \Gamma$, когда вторичное излучение имеет характер резонансной флуоресценции, и при $\gamma_e \gg \Gamma$, когда оно имеет характер рассеяния, квантовый выход при фиксированном значении Γ приблизительно одинаков. Таким образом, вероятность преобразования поглощенных фотонов можно в обоих случаях считать равной вероятности спонтанного излучения. Сама возможность представить вероятность рассеяния фотона через произведение вероятностей поглощения и спонтанного излучения (см. 7, 28, 29), однако, непосредственно не связана с решением вопроса о том, происходит ли рассеяние в форме одного акта.

При исследовании сложных осцилляторов (молекул) дополнительно вводится вероятность того, что фотоны вторичного излучения (например, рассеяния) будут в конечном счете составлять одну из линий (полос) прогрессии $\nu - n\omega$. В таком ряду распределение вероятностей может соответствовать распределению вероятностей в спонтанном излучении в том случае, если имеется резонанс или условия близости к резонансу с *одной отдельной* компонентой ν_{ev} спектра поглощения (см., например, 28 и формулу (35) в этом обзоре).

Общепринято выделение разных форм КР в зависимости от того, на какие степени свободы переходит часть энергии падающего света. Так, при рассеянии света возможно изменение энергии электронов, колебаний атомов, вращательных движений молекулы, диамагнитных и спиновых состояний, колебаний элементов кристаллической решетки (в чистых, комбинированных и смешанных формах). Далее, возможны двух-, трех- и многофотонные процессы, стимулированный и обращенный процессы. Каждая из этих форм может явиться источником многообразной ценной информации.

3. РАЗВИТИЕ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Наиболее изучены возможности теории, в которой сочетается на базе принципа соответствия квантовомеханическое описание рассеивающей свет молекулы и классическое описание излучения. Взаимодействие света с молекулами обычно рассматривалось во втором порядке теории возмущений, зависящих от времени; при выборе оператора возмущения в большинстве работ ограничивались дипольным приближением (оператор «дипольной длины»). Таким путем определялись компоненты тензора поляризуемости.

Интенсивность (I_{0k}) линии КР, отвечающей изменению квантового числа колебаний атомов $0 \rightarrow k$, для свободн-ориентирующихся в пространстве молекул пропорциональна $(\nu - \omega)^4 \sum_{\rho} \left| \sum_{\sigma} (\alpha_{\rho\sigma})_{0k} \right|^2$, где $(\alpha_{\rho\sigma})_{0k}$ — декартова ($\rho\sigma$) компонента матричного элемента поляризуемости. Формула Крамерса — Гейзенберга — Вайскопфа описывает $(\alpha_{\rho\sigma})_{0k}$ суммой вкладов уровней электронно-колебательного возбуждения. Эти вклады определяются прежде всего — матричными элементами дипольного момента $\tilde{M}$, построенными из молекулярных волновых функций:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{0k} = \frac{1}{\hbar} \sum_e \sum_v \left[\frac{(\tilde{M}_{\sigma})_{ev}^{00} (\tilde{M}_{\rho})_{ev}^{0k}}{\nu_{ev}^{00} - \nu + (1/2) i\gamma_{ev}} + \frac{(\tilde{M}_{\sigma})_{ev}^{0k} (\tilde{M}_{\rho})_{ev}^{00}}{\nu_{ev}^{0k} + \nu + (1/2) i\gamma_{ev}} \right]. \quad (1)$$

Тип электронно-колебательного перехода в (1) фиксирован индексами электронного уровня и квантового числа колебаний атомов в начальном (00), промежуточном (ev) и конечном (0k) состояниях; ν_{ev}^{00} — частота перехода $00 \rightarrow ev$, которая в дальнейшем тексте будет обозначаться без верхних индексов, ν — частота падающего (квазимонохроматического) света, γ_{ev} — константа затухания, ω — частота колебаний атомов.

В практике молекулярной спектроскопии обычно имеют дело с системами, в которых безызлучательные переходы из возбужденного состояния ev явно преобладают. В этих случаях формулы, которые учитывают только радиационное затухание, не пригодны для описания резонансного излучения, но введение константы затухания, соответствующей реальной ширине полосы поглощения, может привести к вполне удовлетворительным результатам, если затухание экспоненциально. В работах ^{20, 21} рассматриваются независимо константы радиационного затухания электронного осциллятора $\gamma_{\text{рад}}$ и затухания колебаний ядер $\gamma_{\text{ат}}$ в электронно-возбужденном состоянии (колебательная релаксация).

Авторы ³⁰, рассматривая временную зависимость индуцированного момента и привлекая метод усреднения Боголюбова, модифицировали выражения для α_{0k} и совсем исключили константу затухания. При этом в условиях резонанса вклад резонансного уровня не включался в α_{0k} . Однако обоснование модифицированной формулы уязвимо для критики.

Формулы, подобные (1), могут быть получены различными путями, в том числе — методами классической теории, квантовой механики и квантовой электродинамики; см., например, ^{7, 29, 31, 32}, а также ³⁰ (метод резольвент). В одном из вариантов, в отличие от (1), под знаком суммы вместо матричных элементов дипольного момента фигурируют матричные элементы импульса ³³. Общий множитель $1/\nu(\nu - \omega)$, которого нет в формуле (1), мог при этом создать впечатление, что новая форма определяет иную зависимость интенсивности линий КР от частоты падающего света (см., например, ³⁴). Однако новая форма может быть переведена в (1) путем простого тождественного преобразования ^{35, 36}, если только не опускать суммирования по e . Существенно то, что преобразование (1) в новую форму сопровождается видоизменением вкладов разных уровней электронного возбуждения e ; относительный вклад «далеких» уровней e становится более значительным, и возможность упрощений, связанных с учетом только одного ближнего уровня e , практически отпадает.

Формула (1) отвечает условиям не очень большой интенсивности падающего света (как вдали, так и вблизи резонанса) и $\gamma_{ev} > \gamma_{00}$, γ_{0k} ; γ_{ev} может быть больше или меньше частоты колебаний атомов ω . Об ограничениях, связанных с взаимодействием между уровнями возбуждения, будет сказано позже; об особенностях использования (1) для полярных и неполярных молекул см. ³⁷, стр. 35.

Формула (1) может быть непосредственно использована для определения интегральной интенсивности линий в спектре рассеяния, отнесенной к интегральной интенсивности возбуждающей линии, не только при квазимонохроматическом возбуждении, но и при возбуждении довольно широкой полосой, если $\Gamma \ll \nu_e - \nu$. При $\Gamma \geq \gamma_e$ и $\Gamma \geq \nu_e - \nu$ (при значительном перекрытии контуров полосы падающего света и полосы поглощения осциллятора) выделение из общего потока вторичного излучения «рассеяния» света, описываемого матричным элементом поляризуемости, становится формальным и в известной мере произвольным. В этих условиях, однако, возможно привлечь формулу (1) для описания отдельных участков спектра или всего *вторичного излучения*, происходящего без промежуточных переходов в возбужденном состоянии *); в простейшем варианте, без учета фазовых корреляций, для определения интенсивности достаточно ввести интегрирование по ν ; строгое решение (с привлечением всей совокупности матричных элементов α_{0k}) не исключает возможности описания резонансного свечения, включая послесвечение,

*) В работе ³⁸ предполагается, что формула Крамерса — Гейзенберга — Вайскопфа описывает также и фотолюминесценцию.

во временной развертке. Рассеяние света (но не резонансная флуоресценция) может быть охарактеризовано формулой Брейта³⁹, которая отличается от (1) тем, что в ней вместо γ_e фигурируют разности $\gamma_e - \Gamma$. Эта формула не создает больших новых возможностей, так как при $\Gamma \ll \gamma_e$ она практически сводится к (1), а при $\Gamma \gg \gamma_e$ выделение «рассеяния» света имеет в большинстве случаев мало смысла; при $\Gamma = \gamma_e$ матричный элемент поляризуемости может обратиться в бесконечность и уже вблизи этого условия потерять физический смысл.

Непосредственное использование формулы (1) для практических оценок α и характера вторичного излучения затруднительно из-за недостаточного знания молекулярных волновых функций. Обилие параметров, трудно доступных для расчета, стимулировало поиски приемлемых упрощений и модификаций формулы, описывающих те или иные частные случаи в более простой форме.

Одно из вполне оправдавших себя упрощений основано на разделении в адиабатическом приближении полных молекулярных волновых функций Ψ на электронные (ϕ) и ядерные (u). При этом взаимодействие электронов и ядер учитывается в ограниченной форме. Таким образом,

$$\Psi_{ev} = \phi_e(\xi, Q) u_{ev}(Q); \quad (2)$$

не исключается и другая форма: $\Psi_{ev} = \phi_e^{(v)}(\xi) u_{ev}(Q)$; здесь индексы e и v определяют электронное состояние и квантовое число колебаний атомов, ξ — координата электрона, Q — ядерная нормальная координата.

На базе (2) матричный элемент дипольного момента (компонента σ) представляется следующим образом:

$$(\tilde{M}_\sigma)_{ev}^{00} = \int u_{ev} \mathcal{M}_{\sigma e}(Q) u_{00} dQ;$$

здесь $\mathcal{M}_{\sigma e}$ построен на основе электронных волновых функций и рассматривается как функция ядерных координат (но не v); обычно используется разложение в ряд

$$\mathcal{M}_{\sigma e}(Q) = M_{\sigma e}(1 + \eta_e Q + \xi_e Q^2 + \dots). \quad (3)$$

В принципе можно не вводить зависимость M_e от Q , а ввести в дополнение к M_e корректирующий множитель $D^{(e)}$, учитывающий в общем довольно слабо выраженную специфику каждого колебательного подуровня ev (см. ниже).

В любом из этих вариантов можно выделить два фактора, определяющих вклад каждого уровня электронного возбуждения e в α_{01} : 1) зависимость $\mathcal{M}_{\sigma e}(Q)$ или, иначе говоря, зависимость $D^{(e)}$ от v ; 2) зависимость резонансного знаменателя в (1) от v , которая в полуклассической теории учитывается в форме зависимости $\gamma_e(Q)$.

Эти два фактора рассматривались в разных формах, начиная с^{40, 41}, в многочисленных работах, в которых были охарактеризованы основные закономерности и тенденции. Было установлено, что второй фактор связан главным образом с изменением (Δ_e) равновесного значения ядерных координат при электронном возбуждении и его роль возрастает при приближении к области резонанса. Вклады обоих факторов для α_{01} в первом приближении можно представить в форме двух отдельных слагаемых; для α_{02} , α_{03} и других α_{0k} уже в первом приближении получаются также смешанные члены.

При использовании линейной аппроксимации в рамках (3) формула (1) применительно к одному диагональному элементу $\sigma\sigma$ принимает вид

$$\alpha_{0k} = \frac{1}{\hbar} \sum_e M_e^2 \sum_v F(v, v) [A_{v0}^{(e)} + \eta_e B_{v0}^{(e)}] [A_{vk}^{(e)} + \eta_e B_{vk}^{(e)}]; \quad (4)$$

здесь

$$A_{vk}^{(e)} = \int u_{ev} u_{0k} dQ, \quad (5)$$

$$B_{vk}^{(e)} = \int u_{ev} Q u_{0k} dQ \quad (6)$$

и т. д.,

$$F(v, v) = \frac{2v_{ev} - k\omega + i\gamma_{ev}}{v_{ev}^2 - v^2 + i\gamma_{ev}\gamma_{ev} - k\omega(v_{ev} - v + i\gamma_{ev}) - (1/4)\gamma_{ev}^2}. \quad (7)$$

В обычных условиях $k\omega \ll v_{ev}$ и

$$F(v, v) \approx 2v_{ev}/(v_{ev}^2 - v^2 + i\gamma_{ev}\gamma_{ev}). \quad (8)$$

В несколько другом варианте записи ^{42, 43}

$$\alpha_{0k} \approx \frac{2}{\hbar} \sum_e M_e^2 \sum_v \frac{v_{ev}}{v_{ev}^2 - v^2 + i\gamma_{ev}\gamma_{ev}} A_{0v}^{(e)} A_{vk}^{(e)} D_{0v}^{(e)} D_{vk}^{(e)}. \quad (9)$$

Таким же путем получаются выражения для недиагональных элементов $(\rho\sigma)$.

Формулы (4) и (9) дают общее представление о роли разных уровней e электронного возбуждения, о роли колебательной структуры (скрытой или явной) полос поглощения $0 \rightarrow e$ и о вкладе отдельных подуровней v в матричные элементы α_{0k} для разных «колебательных» переходов $0 \rightarrow k$ в КР. Формула (9) делает очевидной связь между УФ спектрами поглощения и интенсивностью линий КР; чем более интенсивна УФ полоса поглощения, чем ближе она расположена к возбуждающей линии и чем шире система компонент ev колебательной структуры этой полосы, тем большее значение может она иметь для интенсивности линии КР I_{0k} . Электронные переходы $0 \rightarrow e$ и соответствующие уровни e , вносящие значительный вклад в α_{0k} , были названы «эффективными» или «актуальными» ⁴⁴ (ср. ³⁶).

Интегралы перекрывания $A_{0v}^{(e)}$ и $A_{vk}^{(e)}$ довольно просто вычисляются, если частота колебаний ядер в основном ($\omega^{(0)}$) и электронно-возбужденном ($\omega^{(e)}$) состояниях приблизительно одинакова ($\omega^{(0)} = \omega^{(e)} = \omega$). Тогда для гармонического осциллятора при $v \geq k$ (опуская индексы e)

$$A_{vk} = (k!/v!)^{1/2} \exp(-d^2) (-2d)^{v-k} L_v^{v-k}(2d^2), \quad (10)$$

где $d = \Delta/2 \sqrt{2Q_n}$, Q_n — нулевая амплитуда колебаний атомов, L — полином Лагерра (ср. формулы в работе ⁴⁵ для переходов с возбуждением фононов в кристаллах). Величина $2\sqrt{2d} = \Delta/Q_n$ для двухатомной молекулы определяет число компонент колебательной структуры полосы поглощения $0 \rightarrow e$ в пределах «полуширины» системы компонент ev (и зависит, естественно, от e). Условия $v < k$ и $\omega^{(0)} \neq \omega^{(e)}$ были рассмотрены в работе ⁴², влияние ангармоничности — в ^{38, 42, 46, 47a}.

Важным обстоятельством является то, что знаки произведений $A_{0v} A_{vk}$ для разных подуровней v не одинаковы, если только $k \neq 0$ ⁴⁰. Это определяет специфику зависимости интенсивности линий разных порядков от частоты возбуждающего света $I_{0k}(v)$. Повторные изменения знаков $A_{0v} A_{vk}$ в последовательности подуровней v определяют особенно малую интенсивность обертонов перерезонансного КР.

Интегралы перекрывания образуют ортонормированную систему и

$$\sum_v A_{0v} A_{vk} = \begin{cases} 1 & \text{при } k=0, \\ 0 & \text{при } k \neq 0. \end{cases} \quad (11)$$

Поэтому пренебрежение различиями в резонансных знаменателях в (9) для разных подуровней v (усреднение их) при $\eta_e = 0$ означает сведение к нулю всех матричных элементов α_{0k} кроме α_{00} (ср. ^{47b}).

Среди подуровней v одного электронного уровня наибольший вклад в α_{00} и в α_{02} вдали от резонанса вносит «франк-кондоновский» подуровень

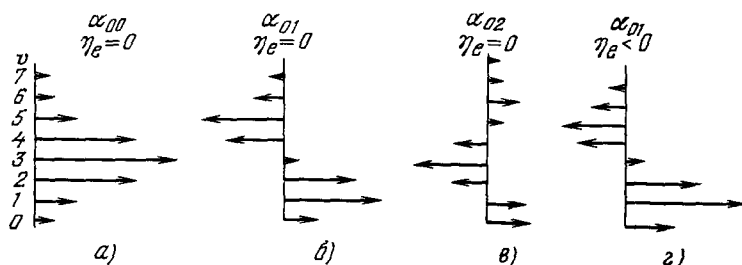


Рис. 2. Распределение вкладов в α_{00} , α_{01} и α_{02} подуровней v при $\eta_e = 0$ (а — e) и в α_{01} при $\eta_e < 0$ (з) вдали от резонанса ⁵³ ($v^* = 3$).

$v^* \approx 2d^2 = \Delta^2/4Q_H^2$; наибольшие вклады в α_{01} вносят некоторые подуровни v_a и v_b , причем $v_a < v^* < v_b$ и $v_a - v_b \approx \left(\frac{\Delta}{Q_H}\right) (\omega^{(e)}/\omega^{(0)})$. Общий характер распределения вкладов при возбуждении вдали и вблизи от резонанса можно оценить по рис. 2 и 3.

Интегралы типа B_{vk} , фигурирующие в (4), при $\omega^{(0)} = \omega^{(e)}$ по ⁴² имеют вид

$$B_{vk} = [(\Delta/2) + (2Q_H^2/\Delta)(k-v)] A_{vk}.$$

Зависимость $\mathcal{M}_e(Q)$ обуславливает некоторые изменения вкладов подуровней ev в α_{0k} (см. пример на рис. 2, з); при этом выражение $\sum_v (A_{0v} + \eta B_{0v})(A_{vk} + \eta B_{vk})$, в отличие от $\sum_v A_{0v}A_{vk}$, уже не равно нулю. При неодинаковых знаках η_e и Δ_e влияние этих параметров на вклад электронного уровня в α_{0k} может в той или иной мере взаимно компенсироваться (вплоть до сведения α_{0k} при некотором значении v к нулю).

Если η играет доминирующую роль, то вклады всех подуровней v электронного уровня e могут иметь одинаковые знаки. Тогда при нерезонансном возбуждении, вне зависимости от наличия или отсутствия колебательной структуры полосы поглощения, можно рассматривать электронный уровень возбуждения как единый уровень e :

$$\begin{aligned} \alpha_{01} &= (4/\hbar) \sum_e [v_e^*/(v_e^{*2} - v^2)] M_e^2 \eta_e Q_H, \\ \alpha_{02} &= (2\sqrt{2}/\hbar) \sum_e [v_e^*/(v_e^{*2} - v^2)] M_e^2 (\eta_e + 2\zeta_e) Q_H^2, \end{aligned} \quad (12)$$

где v_e^* — частота максимума полосы поглощения $0 \rightarrow e$; $v_e^* \approx v_{ev^*}$. Эти формулы соответствуют приближению теории поляризуемости Плачека (пренебрежение наличием колебательной структуры полосы поглощения, когда «электронный переход может быть заменен на центр тяжести» *), что

*) Интерпретация «теории поляризуемости» в ⁴⁸, однако, совсем не соответствует этим условиям.

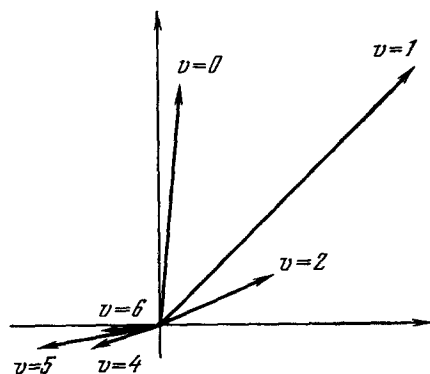


Рис. 3. Распределение вкладов в α_{01} подуровней v при возбуждении вблизи резонанса с v_{e0} (γ_e немного больше ω). Ось ординат соответствует мнимой части вкладов.

допустимо при большом удалении от резонанса). В этом приближении вклады электронного уровня e во все α_{0k} , включая α_{00} (и, возможно, во все I_{0k}), одинаково и сравнительно медленно возрастают при увеличении ν .

Интересное свойство совокупности коэффициентов η отображается по ⁴⁹ соотношением

$$\sum_e \nu_e^* M_e^2 \eta_e = 0,$$

из которого следует, что знаки коэффициентов η_e не одинаковы. Различие в знаках η_e , так же как и различие в знаках вкладов отдельных колебательных подуровней ν в (4) и (9), приводит к более резкой зависимости α_{01} и I_{01} от частоты возбуждающего света ν . Однако электронные уровни обычно немногочисленны и более значительно различаются по энергии, поэтому существенное влияние знаков η_e на $I(\nu)$ менее вероятно ⁴⁹.

Один из путей исследования зависимости $\mathcal{M}_e(Q)$ включает разложение в адиабатическом приближении электронных волновых функций в ряд Тейлора по Q по Герцбергу — Теллеру; в рамках первого приближения теории возмущений по ⁵⁰

$$\mathcal{M}_e(Q) = M_e + (1/\hbar) \sum_{s \neq e} [h_{es} M_s Q / (\nu_e - \nu_s)], \quad (13)$$

где s и e — уровни электронного возбуждения (см. работы ^{37, 46, 51, 52, 179}). В формулу (13) входят недиагональные элементы матрицы h_{es} , которые определяют энергию взаимодействия (при смещении Q на единицу), связанную со смещением состояний e и s , относимых к $Q = 0$:

$$h_{es} = \langle \varphi_e(\xi) | (\partial H_e / \partial Q)_0 | \varphi_s(\xi) \rangle, \quad (14)$$

где H_e — гамильтониан для электронов молекулы (при определенном положении ядер), φ_e и φ_s — собственные функции этого гамильтониана при $Q = 0$. По мнению авторов ⁴⁸, знаменатели в (13) должны рассматриваться как функции Q ; в этой связи они критикуют работы ^{46, 47a}, хотя сами (в другой форме) используют только первое приближение.

Связь h_{es} с величинами η_e следует уже из простого соотношения ⁴⁹

$$\eta_e = (1/\hbar) \sum_{s \neq e} [h_{es} / (\nu_e - \nu_s)] (M_s / M_e).$$

В работе ⁴⁹ (см. также ³⁷) подчеркивается, что в комбинационном рассеянии роль Δ_e , или, иначе говоря, роль совокупности колебательных подуровней ν , находится в связи с диагональными элементами $h_{ee} = K_e \Delta_e = = \hbar (\partial \nu_e / \partial Q)_0$, в то время как значения η_e связаны с недиагональными элементами. Буквой K выше обозначена силовая постоянная химической связи (модель двухатомной молекулы); индекс фиксирует электронное состояние.

В работах ^{37, 46} на основе (13) и (14) получены достаточно общие формулы, которые в виде трех слагаемых:

$$A^* + B^* + C^* = (\alpha_{\rho\sigma})_{01}, \quad (15)$$

отражают роль колебательной структуры полосы поглощения, связанной с Δ (член A^* , содержащий h_{ee}), роль взаимодействия уровней электронного возбуждения между собой (член B^* , содержащий недиагональные элементы h_{es}) и с основным состоянием (член C^* , включающий коэффициенты типа h_{e0}). По существу, эти формулы отличаются от (9) конкретизацией вклада коэффициентов η в членах B^* и C^* . Учет последних соответ-

ствуется приближению теории поляризуемости Плачека (ср. ^{37, 48}); что касается члена A^* , то он эквивалентен выражению (9), если в нем принять все $D = 1$.

Вне резонанса ³⁷

$$B_{\rho\sigma}^* = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{e \neq 0} \sum_{s \neq 0} \frac{1}{\nu_e - \nu_s} \sum_v \left[\left(\frac{M_{\sigma 0e} h_{es} M_{\rho s 0}}{\nu_{ev} - \nu} + \frac{M_{\rho 0e} h_{es} M_{\sigma se}}{\nu_{ev} + \nu} \right) A_{0v} B_{vk} + \right. \\ \left. + \left(\frac{M_{\sigma 0s} h_{se} M_{\rho e 0}}{\nu_{ev} - \nu} + \frac{M_{\rho 0s} h_{se} M_{\sigma e 0}}{\nu_{ev} + \nu} \right) A_{vk} B_{0v} \right], \quad (16)$$

где M_ρ и M_σ снабжены индексами обоих комбинирующихся электронных уровней. Член B^* по ^{37, 52} должен быть особенно существенным, если молекула имеет слабую длинноволновую полосу поглощения $0 \rightarrow e$ и интенсивную коротковолновую полосу $s \rightarrow 0$.

По ³⁷ член C^* менее существен, чем B^* , и соответствует таким уровням s , для которых переходы $0 \rightarrow s$ запрещены, в то время как B^* включает h_{es} комбинирующихся уровней.

Вблизи резонанса учитывается затухание ⁴⁶ и во всех слагаемых (15) сохраняется суммирование по v . Вдали от резонанса суммирование по v опускается и выражение $A^* + B^* + C^*$ становится близким к формулам простой полуклассической теории.

Петиколас с сотрудниками ⁵¹ получил выражение, соответствующее (15) и (16), используя третий порядок теории возмущений и принимая

$$\Psi_I^-(t) = U_I(t, t_0) \Psi_I(t_0),$$

где оператор U_I определяется через гамильтониан взаимодействия для системы «молекула + поле»; последний расчленен на гамильтонианы взаимодействия поля с электронами и электронов с ядрами. Задача решена с незначительными отличиями также в рамках второго порядка теории возмущений с разложением типа (13). Во втором варианте вероятность перехода $0 \rightarrow 1$ для определенным образом ориентированных молекул после некоторых упрощений:

$$W_{01} = \text{const.} \cdot \frac{\nu(\nu - \omega)}{\omega} \left| \sum_{e, s} \left[\frac{M_{\rho 0e} h_{es} M_{\sigma s 0}}{(\nu_e - \nu)(\nu_s - \nu)} + \frac{M_{\sigma 0e} h_{es} M_{\rho s 0}}{(\nu_e - \omega + \nu)(\nu_s - \omega + \nu)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{h_{0e} M_{\rho es} M_{\sigma s 0}}{\nu_e(\nu_s - \nu)} + \frac{h_{0e} M_{\sigma es} M_{\rho s 0}}{\nu_e(\nu_s - \omega + \nu)} + \frac{M_{\rho 0e} M_{\sigma es} h_{s 0}}{\nu_s(\nu_e - \nu)} + \frac{M_{\sigma 0e} M_{\rho es} h_{s 0}}{\nu_s(\nu_e - \omega + \nu)} \right] \right|^2, \quad (17)$$

где $\nu_e = \nu_e^*$ и $\nu_s = \nu_s^*$. Пренебрежение колебательной структурой $\epsilon\nu$ в обоих вариантах отчасти компенсируется включением диагональных элементов ($e = s$), которое позволило (по крайней мере вдали от резонанса) в единообразной форме отобразить слагаемые типа A^* , B^* , C^* . В первом варианте, в отличие от (17), в резонансных знаменателях вместо ν_e фигурирует $\nu_e + \omega$; в связи с этим диагональный элемент ($e = s$) дает для одного уровня e две точки резонанса; в работах ^{53, 54} такие точки интерпретируются как резонанс «с падающим» и «с рассеянным» фотоном. Достаточно, однако, заметить, что в условиях преобладания диагонального элемента пренебрежение колебательной структурой вблизи резонанса допустимо только при $\gamma_e \gg \omega$, когда кривая $I(\nu)$ имеет один максимум; при $\gamma_e < \omega$ должен наблюдаться целый ряд максимумов, как это показано ниже на рис. 6.

Формулы типа (17) генетически связаны с формулой Лаудона ⁵⁵ для кристаллов. Последняя учитывает электрон-фононное взаимодействие в форме потенциала деформации, которому соответствуют матричные элементы h_{ee} и h_{es} .

В работе ^{47a} в отличие от ранее отмеченных работ принимаются во внимание различия в системах нормальных координат в основном и возбужденном состояниях e ; используется разложение электронных волновых функций в ряд по нормальным координатам $Q^{(0)}$ и $Q^{(e)}$ основного и возбужденного состояний с включением тех координат, которые преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению. Тогда

$$M_{00e} = \int \varphi_0(\xi, Q^{(0)}=0) \hat{M}_\sigma(\xi) \varphi_e(\xi, Q^{(e)}=0) d\xi.$$

однако достаточных обоснований этой формы не приводится.

Представление $(\alpha_{\rho\sigma})_{0k}$ в виде трех слагаемых $A^* + B^* + C^*$ облегчает анализ общих формул, однако в более высоком приближении оно становится мало реальным.

В цитированных работах, использовавших разложение (13), не была оценена приемлемость ограничения линейными членами; между тем в ряде случаев, в особенности для антисимметричных колебаний, можно ожидать нетривиальных соотношений, в частности — при малых h_{es} , в связи с инверсией вкладов взаимодействующих электронных уровней при колебании Q_{as} . Линейные члены заведомо недостаточны для определения интенсивности обертонов и даже для переходов $1 \rightarrow 2$.

Конингстейн ⁵⁶ продолжил разложение и получил запись выражения для обертонов и составных тонов для условий большого удаления от резонанса. Формула типа (17) для любых переходов $0 \rightarrow k$ при резонансном возбуждении получена в работе ¹⁷; вместо суммы по e, s здесь фигурирует один член

$$M_{00e} h_{ee}^k M_{\rho e 0} \left[\prod_{m=0}^k (v_e + m\omega - v + (1/2) i\gamma_e) \right]^{-1}.$$

Введение затухания, однако, не устраняет отмеченных выше несоответствий. Авторы ¹⁷, подобно ⁵⁷, предусматривают *последовательное* возникновение k квантов $\hbar\omega$ в промежуточном электронно-возбужденном состоянии молекулы (ср. стр. 295).

Использование формул типа (16), (17) или (4) требует знания электронных волновых функций. Если они известны, то можно избрать далее любой вариант. Можно заметить, что для вычисления вклада электронного уровня e в $(\alpha_{\rho\sigma})_{01}$ на основе формул типа (4) практически достаточно знания волновой функции φ_e , а также φ_0 , при двух значениях Q ; использование формул (14), (16) и т. п. требует знания волновых функций *целой совокупности* уровней и набора h_{es} (т. е. не меньшего количества информации).

Суммирование по v в (4), (9) и (16) представляет известные трудности, так как приходится учитывать вклады довольно большого числа подуровней. Это побуждало к поискам более удобных способов расчета — с замкнутой суммой по v более простыми выражениями или, по крайней мере, другими рядами, которые имеют те или иные преимущества. Предложенные варианты предусматривают определенные ограничения условий и в большинстве случаев непригодны при резонансном возбуждении.

Один из возможных приемов заключается в замене целой группы подуровней, рядом расположенных и вносящих при этом в α_{0k} вклады одинакового знака, некоторым «центром тяжести». Для линии КР основного тона ($0 \rightarrow 1$) таких групп обычно бывает две; таким образом, вместо бесконечного ряда мы получаем два слагаемых противоположных знаков; их можно рассматривать как величины, пропорциональные значениям поляризуемости молекулы при двух экстремальных положениях колеб-

лющихся атомов⁵⁸. Этот прием имеет ограниченные возможности и не применим при возбуждении вблизи резонанса при не очень большом затухании (γ_e), а также при малых Δ_e .

Другой способ заключается в разложении тензора α_{0k} (или его части, связанной с Δ , $\alpha_{0k}^{(1)}$) в ряд по степеням $(v_{ev} - v_{e0})$ ^{46, 47a, 52, 59} или $(v_{ev} - v_{ev*})$ ^{21, 33, 37}. Дело сводится к разложению в ряд частотного множителя каждого подуровня v и последующему суммированию (в первую очередь по v); тогда по⁴⁶ при учете одного электронного уровня

$$\alpha_{0k}^{(1)} = \text{const} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left[\frac{1}{(v_{e0} - v)^{n+1}} + \frac{1}{(v_{e0} + v)^{n+1}} \right] \sum_v (v_{ev} - v_{e0})^n A_{0v} A_{vk}. \quad (18)$$

В работе⁴⁶ разложение для линий КР $0 \rightarrow 1$ ограничивается членом с $n = 1$ (что приблизительно соответствует использованию первого способа), для линий КР $0 \rightarrow 2$ — членом с $n = 2$.

В некоторых простейших случаях суммы по v в (18) находятся довольно легко. Так, для гармонического осциллятора при учете одного уровня возбуждения e и при $\omega^{(0)} = \omega^{(e)}$ для линий КР $0 \rightarrow 1$ и $0 \rightarrow 2$ по⁴⁶

$$\sum_v (v_{ev} - v_{e0}) A_{0v} A_{v1} = \omega \Delta / 2Q_H = \sqrt{2} d\omega,$$

$$\sum_v (v_{ev} - v_{e0})^2 A_{0v} A_{v2} = \omega^2 \Delta^2 / 2 \sqrt{2} Q_H^2 = 2 \sqrt{2} \omega^2 d^2.$$

Аналогичная сумма для линии $1 \rightarrow 2$ отличается от суммы для линии $0 \rightarrow 1$ дополнительным множителем $\sqrt{2}$ ⁵². Таким путем в работе⁴⁶ в конечном счете получаются выражения, которые по предположению автора подобны формулам простейшего варианта полуклассической теории. Аналогичные выражения получены в работе^{47a} (формула (21a)). Условия $\omega^{(e)} \neq \omega^{(0)}$ рассмотрены в⁶⁰.

По^{47a} ряд (18) сходится, если $v^* \omega^{(e)} / (v_{e0} - v) < 0,5$. По⁴⁶ он сходится только при наличии ангармоничности колебаний атомов в электронно-возбужденном состоянии (при прогрессивном сближении подуровней по мере увеличения v). Поэтому в⁴⁶ сделано заключение, что сходимость степенного ряда

$$\alpha(Q) = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q + (1/2) (\partial^2\alpha/\partial Q^2)_0 Q^2 + \dots, \quad (19)$$

используемого в классической теории, также определяется ангармоничностью в возбужденном состоянии. На самом деле ряд (19) сходится гораздо быстрее, чем (18); это связано с тем, что разложение $\alpha(Q)$ производится при $Q = 0$, а этому значению соответствует v_{ev*} , а не v_{e0} .

Если разложение типа (18) произвести около значения v_{ev*} , то получается быстро сходящийся ряд, который более полно соответствует полуклассической теории. Тогда для определения α_{01} вдали от резонанса достаточно одного члена с $n = 1$ (или, самое большее, двух членов с $n = 1$ и $n = 3$); для достижения такой же точности при разложении около v_{e0} вместо одного члена потребовался бы учет по крайней мере четырех.

Разложение в ряд около v_{ev*} использовалось в более ранних работах (см.³³), но сходимость не рассматривалась. Согласно^{33, 61}

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{0k} = \sum_{n, q, s, e} \left\{ \frac{(-1)^n (M_{\sigma e})_q (M_{\rho e})_s}{\hbar^{n+1} (v_{ev*} - v)^{n+1}} [Q^q (H_e + E_0 - \hbar v_{ev*})^n Q^s]_{0k} + G_{nqse} \right\}. \quad (20)$$

При этом $(M_{\sigma e})_q$ и $(M_{\rho e})_s$ — q -е и s -е коэффициенты разложения типа (3) по степеням Q функций $\mathcal{M}_{\sigma e}(Q)$ и $\mathcal{M}_{\rho e}(Q)$, H_e — оператор

энергии движения ядер в электронном состоянии e ; G_{nqse} соответствует второму слагаемому в квадратных скобках в (1).

Ограничение суммы по n , s и q в (20) тремя членами ($n = q = 0$, $s = 1$; $n = s = 0$, $q = 1$; $s = q = 0$, $n = 1$) приводит (20) к выражению, эквивалентному простейшей формуле полуклассической теории, в которой ограничиваются первыми производными $\mathcal{M}_e$ и v_e (см. гл. 5). Учету последующих членов ряда (20) отвечает учет высших производных $\mathcal{M}_e$ и v_e .

Выражение, аналогичное (20), построенное на основе матричных элементов импульса S_e (см. выше, стр. 298, и ³³), также находится в определенной связи с формулой полуклассической теории, содержащей $\mathcal{M}_e$, но эта связь более сложна. Последнее обусловлено тем, что в совокупностях S_e и $\mathcal{M}_e$ нет простой пропорциональности между членами, в элементах разложения $S_e(Q)$ и $\mathcal{M}_e(Q)$ нет простого почленного соответствия, а распределение вкладов электронных уровней в $\alpha_{\rho\sigma}$ в обоих вариантах совершенно различно.

Другой путь исключения суммирования по v использован в работе ⁴⁹. Для случая гармонических колебаний ядер и $\omega^{(0)} = \omega^{(e)}$ при учете зависимости $\mathcal{M}_e(Q)$ для одного уровня e

$$\alpha_{00} = \frac{1}{\hbar\omega} \mathbf{M}_e^2 \sum_{n=1,2} \left(\frac{1}{Z_n} + \eta_e \frac{\sqrt{2} Q_n}{d} \right) {}_1F_1(1, Z_n + 1; -2d^2),$$

$$\alpha_{01} = \frac{1}{\hbar\omega} \mathbf{M}_e^2 \sum_{n=1,2} \frac{\sqrt{2} d + 2\eta_e Q_n (Z_n + 1/2)}{Z_n^2 + Z_n} {}_1F_1(2, Z_n + 2; -2d^2) \text{ и т. д.};$$

здесь

$$Z_1 = \omega^{-1} [v_{e0} - v + (1/2) i\gamma_e], \quad Z_2 = \omega^{-1} (v_{e0} + v),$$

${}_1F_1$ — вырожденная гипергеометрическая функция. Следует заметить, что в результате подобных преобразований один бесконечный ряд заменяется другими, не менее сложными; сходимость их к тому же мало изучена.

Танг и Албрехт ^{37, 62} рассматривали пути исключения суммирования по e и предложили разложение резонансных знаменателей (1) для каждого электронного уровня e (без учета подуровней v) в степенной ряд около некоторого среднего значения энергии электронного возбуждения, $E_{\text{ср}}$, подобно тому как это сделано в работе ³³ для отдельных подуровней v . Авторы полагают, что удачный выбор $E_{\text{ср}}$ даст возможность выделить в полученном ряду небольшое число доминирующих членов. В этом варианте для построения матричных элементов поляризуемости используются электронные волновые функции только основного состояния (Φ_0). Однако сходимость ряда ограничена весьма жесткими условиями, в том числе условием очень большого удаления от резонанса (большого, чем требуется для сходимости рядов, получаемых для частотных множителей отдельных колебательных подуровней ev). Весь ряд можно преобразовать в адиабатическом приближении к форме, которая в общем соответствует матричному элементу $\langle u_{00} | \alpha_{\rho\sigma}(Q) | u_{0k} \rangle$. При ограничении ряда первыми двумя членами можно перейти к производной поляризуемости, приведенной к значению $v = 0$:

$$(\partial \alpha_{\rho\sigma} / \partial Q)_0 \approx 2 (\alpha_{\rho\sigma})_0 [(\partial / \partial Q) (\Phi_0 | \hat{M}_\rho \hat{M}_\sigma | \Phi_0)]_0 [(\Phi_0 | \hat{M}_\rho \hat{M}_\sigma | \Phi_0)]_0^{-1}.$$

При $v > 0$ даже вдали от резонанса возможности ограничения ряда двумя членами уменьшаются.

Очевидно, что привлечение волновых функций только основного состояния не может быть достаточным для описания совокупности опы-

ных данных об интенсивности. Другие пути упрощения формулы (1) также в той или иной мере приводят к потере информации.

Для облегчения характеристики тензора поляризуемости использовалось расчленение его на изотропную, анизотропную и антисимметричную части (например, в работах ^{47а, 62}), выделение части, которую можно описать в адиабатическом приближении, и остальной (не конкретизируемой авторами) части ¹³, разделение на вклады σ - и π -электронов ^{50, 63}. Для многоатомных молекул нередко используется условное разделение тензора поляризуемости на вклады отдельных химических связей. Это имеет физическое обоснование при очень слабой связи между электронными оболочками отдельных фрагментов молекулы (ср. ⁶⁴); противоположный случай (сильная связь) трактовался на основе модели свободного электрона в потенциальном ящике.

Сущинский ⁷ выделяет из матричного элемента поляризуемости часть, удовлетворяющую условию «теории поляризуемости» Плачэка (остальная часть далее обозначена через $\bar{R}$). Диагональный элемент представляется в следующей форме:

$$\begin{aligned} (\alpha_{\sigma\sigma})_{0k} &= \frac{1}{\hbar} \int u_{0k}^* \left[\sum_e \frac{\mathcal{M}_{\sigma e}^2(Q)}{\bar{\nu}_e - \nu + (1/2) i \bar{\gamma}_e} + \frac{\mathcal{M}_{\sigma e}^2(Q)}{\bar{\nu}_e - k\omega + \nu + (1/2) i \bar{\gamma}_e} \right] u_{00} dQ + \bar{R} = \\ &= \int u_{0k}^* \alpha_{\sigma\sigma}(Q) u_{00} dQ + \bar{R}, \end{aligned}$$

где $\bar{\nu}_e$ и $\bar{\gamma}_e$ — величины, усредненные в пределах совокупности подуровней ν одного электронного уровня. $\bar{R}$ отражает влияние имеющих различия в ν_{ev} и γ_{ev} , которые не учитываются в основной части выражения; при большом удалении от резонанса $\bar{R} \approx 0$.

В общем случае $\bar{R}$ не конкретизировано, но при остром резонансе с участием одного подуровня $ev = er$ по ⁷:

$$\bar{R} = \frac{1}{\hbar} \frac{\int u_{er} \mathcal{M}_{\sigma e}(Q) u_{0k}^* dQ \int u_{er}^* \mathcal{M}_{\sigma e}(Q) u_{00} dQ}{\nu_{er} - \nu - (1/2) i \gamma_{er}}.$$

При этом вклад остальных подуровней ev считается удовлетворяющим условиям теории поляризуемости и учитывается функцией $\alpha_{\sigma\sigma}(Q)$. Однако, принимая во внимание возможное различие в знаках резонансных знаменателей для разных ev , можно сказать, что значение $\bar{\nu}_e$, при котором формула теории поляризуемости будет давать приемлемые решения, будет сильно зависеть от частоты падающего света ν и может выходить далеко за пределы реальной полосы поглощения.

Конкретные расчеты α_{01} и $\alpha(Q)$ для некоторых простейших молекул вдали от резонанса проводились неоднократно; некоторые сопоставления имеются в работах ^{37, 62}. Полуэмпирические расчеты для сложных молекул проводились в основном на базе классической теории (гл. 5).

Учет вращательных подуровней начального (J_0), промежуточного (J_v) и конечного (J_R) состояний (в том числе — в условиях $\Omega > \gamma_e$, где Ω — вращательная частота) позволяет оценить интенсивность компонент вращательной структуры линий КР. Морозов ⁶⁵ отмечает, что вклад в α_{0k} подуровня ev двухатомной молекулы складывается из вкладов (одинакового знака) двух или трех вращательных подуровней evJ_v . По ⁶⁵ теорема Плачэка о независимости полной интенсивности линии КР от J_0 не может быть распространена на область резонанса. Формула Крамерса — Гейзенберга — Вайскопфа при резонансе применима для O - и S -ветвей, поскольку

ку здесь участвует один промежуточный подуровень J_v , но для Q -ветви возможны ограничения, если существенны недиагональные элементы матрицы затухания ⁶⁶. В обычных условиях интенсивность света рассеянного в перпендикулярном направлении, при освещении образца монохроматическим естественным светом с частотой ν , для Q -, O - или S -ветви определяется формулой

$$I = \text{const} \cdot \exp \left(-\frac{BJ_0(J_0+1)}{kT} \right) \sum_{m_0, m_K} [3 |(\alpha_{\rho\sigma})_{0J_0m_0}^{hJ_Km_K}|^2 + |(\alpha_{\sigma\sigma})_{0J_0m_0}^{hJ_Km_K}|^2];$$

здесь B — вращательная постоянная (в см^{-1}); индексы 0 , J_0 , m_0 определяют начальные колебательное, вращательное, магнитное квантовые числа, k , J_K , m_K — то же для конечного состояния. Формула описывает рассеяние свободно ориентирующимися в пространстве двухатомными молекулами. Детализация матричных элементов поляризуемости для области резонанса приводится в оригинале ⁶⁶.

Степень деполяризации как функция J_0 рассматривается в работах ^{65, 67}. Согласно полуклассической теории в условиях $\Gamma < \gamma_{ev} < \Omega$ возможна «вращательная деполяризация» за счет элементов послесвечения в каждом цикле вращения молекулы (неустановившийся режим колебаний электронного осциллятора) ²⁴. Квантовая и полуклассическая теории в общем согласуются в сопоставлениях правил отбора для ΔJ вне и в области резонанса ^{24, 65}.

Рассматривая рассеяние света изолированными молекулами, мы ограничивались случаями, в которых начальное (0) и конечное (f) электронные состояния молекулы совпадали ($f = 0$). В противном случае преобразования (1) к (4), (9), (16) и т. п. не могут быть осуществлены; аналогичные пути и разложение типа (13), но без учета подуровней ν , приводят тогда по ⁶⁸ к выражению, которое без некоторых деталей имеет вид

$$h(\alpha_{\rho\sigma})_{00 \rightarrow fk} = \langle u_{ik} | u_{00} \rangle \sum_e \frac{M_{\rho 0e} M_{\sigma e0}}{\bar{\nu}_e - \nu} + \langle u_{fk} | Q | u_{00} \rangle \sum_e \frac{M_{\rho es} (M_{\sigma es} h_{s0} + M_{\sigma s0} h_{se})}{\bar{\nu}_e - \nu};$$

здесь $\bar{\nu}_e$ — средняя частота электронного перехода $0 \rightarrow e$; второе слагаемое определяет интенсивность рассеяния при $f \neq 0$, $k \neq 0$; однако основная часть «электронного комбинационного рассеяния», соответствующего $f \neq 0$, не сопровождается изменением колебательного квантового числа ($k = 0$) и описывается первым членом. Опыт показывает, что электронное комбинационное рассеяние значительно менее интенсивно, чем обычное КР ($f = 0$, $k = 1$) и сечение рассеяния на 1—2 порядка ниже. Отмечены случаи, в которых уже вдали от резонанса тензор рассеяния $(\alpha_{\rho\sigma})_{00 \rightarrow fk}$ антисимметричен ⁶⁸.

Интересные данные о влиянии магнитного поля, приводящего к расщеплению уровней 0 и f и линий электронного КР («зеeman — раман-эффект»), получены в работе ⁶⁹.

Двухфотонный процесс КР связывает электронные состояния 0 и f одинаковой четности; этого нельзя сказать о трехфотонном процессе и о рассеянии дипольно-квадрупольного типа (см. ⁷⁰).

В том случае, если интенсивность падающего света очень велика, в спектре рассеянного света могут появиться линии $2\nu \pm n\omega$ (гипер-раман-эффект — ГРЭ). В обычных условиях их интенсивность чрезвычайно мала (но пропорциональна квадрату интенсивности падающего света). Она может быть описана с помощью тензора гиперполяризуемости (3-го ранга). В области применимости теории Плачека гиперполяризуемость молекулы β рассматривается как функция ядерной координаты Q ; тогда матричный элемент β_{0k} , определяющий интенсивность линии излучения

$2\nu - k\omega$ (переход $00 \rightarrow 0k$):

$$\beta_{0k} = \langle u_{00} | \beta(Q) | u_{0k} \rangle.$$

При этом $\beta(Q)$ выражена через матричные элементы моментов электронных переходов, построенные из электронных волновых функций φ ^{71, 72}.

Более общее выражение для компонент тензора гиперполяризуемости может быть получено в рамках теории возмущений, когда волновая функция возмущенной системы

$$\Psi_n^{\text{возм}} = \Psi_n + \sum_e (a_{en}^{(1)} + a_{en}^{(2)}) \Psi_e,$$

причем $a_{en}^{(1)}$ отражает лишь линейную зависимость от амплитуды падающей световой волны, а $a_{en}^{(2)}$ — квадратичную. В конечном счете по⁷¹ (без индексов $\rho\sigma$, с радиационными константами затухания γ)

$$\beta_{0k} = \frac{2}{\hbar^2} \sum_{e, s} \left[\frac{\tilde{M}_{0s} \tilde{M}_{se} \tilde{M}_{ek}}{(\nu_{0s} - \nu - i\gamma_{0s})(\nu_{0e} + \nu - i\gamma_{0e})} + \right. \\ \left. + \frac{\tilde{M}_{0s} \tilde{M}_{se} \tilde{M}_{ek}}{(\nu_{0s} + 2\nu - i\gamma_{0s})(\nu_{ek} + \nu - i\gamma_{ek})} + \frac{\tilde{M}_{0e} \tilde{M}_{es} \tilde{M}_{sk}}{(\nu_{0s} - 2\nu - i\gamma_{0s})(\nu_{0e} - \nu - i\gamma_{0e})} \right].$$

В этой формуле $\tilde{M}$, γ и ν снабжены двумя индексами комбинирующихся уровней. В отличие от формулы (1) для α_{0k} здесь суммирование по уровням электронного возбуждения (e, s) двукратно; существенные вклады в β_{0k} вносят только те уровни e и s , которые связаны друг с другом и с начальным и конечным состояниями отличными от нуля моментами перехода.

Дальнейшие преобразования β_{0k} с учетом подуровней ev в приближении Борна — Оппенгеймера осуществляются такими же путями, как и преобразования α_{0k} (см. ⁷¹). В работе ⁵¹ β_{0k} определено на основе разложения типа (13); получена формула, сходная по структуре с (17).

Правила отбора для изменения колебательного квантового числа в ГРЭ вне резонанса такие же, как в обычном КР, и $I_{2\nu-2\omega} \ll I_{2\nu-\omega} \ll I_{2\nu} \ll I_\nu$. Однако правила отбора, связанные с симметрией, существенно различны^{71, 72}, и в ГРЭ не исключается возможность регистрации частот ω_p , не наблюдаемых ни в КР, ни в ИК спектрах.

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ

Последовательное применение методов квантовой механики к рассмотрению преобразования света молекулами включает квантование поля излучения. При рассмотрении нестационарных процессов поглощения и испускания фотона молекулой обычно исходят из системы уравнений, определяющих изменение во времени амплитуд вероятностей b_n состояния ψ_n (m и n — квантовые числа системы):

$$i\hbar \dot{b}_n(t) = \sum_m b_m(t) V_{nm} e^{i\nu_{nm}t}, \quad (21)$$

где V — оператор энергии взаимодействия поля излучения с молекулой. Решение системы уравнений методом теории возмущений (без учета затухания) при начальных условиях $b_0(0) = 1$ и $b_m(0) = 0$ (при всех $m \neq 0$) позволяет определить в общей форме вероятности поглощения и испускания света молекулой (но не радиационную ширину).

Решение системы уравнений (21) с упомянутыми начальными условиями, справедливое и при $t > \tau_e$, было в свое время дано Вайскопфом. Более строго оно получено Гайтлером и Ма путем представления нестационарного

ционарного решения уравнения Шрёдингера через суперпозицию стационарных решений. Таким образом, рассмотрено преобразование света молекулой с двумя уровнями энергии в замкнутой системе при $t = \infty$ (последнее условие определяет возможность характеристики контура линий, но не интенсивности). В работе ⁷³ решение распространено на модель молекулы с тремя уровнями энергии, а в ⁷ — на систему с любым числом уровней. В различных вариантах задача рассматривалась также в ^{15, 16, 74, 75} и в уже цитированных в гл. 3 работах ^{33, 47a}.

Апанасевич ⁷⁶ рассматривал стационарный режим преобразования света в незамкнутой системе, которая имеет менее искусственный характер (хотя пока не вполне разработана); предполагалось, что состояние поля излучения и вероятности нахождения молекулы в том или ином состоянии не зависят от времени, а число преобразованных молекулой фотонов пропорционально времени. Постоянство поля падающего света обеспечивается за счет постороннего источника света. Поведение подобной «незамкнутой» системы описывается системой уравнений, несколько отличающихся от (21); амплитуды вероятности для состояния падающего света и молекулы в основном состоянии считаются постоянными. Основные результаты ⁷⁶ согласуются с формулой Вайскопфа.

Решение, данное Вайскопфом, соответствует условиям, когда разные уровни возбуждения молекулы не связаны между собой через поле излучения ²⁹. При наличии подобной связи между состояниями квантовой системы, распадающимися с разными скоростями (или связи между различными затухающими колебаниями классической системы), разделение общего процесса на независимые процессы распада отдельных уровней (или колебаний) становится невозможным. Диагонализация гамильтониана молекулы (или выделение нормальных колебаний) приводит тогда к появлению недиагональных элементов матрицы затухания. Распад системы при этом отличается от экспоненциального, и соответствующие спектральные линии имеют аномальную форму, что может сказываться и на зависимости интенсивности линии вторичного излучения $I(\nu)$ от частоты возбуждающего света в области резонанса (см. ⁷⁷⁻⁷⁹, а также гл. 7).

Введение недиагональных элементов γ расширяет возможности рассмотрения преобразования света в системах, в которых уровни энергии связаны под действием внутренних сил (антипересечение уровней; связанные колебания атомов) или внешнего поля ⁸⁰. Не менее интересно описание биений интенсивности вторичного излучения ⁸¹, появления разрыва полосы поглощения (линии прозрачности) из-за смешивания состояний при вибронной, кориолисовой или спин-орбитальной связи.

Метод Гайтлера и Ма с учетом недиагональных элементов γ в тех случаях, когда механизм взаимодействия уровней возбуждения известен, приводит к тем же результатам, что и метод конфигурационного смешивания Фано ⁷⁷ и некоторые другие пути.

Решение системы (21) выражается через матричные элементы $\mathcal{V}$, которые определяют вероятность перехода системы «молекула + поле излучения» из одного состояния в другое. Исходя из системы уравнений, определяющих $\mathcal{V}$, можно найти $b_n(t)$ для любого времени t . Наиболее интересны решения для t , соответствующих $\hbar/(E_n - E_0) \ll t \ll \tau_0$, где τ_0 — время жизни начального состояния системы. При этом вероятность перехода $0 \rightarrow n$ в единицу времени равна

$$(d/dt) |b_n(t)|^2 = (2\pi/\hbar) |\mathcal{V}_n|^2 \delta(\tilde{E}_n - \tilde{E}_0), \quad (22)$$

при этом $\tilde{E}$ — энергия всей системы, а E — энергия молекулы.

Формулы типа (22) приводят к решениям, которые можно рассматривать как обобщение выражений, полученных на основе формулы Кра-

мерса — Гейзенберга — Вайскопфа (1), на случай учета недиагональных элементов матрицы затухания, существенных в области резонанса. При малости последних (и во всяком случае — вне резонанса) вместо полной системы уравнений для $\mathcal{V}$ достаточна совокупность независимых уравнений для отдельных промежуточных уровней e , соответствующая формуле (4). В этом случае, например, $\mathcal{V}_{0 \rightarrow 1}$ отражает поглощение виртуальных фотонов, появляющихся в результате переходов $1 \rightarrow 0$, в то время как в полной системе $\mathcal{V}_{0 \rightarrow 1}$ отражает поглощение фотонов, появляющихся при переходах $1 \rightarrow 0$ и $2 \rightarrow 0$ ²⁹.

Описание преобразования света по методу Гайтлера и Ма при $\tau_e \ll \ll t \ll \tau_0$ эквивалентно описанию процессов в незамкнутой системе по ⁷⁶. Решение задачи при $\tau_e \ll t \ll \tau_0$ и при $t = \infty$ приводит к одинаковым результатам в отношении контуров с точностью до γ_0 . Между решениями обоих вариантов существуют простые связи. Так, вероятность появления за единицу времени вторичного фотона σ при $t \ll \tau_0$ определяется вероятностью поглощения за это время фотона падающего света λ , умноженной на вероятность того, что при заведомо происшедшем преобразовании одного фотона сорта λ (т. е. при $t = \infty$) появившийся фотон вторичного излучения окажется фотоном сорта σ .

Полные выражения для интенсивности линий смещенного и несмещенного рассеяния для модели молекулы с одним промежуточным уровнем e даны в работах ^{29, 76}. При учете двух промежуточных уровней ($e = 1$ и 2) и их взаимодействия по ²⁹

$$|(\alpha_{\rho\sigma})_{0k}|^2 = F |(\tilde{M}_{\rho})_{2k}|^2 [(ab + 1)x - 1]^2, \quad (23)$$

где

$$F^{-1} = \frac{\hbar^2}{16} (v_2 - v_1)^2 \left\{ \left[4x^2 - 4x - \frac{\gamma_{2 \rightarrow 0} - \gamma_{2 \rightarrow k}}{(v_2 - v_1)^2} (a - b)^2 \right]^2 + \right. \\ \left. + [(x - 1)(\gamma_{2 \rightarrow 0} + \gamma_{2 \rightarrow k}) + x(\gamma_{1 \rightarrow 0} + \gamma_{1 \rightarrow k})]^2 \right\}, \\ x = (v_2 - v)/(v_2 - v_1), \quad a = (\tilde{M}_{\sigma})_{02}/(\tilde{M}_{\sigma})_{01}, \quad b = (\tilde{M}_{\rho})_{1k}/(\tilde{M}_{\rho})_{2k};$$

$\gamma_{e \rightarrow 0}$ и $\gamma_{e \rightarrow k}$ соответствуют полуширине линий спонтанных переходов $e \rightarrow 0$ и $e \rightarrow k$, v_e и ω — частоты переходов $e \rightarrow 0$ и $k \rightarrow 0$.

Формула (23) вблизи резонанса дает тем большее отличие от формулы Крамерса — Гейзенберга — Вайскопфа, чем ближе v к точке резонанса, чем больше перекрываются промежуточные уровни и чем больше величина $a\gamma_{2 \rightarrow k} + b\gamma_{2 \rightarrow 0}$.

В связи с вышесказанным можно обратить внимание на то, что большинство экспериментальных данных о зависимости $I(v)$ относится к системам со сплошными полосами поглощения, $0 \rightarrow e$, в которых компоненты колебательных и вращательных подуровней в большой степени перекрываются; при этом в области резонанса могут не соблюдаться условия, при которых возможно использование формулы Крамерса — Гейзенберга — Вайскопфа и всех вариантов, которые к ней сводятся или содержат еще дополнительные допущения или упрощения.

В работе ⁶⁶ описанная выше схема распространена на системы, в которых возможны безызлучательные переходы, в частности — переходы типа преддиссоциации из электронно-возбужденного состояния e в другое состояние (j), характеризующееся большой шириной уровня энергии (в условиях перекрывания двух подуровней e с уровнем j). В решениях вместо констант радиационного затухания фигурируют результирующие константы, которые отражают вероятность безызлучательных переходов.

Сущинский ⁷ рассмотрел рассеяние света молекулой с любым числом промежуточных уровней, привлекая представление о квазистациона-

нарных уровнях энергии и основываясь на теории возмущений для переходов между вырожденными состояниями системы «молекула + поле излучения». Затухание учитывалось введением в гамильтониан дополнительного неэрмитова «оператора затухания» (без недиагональных элементов). Зависимость оператора возмущения от времени практически не рассматривалась.

По ⁷ амплитуда вероятности нахождения системы в состоянии k

$$b_k(t) = b_k^{\text{пр}}(t) + b_k^{\text{КР}}(t) + b_k^{\text{РФ}}(t); \quad (24)$$

$b_k^{\text{пр}}(t)$ определяется прямыми переходами $0 \rightarrow k$, $b_k^{\text{КР}}(t)$ — переходами через промежуточные состояния e при рассеянии, $b_k^{\text{РФ}}(t)$ — та же при резонансной флуоресценции. Квадраты модулей каждой из трех функций в правой части (24) рассматриваются как вероятности переходов $0 \rightarrow k$ за время t по соответствующему пути (что возможно при $\tau_e \ll t \ll \tau_k$); ср. формулу (22). $|b_k(t)|^2$ содержит также смешанные члены, в том числе $b_k^{\text{КР}}(t) b_k^{\text{РФ}}(t)$, который по ⁷ должен описывать одновременное возбуждение КР и резонансной флуоресценции. Поскольку, однако, функции $|b_k(t)|^2$ связаны с преобразованием *одного* фотона, смешанный член можно интерпретировать скорее как коррекцию к описанию вторичного излучения в виде совокупности типичного «КР» и «резонансной флуоресценции».

Общая формула для вероятности перехода ⁷ отражает корреляции в распределении фотонов падающего и рассеянного излучения по частотам, углам и поляризации. Зависимость от времени вероятности преобразования фотона λ в фотон рассеянного света σ' в интервале частот $d\nu_{\sigma'}$ в замкнутой системе выражена множителем $F_k(t)$. При $\gamma_e > \gamma_k \gg \Gamma > \gamma_0$

$$F_k(t) = \frac{1 + \exp(-\gamma_k t) - 2 \exp[-(1/2)\gamma_k t - (1/2)\Gamma t] \cos at}{a^2 + (1/4)\gamma_k^2},$$

где a характеризует точку контура стоксовой линии КР (в максимуме $a = 0$). $F_k(t)$ содержит затухающие со временем и осциллирующий члены. Для расчета реальной интенсивности рассматриваются условия $\tau_k, \tau_e \ll t \ll \tau_0$ (что неадекватно упомянутым выше условиям для $b_k(t)$!); тогда $e^{-\gamma_k t} \approx 0$ и $F_k(t)$ уже не зависит от t (ср. интерпретацию в работе ⁸²) и при $\gamma_k \geq \Gamma$ сводится к свертке контуров возбуждающей линии и «истинного» контура линии КР (зависящего в конечном счете от $\gamma_k + \gamma_0$).

Вероятность перехода $0 \rightarrow e \rightarrow k$ через промежуточный резонансный уровень e при резонансной флуоресценции, $W^{\text{РФ}}$, рассматривается в книге ⁷ при допущении любых $\gamma_e (\geq \Gamma)$ (ср. ²²). В условиях близости ν к ν_e^* при $\gamma_e \gg \gamma_k$ за промежуток времени от 0 до t ($t \ll \tau_k$) в интервале частот $d\nu_{\sigma'}$

$$W^{\text{РФ}} = \text{const} \cdot |\tilde{M}_{0e}|^2 |\tilde{M}_{ek}|^2 S \frac{\exp(-\gamma_k t) + \exp(-\gamma_e t) - 2 \exp(-\gamma_e t/2) \cos zt}{z^2 + (1/4)\gamma_e^2},$$

где S — свертка контуров возбуждающей линии и линии поглощения $0 \rightarrow e$ (она максимальна, если $\nu = \nu_e^*$); величина z характеризует точку контура полосы флуоресценции (в максимуме $z = 0$).

В большинстве работ не принимались во внимание фазовые корреляции компонент поля. Учет их имеет большое значение, например, при изучении биений интенсивности спонтанного излучения (при переходе из суперпозиционного возбужденного состояния) и вторичного излучения (при воздействии поля с определенными фазовыми корреляциями). Изложение в рамках квантовой электродинамики дано, в частности, в работе ⁸¹. В простейшем случае фотоны вторичного излучения описываются суперпозиционными волновыми функциями с той же разностью

начальных фаз, что и фотоны возбуждающего света; отмечается соответствие с описанием явления в классической теории ⁸¹.

В целом можно отметить, что рассмотрение вторичного излучения на основе квантовой электродинамики более последовательно; оно расширяет возможности изучения контуров линий и может рассматриваться как дальнейшее обоснование более простых методов изучения интенсивности.

5. РАЗВИТИЕ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Обычные условия возбуждения КР вдали от резонанса давали возможность широко использовать простейший вариант классической теории. Последний рассматривает колебания диполя, $\mu(t)$, создаваемого за счет поляризации электронной оболочки молекулы полем монохроматической световой волны, как колебания в установившемся режиме (см. ²²); амплитуда колебания $\mu(t)$ модулируется колебаниями атомов (без сдвига по фазе). Интенсивность линии КР первого порядка определяется глубиной модуляции, пропорциональной $(\partial\alpha/\partial Q_p) Q_{a,p}$; здесь α — поляризуемость молекулы, Q_p — p -я нормальная координата, описывающая колебания атомов, $Q_{a,p}$ — соответствующая амплитуда.

В полуклассической теории производная поляризуемости $\partial\alpha/\partial Q$ определяется суммой вкладов уровней электронного возбуждения ^{40, 41}. Эти вклады зависят от матричных элементов дипольного момента переходов $0 \rightarrow e$, $M_{\sigma e}$ или, в другом варианте ⁸³, от соответствующей декартовой компоненты силы осциллятора f_e . Второй вариант приводит к более компактным выражениям, и мы приведем их ниже. В f_e находят свое отражение все компоненты колебательной структуры полосы поглощения $0 \rightarrow e$; $f_e(Q)$ считается пропорциональной $v_e(Q) \mathcal{M}_e^2(Q)$, но не исключается возможность имитировать $f_e(Q)$ условной зависимостью f_e от Δ_e (подразумеваемая также интегрирование по Q).

Тогда для одной декартовой компоненты ^{58, 84}

$$\frac{\partial\alpha}{\partial Q} = \frac{e_a^2}{2\pi m_a} \sum_e \left[\frac{f'_e}{v_e^2 - v^2 + i\nu\gamma_e} - \frac{2f_e v_e v'_e}{(v_e^2 - v^2 + i\nu\gamma_e)^2} \right], \quad (25)$$

$$\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2} = \frac{e_a^2}{2\pi m_a} \sum_e \left[\frac{f''_e}{v_e^2 - v^2 + i\nu\gamma_e} + \frac{4f'_e v_e v'_e + 2f_e v_e v''_e}{(v_e^2 - v^2 + i\nu\gamma_e)^2} + \frac{2f_e v_e'^2 (3v_e^2 + v^2 - i\nu\gamma_e)}{(v_e^2 - v^2 + i\nu\gamma_e)^3} \right]. \quad (26)$$

Штрихом обозначены производные по Q при $Q = 0$; $v_e = v_e^*$ соответствует максимуму полосы поглощения (ср. ³⁴, где предполагается соответствие частоте $00 \rightarrow e0$, а также ⁸⁵).

Сходные выражения получаются, если основываться на выделении членов, содержащих производные $\mathcal{M}_e$ и v_e ; вклад каждого электронного уровня в $\partial\alpha/\partial Q$ не зависит от выбора между этими двумя вариантами записи, но относительная роль двух слагаемых (из которых складывается каждый такой вклад в (25)) в некоторой степени зависит от него ⁴³. Нondiagonalные элементы могут быть выписаны такими же методами (см., например, формулу (7) в работе ⁶¹). Различные пути обоснования (25) описаны в работах ^{49, 61, 85}.

Роль колебательных подуровней (ev) в полуклассической теории отражается не в форме суммирования их вкладов с соответствующими резонансными знаменателями, а путем дифференцирования v_e по Q . Последнее соответствует известному упрощению системы ev и замене

определенных групп смежных подуровней некоторыми «центрами тяжести» их, что допустимо вдали от резонанса (см. гл. 3). Производная ν_e' зависит от изменения (Δ_e) равновесного значения Q при электронном возбуждении⁴⁰.

Согласно формулам (25) и (26) существование комбинационного рассеяния определяется двумя факторами: зависимостью от ядерной координаты $\mathcal{M}_e$ (или f_e) и ν_e (ср. гл. 3). Большинство авторов придерживается мнения, что зависимость ν_e от Q имеет первостепенное значение для линий КР полносимметричных колебаний при возбуждении в не очень большом удалении от резонанса^{8, 20, 35, 40, 86}; это подтверждается в частности, данными эксперимента о зависимости $I(\nu)$ ^{43, 83, 87, 88} и анализом колебательной структуры полос поглощения переходов $0 \rightarrow e$ ^{18, 89} (ср., однако, ^{7, 36, 90-92, 179}); данные расчета вдали от резонанса для H_2^+ приведены в работе⁵⁹.

Для антисимметричных колебаний $(\partial \nu_e / \partial Q_{as})_0 = 0$ (ср.⁹³). Последнее справедливо при наличии связи между электронными оболочками одинаковых фрагментов симметричной молекулы. Если связь очень слаба, то каждому из этих фрагментов можно приписать свою частоту локального электронного перехода ν_e ; смещение электронных волновых функций фрагментов можно тогда допустить только при $Q_{as} \approx 0$. В определенных условиях возможно введение производных ν_e по локальным (в пределах фрагмента) ядерным координатам.

Тинг⁵², полагая $\mathcal{M}_e(Q) = \text{const}$ и $\partial \nu_e / \partial Q_{as} = 0$, пришел к заключению, что линии as -колебаний в приближении Борна — Оппенгеймера должны вовсе исключаться правилами отбора; появление их на опыте объясняется влиянием межмолекулярного взаимодействия и связью между уровнями электронного возбуждения, зависящей от ядерных координат (h_{es} ; см. гл. 3).

В работе⁹⁴ было отмечено, что эти заключения неверны. Допущение $h_{es} \neq 0$, вообще говоря, противоречит допущению $\mathcal{M}_e(Q) = \text{const}$. Далее, уже простая аддитивная схема, использующая представление об *анизотропной* поляризуемости химических связей, указывает на существенную интенсивность линий as -колебаний, например, у молекул с симметрией C_{2v} (хотя и не при любой ориентации молекулы относительно плоскости поляризации падающего света). Схема аддитивности инкрементов поляризуемости (α') химических связей предусматривает независимость электронных оболочек отдельных химических связей в многоатомной молекуле; в этих условиях она позволяет оценить (в качественном согласии с экспериментом) соотношение интенсивностей линий КР антисимметричных и симметричных колебаний, I_{as}/I_s , в зависимости от взаимного пространственного расположения фрагментов (ср.^{47a, 62}). При этом происхождение производных поляризуемости не конкретизируется; оно может быть связано и с $\mathcal{M}_e(Q)$, и с $\nu_e(Q)$.

Если электронные осцилляторы, приписываемые однотипным фрагментам симметричной молекулы, связаны и для нелокальных уровней электронного возбуждения (компонент расщепления «локальных» уровней) можно считать $(\partial \nu_e / \partial Q_{as})_0 = 0$, то при $h_{es} \neq 0$ (см. формулу (13)) колебание Q_{as} может приводить к инверсиям вкладов в поляризуемость указанных фрагментов и колебаниям поляризации возможного электронного перехода. При этом определенные недиагональные элементы $\partial \alpha_{\rho\sigma} / \partial Q_{as} \neq 0$ (ср.⁹⁵). В общем, не исключается, что $I_{as} \neq 0$ как в отсутствие, так и при наличии связи между фрагментами молекулы. Однако, как правило, $I_{as} \ll I_s$ (но это еще не может рассматриваться как доказательство преобладания фактора $\partial \nu_e / \partial Q$; ср.^{47a}). По^{47a, 93} изменение симметрии молекулы при электронном возбуждении и снятие вырождения электронных

состояний колебаниями Q_{as} должно благоприятствовать повышению I_{as} , в особенности в области резонанса ⁷⁴.

Анализ формул (25) и (26) приводит к заключению, что вне резонанса имеет место только *амплитудная* модуляция колебаний $\mu(t)$, а в области резонанса — также *фазовая* модуляция ⁸⁴. Рис. 4 иллюстрирует изменения комплексной поляризуемости при колебаниях ядер при возбуждении в области середины сплошной полосы поглощения при $\gamma_e \gg \omega$ и $\Delta_e \neq 0$. Здесь на комплексной плоскости даны значения α для равновесного значения ($\vec{AB}$) и для двух экстремальных значений колеблющейся координаты Q ($\vec{AC}$ и $\vec{AD}$). $\vec{DC}$ представляет разность величин α при двух экстремальных положениях ядер и определяет I_{01} . $\vec{EB}$, грубо говоря, соответствует величине $\alpha'' Q_a^2$ и определяет интенсивность первого обертона I_{02} ⁵⁸.

В общем случае спектр колебаний индуцированного момента определяется рядом, описывающим несмещенное рассеяние и последовательность стоксовых (ст) и антистоксовых (а) компонент:

$$\mu(t) = \mu_0(t) + \mu_{ст1}(t) + \mu_{а1}(t) + \mu_{ст2}(t) + \dots$$

В адиабатическом приближении при $\gamma_e \gg \omega$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\mu_0(t)}{\mathcal{E}_a} &= |\alpha| \cos(\nu t - \varphi_0) + \frac{1}{4} |\alpha''| Q_a^2 \cos(\nu t - \varphi_2) + \dots, \\ \frac{\mu_{ст}(t)}{\mathcal{E}_a} &= \frac{1}{2} |\alpha'| Q_a \cos[(\nu - \omega)t - \varphi_1] + \\ &\quad + \frac{1}{16} |\alpha''| Q_a^3 \cos[(\nu - \omega)t - \varphi_3] + \dots, \\ \frac{\mu_{ст2}(t)}{\mathcal{E}_a} &= \frac{1}{8} |\alpha''| Q_a^2 \cos[(\nu - 2\omega)t - \varphi_2] + \dots; \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

здесь $\mathcal{E}_a$ — амплитуда колебаний напряженности электрического поля падающей световой волны. В условиях резонанса $\varphi_0 = \varphi_2 = \pi/2$, $\varphi_1 = \pi$; вдали от резонанса все φ равны нулю ⁹⁶.

Интенсивность несмещенной линии в спектре рассеяния (для одиночной молекулы) определяется, таким образом, значениями поляризуемости при $Q = 0$ и четными производными α , интенсивность линии КР первого порядка — совокупностью нечетных производных и т. д. ^{84, 96}. Вклад высших производных возрастает при приближении к резонансу.

Если принять $Q_a = 2Q_n$, то вдали от резонанса $(\partial\alpha/\partial Q) Q_n = \alpha_{01}$ и классическая и квантовая теории приводят к одинаковым значениям интенсивности стоксовой линии КР, хотя в значениях суммарной интенсивности $I_\nu + I_{\nu-\omega} + I_{\nu+\omega}$ получается некоторое расхождение ³².

Применимость упомянутого варианта классической теории ограничена требованием, чтобы амплитуда колебаний ядер не превышала радиуса сходимости R ряда (19). В записи для двухатомной молекулы при $\omega^{(0)} \approx \omega^{(e)}$

$$R = (\hbar/k |\Delta_e|) [(\nu_e^* - \nu)^2 + (1/4) \gamma_e^2]^{1/2} + (1/2) |\Delta_e|.$$

При $|\Delta_e| \geq Q_a$ ряд (19) сходится при любой частоте падающего света вне полосы поглощения. Однако радиус сходимости убывает по мере

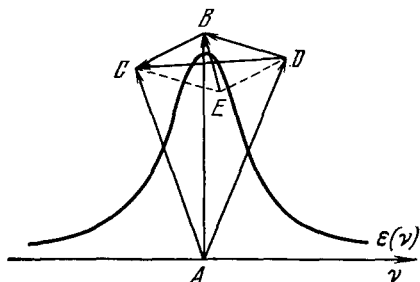


Рис. 4. Комплексные величины α при равновесном и двух экстремальных положениях колеблющихся ядер при $\nu = \nu_e^*$ и $\gamma_e \gg \omega$.

приближения к резонансу и достигает минимума при $\nu = \nu_e^*$; при этом R пропорционален $\gamma_e |\Delta_e|^{-1}$ и ряд (19) сходится (хотя сравнительно медленно), если $\gamma_e > 2\kappa\omega$. В противном случае ряд расходится и простейшая модель классической теории заведомо непригодна⁹⁶. Об ограничениях при оценке интенсивности обертонов см. также^{32, 97}.

Ограничения возможностей использования разложения $\alpha(Q)$ в степенной ряд побудили применить непосредственное разложение индуцированного момента $\mu(t)$ в ряд Фурье по гармоникам с частотами $\nu \pm n\omega$, которое, в принципе, возможно даже в том случае, если степенной ряд расходится.

Считая, что частота электронного осциллятора $\nu_e(Q)$ модулируется колебаниями атомов и что $|\alpha(t)| = \alpha_0 + 2\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\omega t$, Крушинский^{49, 96} на базе дисперсионной формулы для поляризуемости нашел выражения коэффициентов a_n фурье-разложения функции $\alpha(t)$, которые отражают элементы амплитудной и фазовой модуляции $\mu(t)$. Квадраты коэффициентов определяют интенсивность соответствующих линий в спектре рассеяния. В нерезонансной области каждый такой коэффициент соответствует сумме членов, полученных из степенных рядов в формулах (27), и, следовательно, включает вклады высших членов разложения $\alpha(Q)$ (которые становятся более значительными при приближении к области резонанса). Вне резонанса при $f_e(Q) = \text{const}$ и $\omega^{(e)} = \omega^{(0)}$

$$a_1 = \frac{e_3 f_e}{2m_3 \nu \kappa \omega} \left\{ \frac{|\nu_e - \nu|}{[(\nu_e - \nu)^2 - \kappa^2 \omega^2]^{1/2}} - \frac{\nu_e + \nu}{[(\nu_e + \nu)^2 - \kappa^2 \omega^2]^{1/2}} \right\};$$

$\kappa\omega$ характеризует глубину модуляции ν_e ; для двухатомной молекулы (ядерная координата q , амплитуда q_a)

$$\kappa\omega = \hbar^{-1} K \Delta q_a = (\partial \nu_e / \partial q) q_a.$$

Цитированные формулы классической теории так или иначе основаны на «квазистатическом приближении» (адиабатически медленное изменение параметров электронного осциллятора и колебания в установившемся режиме), когда поляризуемость рассматривается как функция Q . В области резонанса это приближение пригодно только при очень большом затухании, γ_e ²².

В общем случае учитываются и переходные процессы, происходящие при изменении параметров осциллятора при изменениях Q . Это может быть сделано по³¹ в решении уравнения Хилла; для одномерного осциллятора

$$\ddot{x} + \gamma_e(t) \dot{x} + \nu_e^2(t) x = (e_3/m_3) \mathcal{E}_a \cos \nu t, \quad (28)$$

где x — координата электрона, $\nu_e(t)$ — мгновенное значение частоты собственных колебаний электрона.

В (28) входит одна частота ν_e ; обобщение на другие случаи не представляет затруднений. В области устойчивых решений (28) частный интеграл, используемый для описания вынужденных колебаний осциллятора, представляет собой ограниченную периодическую функцию второго рода; она может быть представлена в виде произведения двух сомножителей, один из которых изменяется во времени с частотой ν , а другой содержит совокупность гармонических составляющих с частотами $n\omega$.

Если $\Delta_e \neq 0$ и $\nu_e(t) \approx \nu_e^* - \kappa\omega \cos \omega t$, то в условиях $\gamma_e(q) = \text{const}$, $f_e(q) = \text{const}$, $\omega^{(e)} = \omega^{(0)} = \omega$ решение (28) получается в довольно простой форме. Указанные условия в принципе не обязательны, но они упрощают решения и позволяют акцентировать внимание на наиболее интерес-

ных аспектах. В этом случае амплитуда вынужденных колебаний, соответствующих линии $\nu - n\omega$,

$$a_n = -\frac{e_a^2 f_e}{2m_a \nu_e^*} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[\frac{J_m(\kappa) J_{m+n}(\kappa)}{(\nu_e^* - m\omega) - \nu + (1/2) i \gamma_e} + \frac{J_m(\kappa) J_{m-n}(\kappa)}{(\nu_e^* - m\omega) + \nu + (1/2) i \gamma_e} \right], \quad (29)$$

где $J_z(\kappa)$ — функция Бесселя 1-го рода $\bar{z}$ -го порядка, κ (см. выше) — индекс модуляции частоты ν_e ; грубо говоря, κ определяет число компонент колебательной структуры полосы поглощения $0 \rightarrow e$ в пределах «полуширины» системы компонент $e\nu$ (ср. гл. 3). Как было показано в работе ⁴⁹, суммы по m в (29) могут быть заменены некоторыми интегральными представлениями.

Формулы типа (29) подобны формулам квантовой теории типа (9). Функции Бесселя являются здесь аналогами интегралов перекрытия ядерных волновых функций (по крайней мере при небольших κ); при этом, например,

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m^2(\kappa) = 1, \quad \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(\kappa) J_{m+1}(\kappa) = 0$$

аналогично формулам (11) ⁴⁹. Произведение интегралов перекрытия $A_{0\nu} A_{\nu k}$ и произведение бесселевых функций $J_m(\kappa) J_{m+n}(\kappa)$ по ³² могут быть представлены в форме очень похожих рядов. Наиболее полное соответствие этих рядов и оценок интенсивности I_{01} стоксовой линии получается, если принять $Q_a = 2Q_n$. Однако тогда для обертонов потребовалось бы другая нормировка (зависящая от порядка обертона). Следует добавить еще, что суммирование по m в (29) соответствует суммированию по ν в (9).

Формула (29) практически достаточна для описания вторичного излучения при возбуждении квазимонохроматическим светом. В работе ³² рассмотрен более общий случай и условия воздействия поля затухающей во времени световой волны, получены решения, включающие как собственные, $x_0(t)$, так и вынужденные колебания $x_1(t)$, определены условия, при которых имеет смысл частичное или полное разделение их. Наряду с этим задача распространена на многоатомные молекулы с несколькими степенями свободы для колеблющихся атомов, а также на системы с ангармоническими колебаниями ядер и с нелинейной зависимостью $\nu_e(Q)$. Характерной особенностью полученных решений является наличие в резонансных знаменателях членов типа $i(\gamma_e - \Gamma)$. Это создает сходство с формулой Брейта (см. стр. 299), однако общее решение уравнения движения электрона $x(t) = x_0(t) + x_1(t)$ описывает более широкий круг оптических явлений.

Анализ полученных решений показывает, что при отсутствии внешних сил спектр излучения должен представлять собой ряд полос почти дисперсионной формы, шириной γ , с максимумами вблизи частот $\nu_e^* + \sum_p m_p \omega_p$, где m_p — ряды целых чисел; амплитуды соответствующих фурье-компонент пропорциональны $\prod_p J_{m_p}(\kappa_p)$. При воздействии внешнего поля движение электрона описывается функцией $x(t) = x_0(t) + x_1(t)$, а спектр излучения определяется квадратами модуля интеграла Фурье $\int_0^\infty x(t) e^{iut} dt$ для всех частот u . Вне резонанса спектр $x(t)$ можно приближенно рассматривать как сумму спектров $x_0(t)$ и $x_1(t)$. Спектр $x_1(t)$ состоит из ряда полос (включая обертоны и составные тона), приблизи-

тельно повторяющих форму возбуждающей линии. Их максимумы лежат вблизи частот $\nu + \sum_p n_p \omega_p$, а амплитуды фурье-компонент вне резонанса

быстро убывают с ростом n_p . Обертоны и составные тона могут появляться в спектрах даже при синусоидальном законе изменения ν_e . Интенсивность каждой линии пропорциональна начальной амплитуде соответствующей фурье-компоненты колебания электрона. Начальная амплитуда колебания, которое отвечает составному тону, пропорциональна произведению начальных амплитуд колебаний, соответствующих основным тонам, из частот которых складывается частота составного тона.

Условия $\Gamma \gg \gamma_e$ или $\Gamma \ll \gamma_e$ обычно позволяют ограничиться анализом $x_0(t)$ или соответственно $x_1(t)$. Однако при сравнимых величинах Γ и γ_e , в особенности — в области резонанса, этого сделать нельзя. При этом раздельное рассмотрение спектров «собственных» и «вынужденных» колебаний имеет смысл в тех случаях (в тех областях частот), где эти спектры не перекрываются.

Если частота падающего света ν близка к частоте одной из компонент колебательной структуры полосы поглощения $0 \rightarrow e$ (обозначим ее через $\nu_e^* + r\omega$, где r — целое число, «номер» резонансного подуровня), то при $\Gamma > \omega > \gamma_e$ и малых $|r|$ в сумме $x_0(t) + x_1(t)$ в общем доминирует $x_0(t)$, однако в разных зонах структурного спектра излучения доля $x_0(t)$ сильно различается. Если $|r|$ и $|\gamma_e - \Gamma|$ достаточно велики, то спектры $x_0(t)$ и $x_1(t)$ практически не перекрываются, но при $\Gamma \approx \gamma_e$ их разделение в большинстве случаев не имеет смысла.

При $\Gamma \approx \gamma_e$ при минимальных значениях $|r|$ вторичное излучение близко по своему характеру к резонансной флуоресценции и включает послесвечение. При больших $|r|$ оно становится более сходным с нерезонансным рассеянием, и при $r \gg \kappa (\omega/\gamma_e)^{1/2}$ в нем резко доминирует компонента $\nu_e^* + r\omega = \nu$. При $\Gamma \approx \gamma_e \gg \omega$ спектр резонансного излучения должен иметь вид широкой бесструктурной полосы в области частот падающего света. При $\Gamma \approx \gamma_e \ll \omega$ и малых $|r|$ он должен иметь колебательную структуру, имеющую сходство со структурой полосы поглощения²³.

Если γ_e и Γ сильно различаются, то в спектре излучения можно выделить спектры $x_0(t)$ и $x_1(t)$. В частном случае, при $\omega > \gamma_e$, Γ , спектр $x_1(t)$ может содержать серию линий (полос) $\nu + n\omega$, среди которых доминирует несмещенная компонента ν , а спектр $x_0(t)$ — серию линий $\nu_e^* + m\omega$. Чем больше Γ , γ_e , $|r|$ и κ , тем менее интенсивно вторичное излучение и все его компоненты. Чем больше γ_e/ω , γ_e/Γ и $|r|$, тем большую долю спектра $x_1(t)$ составляет несмещенная компонента с частотой ν (при больших γ_e/ω она должна резко доминировать). В спектре $x_0(t)$ распределение интенсивности между компонентами зависит, естественно, только от параметров самого осциллятора, в первую очередь — от индекса модулляции κ ; при малых κ наиболее интенсивна компонента ν_e^* ²³.

Полуширина компонент в спектре x_1 близка к Γ , а в спектре x_0 — близка к γ_e . В соответствии с этим спектры поглощения и собственного излучения при $\gamma_e < \omega$ имеют выраженную колебательную структуру $\nu_e^* + m\omega$, а при $\gamma_e > \omega$ имеют вид широкой бесструктурной полосы. Спектр вынужденного излучения при $\omega > \Gamma$ — структурный, а при $\omega < \gamma_e$, Γ — бесструктурный. Вполне возможны случаи, когда одна часть спектра излучения (например, соответствующая x_1) имеет колебательную структуру, а другая часть бесструктурна.

Таким образом, в зависимости от спектрального состава падающего света и свойств осциллятора, вторичное излучение может иметь типичные черты рассеяния света или резонансной флуоресценции или излучения

промежуточного типа, или сочетать один из этих типов в одной части спектра с другим типом в другой части спектра.

В рамках описания поведения сложного осциллятора во временной развертке при $\omega > \gamma_e > \Gamma$ частота ν_e модулируется колебаниями ядер и периодически приближается к частоте падающего света ν . В период максимального приближения частоты ν_e к резонансу амплитуда колебания электрона нарастает, а в последующий период времени снова уменьшается (но неравномерно, с биениями). При повторном приближении к резонансу амплитуда еще достаточно велика. В зависимости от частоты ν новый период возбуждения может порождать колебания, совпадающие по фазе с оставшимися от предыдущего периода возбуждения (тогда происходит дальнейшее нарастание амплитуды), или может происходить гашение колебаний. С этими обстоятельствами связано появление максимумов и минимумов, т. е. колебательной структуры полосы поглощения и полосы собственного излучения. Если $\gamma_e \gg \omega$, то за период колебания ядер колебания электрона успевают почти полностью затухать, и наложения «волн возбуждения» не происходит²³.

Согласно²³ интенсивность всего спектра излучения, регистрируемая для большого числа молекул, при стационарном режиме облучения при резонансе с любой из компонент $\nu_e^* + m\omega$ пропорциональна поглощенной энергии и доле энергии, теряющейся в виде вторичного излучения, т. е. $\gamma_{\text{рад}}/\gamma_e$. Поглощенная и излученная энергия тем больше, чем меньше значения Γ/γ_e , γ_e/ω и $|r|$. При $r=0$ эта энергия тем меньше, чем больше глубина модуляции $\nu_e(t)$, а при $r \neq 0$ — наоборот.

Цитированные данные и заключения показывают, что при отказе от некоторых из упрощений модели классическая теория дает довольно богатую и интересную информацию о характере вторичного излучения в спектральной и временной развертке, о значении фазовых корреляций между колебаниями в разных частях контура полосы излучения, об энергетическом балансе и др. Качественные заключения о распределении энергии в спектре согласуются с выводами квантовой теории; известные расхождения в количественных оценках частью связаны с остающимися элементами упрощений, частью — с принципиальными ограничениями.

Модель осциллятора с периодически изменяющейся жесткостью при некоторых условиях адекватна рассмотрению электронно-колебательного движения в молекуле в квазиклассическом приближении квантовой механики. Движение электрона по траектории в эффективном поле с потенциалом, который параметрически зависит от q , может быть описано как нестационарное состояние, образованное суперпозицией стационарных состояний. Тогда уравнение, описывающее движение «центра тяжести» электронного волнового пакета, имеет вид

$$(d^2\xi_{\text{ср}}/dt^2) + \nu_e^2(q) \xi_{\text{ср}} = 0, \quad (30)$$

где $\xi_{\text{ср}}$ — среднее значение координаты электрона⁴⁹. Если считать, что ядра совершают гармонические колебания, т. е. находятся в суперпозиционном состоянии, построенном из стационарных волновых функций гармонического осциллятора, то (30) совпадает с классическим уравнением для свободных параметрических колебаний координаты ξ .

Изложенная в этой главе классическая теория КР не предусматривает перехода энергии с одной степени свободы на другую. Рассмотрение такого перехода возможно в рамках системы уравнений, определяющей движение электрона и ядер:

$$\ddot{x} + \gamma_e \dot{x} + \nu_e^2(q) x = (e_0/m_0) \mathcal{E}(t), \quad \ddot{q} + \gamma_{\text{ат}} \dot{q} + \omega^2(x) q = F(x), \quad (31)$$

где $v_e(q)$, $\omega(x)$ и $F(x)$ — функции, определяющие связь между движениями ядер (q) и электрона (x). Таким путем можно отобразить возбуждение колебаний ядер с изменением среднего значения ядерной координаты в результате воздействия поля световой волны на электронный осциллятор, последующую потерю энергии колебаний ядер и переход к свободным затухающим колебаниям электрона (т. е. к флуоресценции) ²³.

Луговой ⁹⁸ для описания явления КР привлекает уравнение движения ядер, на которые воздействует внешняя сила, создаваемая полем падающего света, в условиях зависимости поляризуемости молекулы от q ; для двухатомной молекулы

$$\ddot{q} + \gamma_{\text{ат}} \dot{q} + \omega^2 q = 1/\mu_{\text{ат}} (\partial\alpha/\partial q) \mathcal{E}^2, \quad (32)$$

где $\mu_{\text{ат}}$ — приведенная масса колеблющихся атомов, $\mathcal{E}$ — напряженность внешнего поля, $\gamma_{\text{ат}}$ — константа затухания колебания атомов. При этом индуцированный внешним полем дополнительный дипольный момент, создаваемый в молекуле при смещении ядер из положения равновесия, в линейном приближении по q равен

$$P = (\partial\alpha/\partial q) q \mathcal{E}. \quad (33)$$

Автор ⁹⁸ рассматривает воздействие бигармонического поля, одна из компонент которого (с частотой ν) создается внешним источником света, а другая (с частотой $\nu - \omega$) создается окружающими однотипными молекулами или имеет характер нулевых колебаний в пространстве. Первый случай соответствует условиям возникновения стимулированного КР, второй случай по ⁹⁸ — возникновению обычного КР. В соответствии с материальным уравнением (32) молекула поглощает энергию поля с частотой ν и создает вторичное излучение, содержащее частоту $\nu - \omega$. Следует отметить, что результирующее колебание указанного бигармонического поля (и внешней силы в правой части уравнения (32)) может быть описано как колебание с биениями, частота которых равна ω ; поэтому оно в соответствии с уравнением (32) способно порождать колебания атомов.

Согласно (32) и (33) энергия излучения с частотой $\nu - \omega$ в установившемся режиме пропорциональна квадратам амплитуд колебаний поля обеих мод (ν и $\nu - \omega$). Определяя значение амплитуды $\mathcal{E}_\nu$ через интенсивность падающего света и амплитуды $\mathcal{E}_{\nu-\omega}$ через энергию нулевых колебаний поля, Луговой ⁹⁸ получает выражение для I_{01} , эквивалентное простой формуле Плачека. Таким образом, учет компоненты внешнего поля $\nu - \omega$ в рассматриваемом приближении не изменяет результаты и имеет формальный характер. Однако вся схема в целом представляет интерес, поскольку она сближает пути описания обычного и стимулированного КР.

В работе ⁹⁹ использована модель двух осцилляторов (электронного и ядерного), связь между которыми осуществляется за счет чисто ангармонического элемента типа $(x + q)^3$. Колебания q при заданной температуре описываются на базе флуктуационно-диссипативной теоремы. Решение системы уравнений, имеющей сходство с (31), определяет отклик рассеивающей системы; для стоксовой линии КР получаются точки резонанса при $\nu = v_e$ и $\nu = v_e + \omega$, так же как по формуле Лаудона.

В заключение этой главы отметим, что простейший вариант классической теории широко использовался для анализа данных об интенсивности линий КР многоатомных молекул на базе аддитивной схемы, в которой

отдельным химическим связям приписываются определенные инкременты поляризуемости. Подробности о путях расчета и примеры имеются, в частности, в книге ⁶ (§ 48—49) и в ^{100, 101, 180}. Указанные инкременты имеют условный характер, так как в реальных многоатомных молекулах электронное возбуждение обычно нелокально ^{8, 102}; в работе ⁸ (§ 5) отмечается приемлемость расчленения производной поляризуемости молекулы по нормальной координате ($\partial\alpha/\partial Q$) на производные по естественным координатам ($\partial\alpha/\partial q_i$) без дальнейшего разделения поляризуемости по отдельным химическим связям.

Взаимосвязи между производными $\partial\alpha/\partial q$ и характером химической связи обсуждаются в работах ^{8, 101}. Сопоставление производных $\partial\alpha/\partial q$ для различных типов химических связей, вычисленных по опытным данным (вдали от резонанса) для многочисленных простых молекул, можно найти в работах ^{8, 9, 87, 101}, сопоставление с условиями сопряжения — в работах ^{8, 91, 103}; см. также ¹⁸⁰.

Для практического определения производных $\partial\alpha_{\rho\sigma}/\partial Q$ и симметрии тензора рассеяния из эксперимента используются подходящие эталоны интенсивности. Измерения интенсивности и поляризации линий могут при этом дополняться сведениями об индикатрисе рассеяния ¹⁰⁴ и контурах линий (см., например, ⁴⁴). В отдельных случаях привлекались данные об энергетическом выходе КР ¹⁰⁵ (ср., однако, ¹⁰⁶), о влиянии постоянного электрического поля на интенсивность ИК полос поглощения ¹⁰⁷, о константах фотоупругости ¹⁰⁸, о влиянии межмолекулярного взаимодействия ¹⁰⁹.

Наряду с поляризуемостью при колебаниях атомов может видоизменяться оптическая активность; в таком случае возможны различия в интенсивности линий КР при возбуждении вправо и влево циркулярно поляризованным светом. Подобные различия в условиях воздействия постоянного или модулированного магнитного поля дают возможность изучения взаимосвязей комбинационного рассеяния и эффекта Фарадея ¹¹⁰.

6. РАССЕЯНИЕ СВЕТА ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ КРИСТАЛЛА

В работах ^{20, 21, 28} и некоторых других обсуждались проблемы вторичного излучения примесными центрами в кристалле при учете взаимодействия электронного возбуждения примесного центра с колебаниями решетки и с одним из локальных колебаний атомов молекулы примеси. В таких системах возможна быстрая колебательная релаксация (малые τ_{ev}), за счет «ангармонической» связи локального колебания с колебаниями решетки.

В спектрах КР наблюдались интенсивные линии или полосы переходов (преимущественно однофононных) с изменением энергии колебаний решетки и линии локальных колебаний атомов примесных центров ^{111, 125}. Интенсивность линий локальных колебаний вне резонанса по ²¹ определяется в основном зависимостью типа $\mathcal{M}_e(Q)$. Для этого случая использовалось преобразование $(\alpha_{\rho\sigma})_{0k}$ с разложением по степеням разности колебательных гамильтонианов (см. гл. 3); для условий близости к резонансу принималось $\mathcal{M}_e(Q) = \text{const}$ при $\Delta_e \neq 0$.

Вероятность перехода $W(\nu_{\text{пл}}, \nu)$ с преобразованием фотона $h\nu$ описывалась в работах ^{21, 28} на базе формулы типа (1), в которой фигурировала константа радиационного затухания электронного осциллятора $\gamma_{\text{рад}}$. В другом варианте использован модифицированный метод Кубо (метод линейного отклика на зависящее от времени возмущение). При этом при резонансном возбуждении и учете одного электронного уровня

возбуждения e в несколько упрощенной форме

$$W(\nu_{\text{изл}}, \nu) = \text{const} \cdot \nu^4 |M_e|^4 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\mu\nu_{\text{изл}} - i\nu\mu) d\mu \times \\ \times \int_0^{\infty} \exp\left[i(\nu - \nu_{e0})(t - t') - \frac{1}{2} \gamma_{\text{рад}}(t + t')\right] A(tt'\mu) dt dt', \quad (34)$$

$$A(t, t', \mu) = \left\langle \exp\left(\frac{it'H_e}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{i\mu H_0}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-it'H_e}{\hbar}\right) \exp\left[-iH_0(\mu + t' - t)\frac{1}{\hbar}\right] \right\rangle_1,$$

где $\nu_{\text{изл}}$ — частота вторичного излучения, H_0 и H_e — колебательные гамильтонианы для электронных состояний молекулы 0 и e , символ $\langle \dots \rangle_1$ означает температурное усреднение по подуровням 0v. Оба варианта, по²⁸, эквивалентны и описывают рассеяние и фотолюминесценцию.

При вычислении коррелятора $A(t, t', \mu)$ могут быть учтены ангармоничность и затухание ($\gamma_{\text{ат}}$) колебаний атомов в электронно-возбужденном состоянии (которое в работе²⁸ вводится независимо от γ_e), а также Δ_e и $\omega^{(e)} \neq \omega^{(0)}$. В работах^{21, 28} предполагалась малая ангармоничность и использовалось приближение парной корреляции. После разложения $A(t, t', \mu)$ в ряд и некоторых упрощений формула (34) была применена для характеристики вторичного излучения при разных условиях возбуждения. В случае возбуждения монохроматическим светом вблизи резонанса с одним подуровнем ev , если $\Gamma, \gamma_e \ll \gamma_{\text{ат}} \ll (\omega^{(e)} - \omega^{(0)}) \ll \omega$, интегрирование $W(\nu_{\text{изл}}, \nu)$ по $d\nu_{\text{изл}}$ приводит к следующему выражению для суммарной интегральной интенсивности линии резонансной флуоресценции $ev \rightarrow 0k$ и линии КР $00 \rightarrow 0k$:

$$I_{0 \rightarrow v \rightarrow k}(\nu) = \frac{\text{const} \cdot \nu^4 |M_e|^4}{(\nu_{ev} - \nu)^2 + \nu^2 \gamma_{\text{ат}}^2} S^{2v+k} \times \\ \times \sum_{n=0}^k \sum_{l=0}^n \sum_m^{n-l} \frac{(-1)^{l+m} S^{-(2k+2n+l+m)}}{(k-n)! l! m! (k-l-m-n)! (v-l-k+n)! (v-m-n)!} = \\ = \frac{1}{2\nu\gamma_{\text{ат}}} \gamma_{\text{рад}} W_{\Pi}(\nu) |A_{vk}|^2; \quad (35)$$

здесь $W_{\Pi}(\nu)$ — вероятность поглощения для частоты ν , S — безразмерные стоковые потери, зависящие от Δ_e ; индексы у I означают последовательные изменения квантового числа колебаний атомов. Были рассмотрены и другие частные случаи ($\Gamma \gg \gamma_{\text{ат}}$, когда возбуждается только резонансная флуоресценция, и др.). Во всех случаях предполагалось $\gamma_{\text{безызл}} = 0$, когда интенсивность всего вторичного излучения близка к интенсивности поглощенного света.

В работе¹¹³ использован метод матрицы плотности; для определения матричных элементов на основе теории возмущений применен графический метод Переля — Константинова. Авторы заключают^{20, 21, 113}, что при $\Gamma \approx 0$, если $\nu < \nu_{e0}$, то вторичное излучение включает только рассеяние, а если $\nu > \nu_{e0}$, то люминесценция в $\gamma_{\text{ат}}/\gamma_{\text{рад}}$ раз интенсивнее рассеяния (ср. гл. 2).

7. ВОЗБУЖДЕНИЕ СПЕКТРОВ В ОБЛАСТИ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ; ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Резонансное комбинационное рассеяние света впервые наблюдалось в опытах с растворами *p*-нитродиаэтиланилина и *p*-нитрофенолятов^{41, 114a} при возбуждении в середине интенсивной широкой бесструктурной полосы поглощения $0 \rightarrow e$, при $\gamma_{ev} > \omega > \Gamma$; было установлено, что молярные коэффициенты интенсивности некоторых линий КР в сотни тысяч раз

больше, чем при обычных условиях возбуждения вдали от резонанса. По ориентировочным оценкам τ_{ev} составляло менее 10^{-12} сек, а квантовый выход (по отношению к поглощенному свету) — порядка 10^{-6} .

Спектры КР сохраняли характерные особенности рассеяния. Так, положение линий определялось частотой падающего света ν , а полуширина не превышала обычных значений (< 15 см $^{-1}$); интенсивность быстро спадала в ряду линий ν , $\nu - \omega$, $\nu - 2\omega$. . . Однако из формул (4), (9), (25) и (26) следует, что интенсивность линий резонансного КР, в особенности — обертонов, должна возрастать с уменьшением γ_{ev} и γ_{ev}/ω ; уже при сравнимых величинах γ_{ev} и ω (при $\Delta_e \neq 0$) обертоны могут составить значительную долю интенсивности рассеянного света.

Зависимость интенсивности от γ_{ev} не означает, что КР должно быть подвержено значительному влиянию молекул «тушителей фотолуминесценции» (ср.²⁷), поскольку значения γ_{ev} (в отличие от γ_{e0}) в нашем случае еще весьма велики и дальнейшее увеличение их трудно осуществимо. Таким образом, тушители могут практически устранить обычную фотолуминесценцию при сохранении линий КР^{18, 25, 114б}.

Можно сказать, что межмолекулярное взаимодействие сказывается на интенсивности линий резонансного КР гораздо меньше, чем на интенсивности флуоресценции, но более существенно, чем на нерезонансном рассеянии. В последнем случае при переходе газ $\rightarrow$ жидкость линии обычно усиливаются в 1,3—4 раза^{115, 181}. В растворах при повышении показателя преломления растворителя от 1,2 до 1,6 наблюдалось повышение интенсивности на 10—60%^{116а}, которое приписывалось в основном модификации поля падающей световой волны^{116б, 181}. Переход к молекулярным кристаллам сопровождается дальнейшим повышением интенсивности^{115б, 117а}, что согласно^{117б} связано с фазовыми корреляциями молекул-излучателей. При резонансном возбуждении КР отчетливой связи с показателем преломления среды не отмечалось; доминирующим фактором являются вариации частот ν_{ev} , которые могут привести к изменениям интенсивности в 10—100 и более раз^{18, 44, 114а}. При переходе газ $\rightarrow$ жидкость при больших значениях τ_{ev} первостепенное значение приобретает понижение τ , способствующее понижению I_{0k} .

Влияние среды на ширину линий в резонансном КР выражено гораздо меньше, чем в обычной и в резонансной флуоресценции. Это легко объяснить в рамках классической и квантовой теорий. Можно использовать модель осциллятора, в которой частота ν_{ev} модулируется широким спектром со средней частотой Ω_{mm} за счет вращения соседних дипольных молекул и колебаний молекул друг относительно друга. Поскольку среднее время жизни соответствующих вращательных и колебательных состояний у молекул в жидкости очень мало (почти хаотические движения) и поскольку обычно $\gamma_{ev} > \Omega_{mm}$, вероятность комбинации частот $\nu \pm k\omega$ с частотами Ω_{mm} при вынужденных колебаниях электронного осциллятора соответственно мала²⁴. В рамках квантовой модели это можно пояснить аналогией с вкладами колебательных подуровней ev в матричные элементы поляризуемости α_{ok} . Как было отмечено в гл. 3, при $\gamma_e \gg \omega$ эффективен целый ансамбль подуровней ev ; в связи с различием в знаках вкладов отдельных подуровней во все α_{ok} , кроме α_{00} , эти вклады при $k \neq 0$ в значительной степени взаимно компенсируются и в спектре $\nu \pm k\omega$ резко доминирует несмещенная компонента.

В дальнейших работах были получены спектры резонансного рассеяния многочисленных органических и неорганических соединений в растворах^{18, 19, 25, 114б, 118—120}, спектры паров¹²¹, кристаллов, кристаллических порошков^{122—124, 182}, аморфных продуктов (стекла)¹¹², примесных центров кристаллов^{111, 126}, адсорбированных веществ^{114б, 124б}, в том числе

в мономолекулярном слое ¹²⁷, соединений в соках и живых тканях растений ¹²⁸. Обычно (см., однако, ¹²³, а также ¹²⁹, где, впрочем, отнесение линий недостоверно) наблюдались линии только полносимметричных колебаний атомов (существенно поляризованные). Это соответствовало предсказаниям теории, из которой следует, что резонансное возбуждение благоприятствует преобладанию фактора $\partial v_e / \partial Q_p$ (иначе говоря, Δ_{ep}) ⁴⁰, существенному для полносимметричных колебаний. Степень деполяризации ρ у линейных и удлинненных молекул вблизи ⁴¹, ¹¹⁴⁶, ¹³⁰, ¹³¹ и в области резонанса ^{119a}, ^{121a}, ¹³⁵⁶, ¹³⁸⁶, ¹⁴⁴ отражает преобладающую роль одного поляризованного электронного перехода. Степень деполяризации при возбуждении вблизи и вдали от резонанса по ⁷³, ¹³⁶ практически одинакова; однако по ¹³⁷ у линии CS_2 656 см^{-1} и по ^{138a} у линии бутадиена при коротковолновом возбуждении она оказалась существенно выше, хотя не превосходила величины 0,5. В области резонанса $\rho > 0,5$ отмечено у иона S_3^{+} ¹²⁵, $\rho \approx 0$ — у линии MnO_4^{+} ¹²², ¹²³. Измерения поляризации и интенсивности Q -, O - и S -ветвей линии I_2 проделаны в работах ¹³⁸⁶, ¹³⁹. Поляризационные измерения спектров полиеновых соединений в работе ^{140a} рассматриваются как указание на некоторую асимметрию тензора резонансного рассеяния.

Почти все соединения, исследованные в упомянутых работах, имеют бесструктурные полосы поглощения. Это относится и к молекулам I_2 в растворах. Интересной чертой резонансных спектров КР йода и некоторых других простых молекул и ионов является большая относительная интенсивность обертонов ^{132–134}, ¹⁴⁰⁶, образующих прогрессии $\sim n\omega$. При возбуждении спектра паров йода в области континуума полосы поглощения типа $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_{ou}^+$ наблюдалась прогрессия $\sim n \cdot 213 \text{ см}^{-1}$ до 13-го

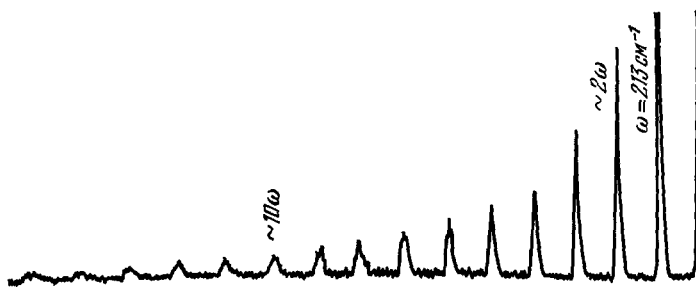


Рис. 5. Спектр резонансного КР паров йода при возбуждении в области континуума полосы $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_{ou}^+$ ($\nu = 20\,487 \text{ см}^{-1}$) ^{121a}.

обертона ^{121a} (рис. 5); все линии были поляризованы, а их ширина в ряду $n\omega$ постепенно возрастала. По ¹³³ при возбуждении в зоне тонкой структуры той же полосы поглощения наблюдаемые линии вторичного излучения были деполяризованы и отнесены к резонансной флуоресценции; по мере повышения давления постороннего газа, ρ этих линий постепенно понижалось от 6/7 до 1/2, что указывало на плавный переход к рассеянию. Аналогичные наблюдения описаны в работе ^{141a}; при этом отмечены изменения правил отбора для колебательного квантового числа (k) — с постепенным переходом от плавного спадания интенсивности в ряду $\nu - k\omega$ (как на рис. 5) до типичного франк-кондоновского распределения интенсивностей линий резонансной флуоресценции (когда в условиях опыта отдельные линии прогрессии полностью выпадали). Наряду с этим отмечено видоизменение вращательной структуры линий при соответствии и совпадении R -ветви линии флуоресценции и Q -ветви линии КР.

Интерпретация упомянутых результатов и разграничение флуоресценции и рассеяния в работе ¹⁴¹⁶ основывались на том, вносит ли вклады

в α_{0k} только один или несколько подуровней ev ; при этом величина Γ и соотношения ее с γ_{ev} , ω , Ω и $\nu_{ev} - \nu$ не рассматривались (ср. изложение в гл. 2 и далее).

Своеобразная картина наблюдалась при исследовании паров брома. При возбуждении в зоне тонкой структуры полосы поглощения ($\nu = 14\,400\text{ см}^{-1}$) отмечена серия дублетов; компоненты дублетов $\sim n \cdot 319\text{ см}^{-1}$ поляризованы и отнесены к резонансному КР, компоненты $\sim n \cdot 308\text{ см}^{-1}$ деполаризованы и отнесены к резонансной флуоресценции¹⁴². Следует заметить, что деполаризация при переходе к условиям резонанса не является однозначным критерием для разграничения рассеяния и флуоресценции; она связана скорее с величиной Ω/γ_e , где Ω — вращательная частота, а не с Γ/γ_e .

По¹⁵ большая интенсивность обертонов в спектрах КР йода и брома при возбуждении в области континуума объясняется исходя из предположения об отсутствии «интерференции» вкладов разных уровней возбуждения и наличия единого (не имеющего колебательных подуровней) уровня e . В общей формуле для интенсивности линии $0 \rightarrow k$, I_{0k} , в работах^{15, 135a} использовалось интегрирование частотного множителя по $d\nu_e$ в пределах континуума; при этом I_{01} в работе^{135a} была подобна скорее I_{00} — она ни в какой форме не отражала различия $u_{01}(Q)$ по знаку в зонах $Q > 0$ и $Q < 0$ (между тем эти различия очень важны и имеют отношение к знакам вкладов различных областей континуума); в известной степени это относится и к¹⁴³. В рассматриваемом случае не исключена возможность использования классической теории и привлечения высших производных ν_e и α . В работе¹⁴³ матричный элемент поляризуемости (при использовании матрицы плотности) расчленен на вклад зоны континуума, совпадающей с линией падающего света (мнимая часть), и вклады остальных зон континуума и дискретной (длинноволновой) части полосы поглощения. По мнению авторов^{143, 144} последняя часть при этом весьма существенна.

Анализ формул (4), (9), (29) показал, что при переходе от $\gamma_e > \omega > \Gamma$ к $\omega > \gamma_e > \Gamma$ распределение энергии в ряду линий $\nu - k\omega$ (где $k = 0, 1, 2, \dots$) может измениться и в той или иной мере приблизиться к характерному для спонтанной эмиссии $ev \rightarrow 0k$. В указанных условиях распределение энергии уже мало зависит от γ_e , но зато сильно зависит от частоты падающего света ν и квантового числа ν соответствующего «резонансного подуровня», вклад которого в матричные элементы поляризуемости резко выделяется за счет малости резонансного знаменателя. При резонансе с «франк-кондоновским» подуровнем ν^* должны быть велики $|\alpha_{00}|$, $|\alpha_{02}|$ (при $|\alpha_{00}| > |\alpha_{02}| > \dots$) и малы $|\alpha_{01}|$, $|\alpha_{03}|$. При резонансе с другими подуровнями при больших Δ_e не исключено, что линии обертонов КР могут оказаться интенсивнее линии основного тона, а линия основного тона — интенсивнее линии несмещенного рассеяния. Таким образом, утрачивается одна из характерных особенностей рассеяния — прогрессирующее и быстрое спадание интенсивности в ряду $\nu - k\omega$. Однако контуры линий еще сохраняют специфику рассеяния и независимость от γ_{ev} (спектр переходного типа I)²⁴.

Качественное представление об относительных величинах $|\alpha_{0k}|^2$ и интенсивности линий вторичного излучения $I_{0k}(\nu)$ (т. е. о «спектрах возбуждения» линий КР) в условиях, когда частота ν попадает в ту или иную зону структурной полосы поглощения, дает рис. 6.

Возбуждение спектров в области структурной полосы поглощения было осуществлено в опытах с растворами полиеновых соединений^{19, 136, 145-147}. Если молярный коэффициент интенсивности I^s самой сильной линии нитродизетиланилина при возбуждении в максимуме бесструктурной полосы поглощения достигает 4 млн. единиц (I^s линии CCl_4 313 см^{-1} при

$\nu = 22\,938\text{ см}^{-1}$ принята равной 100 ед.; см.⁸, гл. 6), то здесь отмечена интенсивность до 10^9 , а у обертонов и составных тонов — до 10^8 ед.^{19, 145}; в подобных условиях в спектре β -каротина¹⁴⁷ отмечены линии с интенсивностью $\sim 3 \cdot 10^8$ ед.

По мере дальнейшего уменьшения γ_e ($\omega > \gamma_e \geq \Gamma$) в спектре резонансного излучения должен наблюдаться постепенный переход («переходные

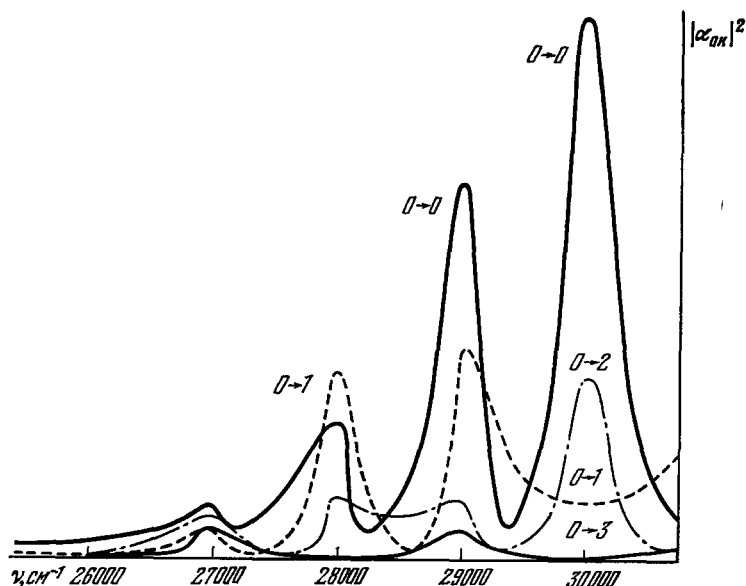


Рис. 6. Относительные величины $|\alpha_{0k}|^2$, определяющие «спектры возбуждения линий КР» в области $\nu \leq \nu_{ev*}$, согласно формуле (9).

Модель двухатомной молекулы, $\omega = 1000\text{ см}^{-1}$, $\nu_{ev*} = 30\,000\text{ см}^{-1}$, $\gamma_e = 350\text{ см}^{-1}$, $\eta_e = 0$. Максимумы $|\alpha_{0k}|^2$ расположены вблизи максимумов компонент колебательной структуры полосы поглощения. Индексы на кривых обозначают переходы $0 \rightarrow k$.

явления второго рода») от приблизительного воспроизведения в каждой компоненте контура возбуждающей линии (специфика рассеяния при $\Gamma > \gamma_{0k}$) к воспроизведению контуров линий спонтанного излучения $ev \rightarrow 0k$ с ослаблением и, далее, с потерей зависимости положения линий излучения от положения полосы падающего света (специфика резонансной флуоресценции). При этом возрастает чувствительность спектра излучения к влиянию «тушителей».

Несколько сложнее обстоит дело с линиями колебательно-вращательного КР. Уже при переходе от $\gamma_e > \Omega > \Gamma$ к $\Omega > \gamma_e > \Gamma$ (где Ω — вращательная частота) может измениться характер вращательной структуры линий и повыситься степень деполаризации. При $\Gamma > \Omega > \gamma_e$ вращательные движения молекул способствуют полной деполаризации резонансного излучения. В то же время излучение атомами при $\Gamma > \gamma_e$ может частично сохранять поляризацию и когерентность даже при резонансном переносе энергии возбуждения между атомами¹⁴⁸.

Таким образом, при изучении вторичного излучения, происходящего без промежуточных переходов в возбужденном состоянии, наряду с характерными случаями резонансного рассеяния ($\gamma_e \gg \Gamma$, ω , Ω) и резонансной флуоресценции ($\gamma_e \ll \Gamma$) могут наблюдаться и своеобразные переходные явления, в том числе — излучение при $\omega > \gamma_e > \Gamma$, Ω и при $\omega > \Omega > \gamma_e > \Gamma$, где утрачивается часть признаков типичного рассеяния.

Рассеяние в кристаллах имеет некоторые особенности, связанные с возможностями нелокальных возбуждений. В экспериментах с кристаллами — полупроводниками и непроводниками наблюдалось резонансное рассеяние с возбуждением фононов ^{149–153}, плазмонов и смешанных мод ^{153, 154}. Близость к резонансу весьма благоприятствовала многофононным переходам (с возбуждением продольных оптических фононов), и в некоторых случаях они оказывались более вероятными, чем однофононные переходы ^{155, 156}. По ^{45, 157} двухфононные переходы связаны с возбуждением двух фононов одновременно (в одном акте), по ¹⁵⁸ — в двух последовательных актах в одном промежуточном состоянии или в подобных состояниях двух последовательных процессов рассеяния; второй вариант в форме, изложенной в работе ⁵⁷, подобен горячей люминесценции. Промежуточными состояниями могут явиться свободные ^{53, 159} и связанные экситоны ^{150, 158, 160}, по ¹⁶¹ — «экситонные поляритоны», волновые функции которых близки к экситонным; роль комбинированных уровней экситон + фонон (см., например, ¹⁶²) почти не рассматривалась. Рассеяние как преобразование поляритонов трактуется в работах ^{54, 163}. По ^{164–165} интенсивность КР связана преимущественно с потенциалом деформации решетки, по ^{163, 167a} (не симметричные моды LO -фононов) — с электрооптическими константами ^{167b}.

В некоторых случаях спектры рассеяния полупроводников содержали широкие асимметричные полосы, приписываемые переходам в смешанные состояния, которые быстро распадаются (например, с переходом плазмона в одноэлектронное возбуждение) (см. трактовку в гл. 4 и пример на рис. 7).

Сечение рассеяния для однофононного перехода по ^{53, 99} должно иметь в области одного уровня возбуждения две точки резонанса (когда ν или $\nu - \omega$ совпадает с частотой перехода на дискретный экситонный уровень или с $E_{\text{gap}}/\hbar$), что по ¹⁵⁰ согласуется с экспериментом; ср., однако, данные опыта ^{168–170}. Расхождения максимумов $I(\nu)$ и $\epsilon(\nu)$ отмечены в работах ^{169, 171}. В отдельных случаях отмечено спадание интенсивности при увеличении ν в дорезонансной области (точки антирезонанса) ^{164, 172}; оно объяснено компенсацией термов, один из которых мало зависит от ν , а другой, противоположный по знаку, имеет резонансный знаменатель типа $(\nu_e - \nu)^2$.

Близость к резонансу благоприятствует повышению чувствительности интенсивности к влиянию дополнительных возмущений, которые видоизменяют положение уровней возбуждения; в работе ^{173a} отмечены большие изменения интенсивности линий CdS при наложении внешнего магнитного поля, которое приводит к выделению подуровней Ландау; имеются некоторые данные о влиянии электрического поля ^{173b}.

Переходы с обращением спина вблизи условий резонанса, связанного с участием электронов проводимости, наблюдались в работах ¹⁷⁴; разность частот смещенного и несмещенного рассеяния определялась, естественно, напряженностью внешнего магнитного поля. Общая характеристика сечения рассеяния, включая также рассеяние с возбуждением магнонов и с переходами между уровнями Ландау, дана в работе ^{175a} (см. также ^{175b}).

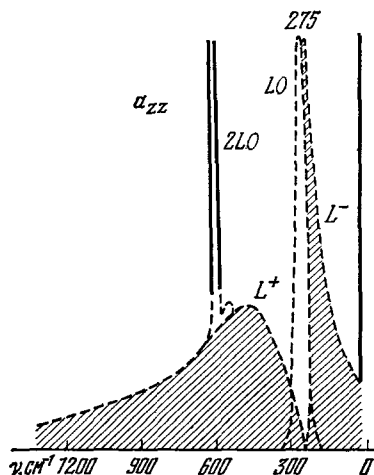


Рис. 7. Спектр резонансного излучения кристалла CdS.

$\nu = 18\,360\text{ см}^{-1}$; LO и $2LO$ — фононные линии, L^+ и L^- — смешанные неустойчивые моды фонон — плазмон ¹⁵³.

Спектры КР металлов и металлических соединений наблюдались в большинстве случаев в области сильного поглощения света ¹⁷⁶.

Интересные результаты резонансного возбуждения электронного КР получены в опытах с ионами редкоземельных элементов в растворах ¹⁷⁷ и с кристаллами силикатов ¹⁷⁰. Возбуждение осуществлено в области очень слабых полос поглощения, но резонансный эффект был весьма существенным. В принципе, он может быть резко выражен, но большое значение имеет «наложение» вкладов других уровней возбуждения, способствующее сглаживанию зависимости $I(\nu)$.

В работе ⁷¹ обсуждены различные варианты получения резонансного гипер-раман-эффекта, в числе их — условия совпадения ν или 2ν с одной из частот ν_e или одновременное совпадение ν и 2ν с частотами двух электронных переходов (двойной резонанс). В последнем случае интенсивность линий может быть весьма велика и сравнима с интенсивностью линий обычного (двухфотонного) КР.

Возбуждение спектров стимулированного КР в области полосы поглощения удалось осуществить только при сопутствующем участии излучения флуоресценции, которая создавала достаточную плотность излучения в области частот $\nu - \omega$, но существенно не мешала наблюдению более узких линий КР ^{5, 178}. В опытах возбуждения спектра раствора криптоцианина рубиновым лазером по предположениям в ⁵ (ср., однако, ¹⁷⁸) достигалась инверсная населенность уровня электронного возбуждения; последний рассматривался как начальное и конечное состояние, а основное электронное состояние — как промежуточное.

* * *

Работы последних лет внесли большой вклад в развитие спектроскопии комбинационного рассеяния. Имеется большой прогресс в области техники измерений. Намного расширился объем и повысилась точность информации, получаемой из эксперимента; описаны новые интересные явления; сложились более ясные и полные представления о происхождении смещенного рассеяния, о взаимосвязях между рассеянием и другими молекулярно-оптическими явлениями, о корреляциях между разными способами описания, о возможностях и границах применимости различных моделей рассеивающего центра; созданы предпосылки для более эффективного использования спектров рассеяния для молекулярно-структурного анализа и других практических задач.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. T. R. Gilson, P. J. Hendra, Laser Raman Spectroscopy, L., Wiley-Interscience, 1970.
2. Я. С. Б о б о в и ч, УФН 97, 37 (1969); 108, 401 (1972).
3. Advances in Laser Raman Spectroscopy, v. 1 (Proc. of the 3rd Intern. Conference on Raman Spectroscopy, Reims, 1972), L., Heyden and Son, 1972.
4. R. E. Hester, J. H. Clarke, Raman Spectroscopy, N.Y., W. Benjamin, 1972.
5. Я. С. Б о б о в и ч, А. В. Б о р т к е в и ч, УФН 103, 3 (1971).
6. И. Б р а н д м ю л л е р, Х. М о з е р, Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния, М., «Мир», 1964.
7. М. М. С у щ и н с к и й, Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М., «Наука», 1969.
8. П. П. Ш о р ы г и н, Успехи хим. 40, 694 (1971).

9. W. F. Murphy, W. Holzer, H. J. Bernstein, *Appl. Spectr.* **23**, 211 (1969).
10. G. Eckhardt, W. G. Wagner, *J. Mol. Spectr.* **19**, 407 (1966).
11. Б. И. Степанов, В. П. Грибковский, Введение в теорию люминесценции, Минск, Изд-во АН БССР, 1963.
12. E. W. Small, W. L. Peticolas, *Biopolymers* **10**, 69 (1971).
13. А. Ф. Лубченко, Б. М. Павлик, *ФТТ* **5**, 1714 (1963).
14. В. В. Леонов, *ЖПС* **14**, 488 (1971).
15. J. Behringer, *Zs. Phys.* **229**, 206 (1969).
16. J. Behringer, *Theorie der molekularen Lichtstreuung*, München, Universität, 1967.
17. L. A. Nafie, P. Stein, W. L. Peticolas, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 131 (1971).
18. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *ДАН СССР* **121**, 70 (1958).
19. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *Опт. и спектр.* **15**, 176 (1963).
20. Е. Д. Трифонов, К. Пойкер, *ФТТ* **7**, 2345 (1965).
21. К. Ребане, V. Hizhnyakov, I. Tehver, *Изв. АН ЭССР* **16**, 207 (1967).
22. П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, *Опт. и спектр.* **17**, 551 (1964).
23. П. П. Шорыгин, Н. С. Андреев, *ibid.* **23**, 687 (1967).
24. P. Shorygin, L. Kruschinskij, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **72**, 495 (1968).
25. J. Behringer, *Zs. Elektrochem.* **62**, 544 (1958).
26. К. Ребане, Вторичное свечение примесного центра кристалла, Тарту, ИФА АН ЭССР, 1970.
27. Л. Н. Овандер, *Опт. и спектр.* **4**, 555; **5**, 10 (1958); **10**, 420 (1961).
28. V. Hizhnyakov, I. Tehver, *Phys. Stat. Sol.* **39**, 67 (1970).
29. В. А. Морозов, П. П. Шорыгин, *Опт. и спектр.* **20**, 214 (1966).
30. M. Jacon, M. Berjot, L. Bernard, *J. de Phys.* **30**, 350 (1969); **32**, 517 (1971); *C.R.Ac. Sci.* **B274**, 344 (1972).
31. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин, *Опт. и спектр.* **16**, 30 (1964).
32. Н. С. Андреев, П. П. Шорыгин, *ibid.* **22**, 714 (1967).
33. И. И. Кондилько, П. А. Коротков, В. Л. Стрижевский, *Опт. и спектр.* **9**, 26 (1960); **29**, 1070 (1970).
34. М. Я. Центер, Я. С. Бобович, *ibid.* **16**, 246, 417 (1964).
35. И. И. Кондилько, В. Е. Погорелов, *ibid.* **19**, 41 (1965).
36. H. Buiken, K. Klauss, H. Moser, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **71**, 578 (1967).
37. J. Tang, A. C. Albrecht, сборник «Raman Spectroscopy», v. 2, N.Y., Plenum Press, 1970.
38. V. Hizhnyakov, I. Tehver, *Phys. Stat. Sol.* **21**, 755 (1967).
39. G. Breit, *Rev. Mod. Phys.* **5**, 91 (1933).
40. П. П. Шорыгин, *ЖФХ* **25**, 341 (1951).
41. П. П. Шорыгин, *ЖФХ* **21**, 1125 (1947); *ДАН СССР* **78**, 469 (1951).
42. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин, *Опт. и спектр.* **11**, 24, 151 (1961).
43. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *ibid.* **25**, 200 (1968).
44. П. П. Шорыгин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **12**, 576 (1948); **13**, 328 (1949).
45. M. L. Williams, J. Smit, *Sol. State Comm.* **8**, 2009 (1970).
46. Ф. А. Савин, *Опт. и спектр.* **19**, 555 (1965); **20**, 989 (1966).
47. а) Э. М. Верлан, *ibid.*, стр. 605, 802; б) L. Rimai, M. E. Heyde, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 207 (1971).
48. J. I. Musher, J. M. Schulman, *Intern. J. Quantum Chem.*, No. 5, 183 (1971).
49. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин, *Опт. и спектр.* **19**, 562 (1965).
50. A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **34**, 1476 (1961).
51. W. L. Peticolas, L. Nafie, P. Stein, *ibid.* **52**, 1576 (1970).
52. C. H. Ting, *Spectrochim. Acta* **A24**, 1177 (1968).
53. B. Bendow, J. L. Birman, *Opt. Comm.* **1**, 267 (1970); *Phys. Rev.* **B2**, 505f (1970); **B4**, 569 (1971).
54. B. Bendow, J. L. Birman, *ibid.* **B1**, 1678 (1970); **B4**, 552 (1971).
55. R. Loudon, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964); *J. de Phys. et Rad.* **26**, 677 (1965).
56. J. A. Koningstein, *J. Mol. Spectr.* **28**, 309 (1968).
57. R. M. Martin, C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1241 (1971).
58. P. Shorygin, *Pure and Appl. Chem.* **4**, 87 (1962).
59. J. M. Schulman, R. Detrano, J. I. Musher, *Phys. Rev.* **A5**, 1125 (1972).
60. A. J. Sadlej, *Spectrochim. Acta* **A26**, 421 (1970).
61. И. И. Кондилько, В. Е. Погорелов, *Опт. и спектр.* **26**, 203 (1969).
62. J. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **49**, 1144 (1968).
63. Ф. А. Савин, *Опт. и спектр.* **15**, 42 (1963); **19**, 743 (1965).
64. Н. Хаскер, *Dissertation (Universität München)*, 1968).
65. В. А. Морозов, *Опт. и спектр.* **18**, 198; **19**, 35 (1965).

66. В. А. Морозов, *ibid.* **21**, 145 (1966).
67. O. S. Mortensen, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 515 (1970).
68. J. A. Koningstein, сборник «Spectroscopy in Inorganic Chemistry», v. 2, N.Y., Academic Press, 1971, p. 79.
69. J. A. Koningstein, G. Mase, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 443 (1969).
70. Ying-Nan Chiu, *J. Chem. Phys.* **52**, 3641, 4950 (1970).
71. D. A. Long, L. Stanton, *Proc. Roy. Soc. A* **318**, 441 (1970).
72. L. Stanton, *Mol. Phys.* **23**, 601 (1972).
73. М. М. Сущинский, В. А. Зубов, *Опт. и спектр.* **13**, 766 (1962).
74. Э. М. Верлан, *ibid.* **20**, 1003 (1966); **26**, 899 (1969).
75. D. F. Walls, *Zs. Phys.* **224**, 117 (1971).
76. П. А. Апанасевич, *Опт. и спектр.* **5**, 99 (1958).
77. V. Fano, J. W. Cooper, *Phys. Rev. A* **137**, 1364 (1965).
78. В. А. Морозов, *Опт. и спектр.* **22**, 971 (1967).
79. В. А. Морозов, П. П. Шорыгин, *ibid.* **19**, 289 (1965).
80. M. Bixon, J. Jorther, *Mol. Phys.* **17**, 109 (1969).
81. В. А. Морозов, *Опт. и спектр.* **20**, 491 (1966); **23**, 3 (1967).
82. И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, *ibid.* **31**, 380 (1971).
83. P. Schorugyn, L. Kruschinski, *Zs. Phys.* **150**, 332 (1958).
84. П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, ДАН СССР **133**, 337 (1960); Физические проблемы спектроскопии (материалы XIII совещания, Ленинград, 4 июля 1960 г.), т. 1, Л., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 346.
85. M. Jacon, L. Bernard, C. R. Ac. Sci. **B274**, 344 (1972).
86. Y. Kato, H. Takuma, *J. Chem. Phys.* **54**, 5398 (1971); R. J. Clark, C. J. Willis, *J. Chem. Soc. A*, 838 (1971).
87. R. J. Clark, C. J. Willis, *Inorg. Chem.* **10**, 1118 (1971).
88. R. J. Clark, B. K. Hunter, P. D. Mitchell, *J. Chem. Soc. Farad. Trans., ser. II*, **68**, 476 (1972).
89. J. Behringer, сборник «Raman Spectroscopy», v. 1, N.Y., Plenum Press, 1967, p. 168.
90. J. Brandmüller, H. Hacker, *Zs. Phys.* **184**, 14 (1965); A. C. Albrecht, M. C. Hutley, *J. Chem. Phys.* **55**, 4438 (1971).
91. E. D. Schmid, B. Brosa, *ibid.* **56**, 6267 (1972); Preprint, 1972.
92. B. Brosa, Dissertation (Universität Freiburg, 1972).
93. W. Hofmann, H. Moser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **64**, 310 (1960); **68**, 129 (1964).
94. J. Behringer, J. Brandmüller, K. Klauss, *Zs. Naturforsch.* **23a**, 2121 (1968).
95. B. L. Tomlinson, W. L. Peticolas, *J. Chem. Phys.* **52**, 2154 (1970).
96. Л. Л. Крушинский, *Опт. и спектр.* **14**, 767; **15**, 747 (1963).
97. Л. Н. Овандер, ФТТ **4**, 1471 (1962); *Опт. и спектр.* **26**, 519 (1969).
98. В. Н. Луговой, Введение в теорию вынужденного комбинационного рассеяния, М., «Наука», 1968.
99. A. S. Barker, R. Loudon, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 18 (1972).
100. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, М., «Наука», 1970.
101. M. Wahl, *Spectrochim. Acta A* **26**, 1963 (1970).
102. Л. С. Маянц, Б. С. Авербух, Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул, М., «Наука», 1971.
103. E. D. Schmid, G. Berthold, B. Brosa, *Ber. Bunsenges. phys. Chemie* **75**, 1334 (1971).
104. T. C. Damen, R. C. Leite, S. P. Porto, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 9 (1965); L. Nafie, P. Stein, W. Peticolas, *J. Chem. Phys.* **52**, 1584 (1970).
105. И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, *Опт. и спектр.* **17**, 457 (1964); **23**, 894 (1967).
106. Н. К. Сидоров, *ibid.* **26**, 104 (1969).
107. E. Anastassakis, E. Burstein, *Phys. Rev.* **B2**, 1952 (1970).
108. A. A. Maradudin, E. Burstein, *ibid.* **164**, 1081 (1968).
109. О. И. Архангельская, Н. Г. Бахшиев, *Опт. и спектр.* **31**, 53 (1971).
110. L. D. Barron, A. D. Buckingham, *Mol. Phys.* **20**, 1111 (1971); **23**, 145 (1972).
111. I. R. Nair, C. E. Hathaway, *Phys. Lett.* **A30**, 253 (1969).
112. R. J. Kobliska, S. A. Solin, *Sol. Stat. Comm.* **10**, 231 (1972).
113. К. Пойкер, Е. Д. Трифонов, ФТТ **10**, 1705 (1968).
114. а) П. П. Шорыгин, ДАН СССР **87**, 201 (1952); Изв. АН СССР, сер. физ. **17**, 581 (1953); б) L. Rimai, D. Gill, J. L. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1353 (1971).
115. а) Г. А. Воробьева, И. И. Кондиленко, УФЖ **13**, 193 (1968); б) F. Perzi, H. Moser, *J. Mol. Spectr.* **26**, 237 (1968).

116. а) G. Fini, P. Mirone, P. Patella, *ibid.* 28, 144; Л. П. Калашникова, Н. К. Сидоров, *Опт. и спектр.* 28, 260; 29, 421 (1970); б) R. Nogenschier, H. Moser, *Zs. phys. Chem.* 73, 118 (1970); Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова, Н. В. Богачев, *Опт. и спектр.* 30, 693 (1971); В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев, *ibid.* 31, 48.
117. а) В. С. Рязанов, М. М. Сущинский, *ЖЭТФ* 54, 1099 (1968); б) Л. А. Шелепин, *ibid.*, стр. 1463.
118. H. W. Schrötter, *Zs. Elektrochem.* 64, 853 (1960); W. Maier, F. Dörr, *Appl. Spectr.* 14, 1 (1960); W. Krasser, H. W. Nürnberg, *Naturwiss.* 54, 134 (1967); R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Chem. Comm.*, 1565 (1968); W. Krasser, H. W. Nürnberg, *Zs. Naturforsch.* A25, 1394 (1970).
119. а) H. W. Schrötter, J. Brandmüller, сборник «Advances in Molecular Spectroscopy», N.Y., Pergamon Press, 1962, p. 1128; б) L. Rimai, R. G. Kilponen, D. Gill, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3824 (1970).
120. М. Е. Heyde, L. Rimai, R. G. Kilponen, *ibid.* 94, 5222 (1972).
121. а) W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 52, 399 (1970); б) W. Kiefer, H. J. Bernstein, *ibid.* 57, 3017 (1972).
122. W. Kiefer, H. J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* 8, 381 (1971); Preprint, 1972.
123. W. Kiefer, H. J. Bernstein, *Mol. Phys.* 23, 835 (1972).
124. а) Я. С. Бобович, Я. А. Эйдус, *Опт. и спектр.* 16, 424 (1964); б) P. C. Li, J. P. Devlin, H. A. Pohl, *J. Phys. Chem.* 76, 1026 (1972).
125. W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein, *J. Mol. Spectr.* 32, 13 (1969); *Chem. Phys. Lett.* 4, 641 (1970).
126. J. M. Worlock, S. P. Porto, *Phys. Rev. Lett.* 15, 697 (1959).
127. P. J. Hendra, P. M. Stratton, *Chem. Rev.* 69, 342 (1959); P. J. Hendra, E. Loader, *Trans. Farad. Soc.* 67, 828 (1971).
128. D. Gill, R. G. Kilponen, L. Rimai, *Nature* 227 (5259), 743 (1970).
129. M. Tasumi, *Chem. Lett.* 1 (1), 75 (1972).
130. D. G. Rea, *J. Mol. Spectr.* 4, 499 (1960).
131. Я. С. Бобович, Н. М. Беляевская, *Опт. и спектр.* 19, 198 (1965); 22, 345 (1967).
132. R. J. Gillespie, M. J. Morton, *J. Mol. Spectr.* 30, 178 (1969).
133. I. R. Beattie, G. A. Ozin, R. O. Perry, *J. Chem. Soc. A*, 2071 (1970).
134. O. S. Mortensen, *J. Mol. Spectr.* 39, 48 (1971).
135. а) O. S. Mortensen, *Mol. Phys.* 22, 179 (1971); б) W. Kiefer, H. J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* 16, 5 (1972).
136. М. Я. Центер, Я. С. Бобович, *Опт. и спектр.* 12, 54 (1962).
137. L. Bernard, R. Dupeyrat, *J. de Chim. Phys.* 65, 410 (1968).
138. а) В. А. Зубов, *Тр. ФИАН* 30, 3 (1964); б) M. Berjot, M. Jacon, L. Bernard, *C.R. Ac. Sci.* B274, 404 (1972).
139. W. Kiefer, H. J. Bernstein, *J. Mol. Spectr.* 43, 366 (1972).
140. а) D. Gill, R. G. Kilponen, L. Rimai, *Chem. Phys. Lett.* 8, 634 (1971); б) W. Kiefer, H. J. Bernstein, *Appl. Spectr.* 25, 500, 609 (1971).
141. а) M. Berjot, M. Jacon, L. Bernard, *Canad. J. Spectr.* 17, 60 (1972); б) M. Jacon, M. Berjot, L. Bernard, *C.R. Ac. Sci.* B273, 956 (1971).
142. W. Kiefer, H. W. Schrötter, *J. Chem. Phys.* 53, 1612 (1970).
143. M. Jacon, M. Berjot, L. Bernard, *C.R. Ac. Sci.* B273, 595 (1971).
144. M. Berjot, M. Jacon, L. Bernard, *Opt. Comm.* 4, 117, 246 (1971); 5, 94 (1972).
145. Т. М. Иванова, Л. А. Яновская, П. П. Шорыгин, *Опт. и спектр.* 18, 206 (1965).
146. M. C. Hutley, D. J. Jacobs, *Chem. Phys. Lett.* 3, 711 (1969).
147. M. C. Hutley, D. J. Jacobs, *ibid.* 6, 269 (1970).
148. L. Chiu, *J. Chem. Phys.* 52, 366 (1970).
149. J. F. Scott, T. C. Damen, R. C. Leite, *Sol. State Comm.* 7, 953 (1969).
150. R. C. Leite, J. F. Scott, *Phys. Rev. Lett.* 22, 130, 780 (1969).
151. A. Pinczuk, E. Burstein, *ibid.* 21, 1073 (1968).
152. R. M. Martin, T. C. Damen, *ibid.* 26, 86 (1971).
153. J. F. Scott, *Sol. State Comm.* 9, 759 (1971).
154. A. Pinczuk, L. Brillson, E. Burstein, *Phys. Rev. Lett.* 27, 317 (1971).
155. J. F. Scott, *Phys. Rev.* B2, 1209 (1970).
156. J. F. Scott, T. C. Damen, *ibid.* B3, 1295 (1971).
157. M. V. Klein, S. P. Porto, *Phys. Rev. Lett.* 22, 782 (1969).
158. J. F. Scott, R. C. Leite, T. C. Damen, *Phys. Rev.* 188, 1285 (1969).
159. A. K. Ganguly, J. L. Birman, *ibid.* 162, 806 (1967).
160. P. J. Colwell, M. V. Klein, *Sol. State Comm.* 8, 2095 (1970).
161. J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* 182, 945 (1969).
162. M. P. Fontana, E. Mulazzi, *Phys. Rev. Lett.* 25, 1102 (1970).

163. E. Burstein, D. L. Mills, A. Pinczuk, *ibid.* **22**, 348 (1969).
164. J. M. Ralston, R. L. Wadsack, R. K. Chang, *ibid.* **25**, 814 (1970).
165. E. Anastassakis, C. H. Perry, *Phys. Rev.* **B4**, 1251 (1971).
166. R. M. Martin, *ibid.*, p. 3676.
167. а) W. G. Nilsen, *ibid.* **182**, 838 (1969); б) J. D. Masso, C. Y. She, D. Edwards, *Phys. Rev.* **B1**, 4179 (1970); W. D. Johnston, *ibid.*, p. 3494.
168. Е. Ф. Гросс, А. Г. Плюхин, Л. Г. Суслина, *Письма ЖЭТФ* **15**, 312 (1972).
169. F. Cerdeira, W. Dreybrodt, M. Cardona, *Sol. State Comm.* **10**, 591 (1972).
170. R. L. Wadsack, R. K. Chang, *ibid.*, p. 45.
171. J. B. Renucci, M. A. Renucci, M. Cardona, *ibid.* **9**, 1235 (1971).
172. T. C. Damen, J. F. Scott, *ibid.*, p. 383.
173. а) T. C. Damen, J. Shah, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 249 (1971); б) L. Brillson, E. Burstein, *ibid.* **27**, 808.
174. C. K. Patel, R. E. Slusher, *Phys. Rev.* **167**, 413 (1968); **177**, 1200 (1969); P. A. Fleury, J. F. Scott, *ibid.* **B3**, 1979 (1971); S. R. Brueck, A. Mooradian, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 161 (1972).
175. а) F. A. Blum, *Phys. Rev.* **B1**, 1125 (1970); б) В. И. Макаров, *ЖЭТФ* **55**, 704 (1968).
176. J. F. Scott, R. F. Leheny, J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **B2**, 3883 (1970); W. J. Brya, *Sol. State Comm.* **9**, 2271 (1971); R. Srivastava, L. L. Chase, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 727 (1971).
177. A. Kiel, J. F. Scott, *Phys. Rev.* **B2**, 2033 (1970); P. Grünberg, J. A. Koningstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 4584 (1970).
178. М. В. Мелищук, Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак, *ЖПС* **16**, 642 (1972).
179. A. H. Kalantar, E. S. Franzosa, K. K. Innes, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 335 (1972).
180. M. E. Koenig, M. Bigorne, *Spectrochim. Acta* **A28**, 1693 (1972).
181. W. Rohman, E. Welsch, *Zs. phys. Chem.* **250**, 237 (1972).
182. T. Fukumoto, H. Yoshida, S. Nakashima, *J. Phys. Soc. Japan* **32**, 1674 (1972).
-