

535.36

## ДВА ПОДХОДА К УЧЕТУ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ В МОЛЕКУЛЯРНОМ РАССЕЯНИИ СВЕТА

Н. Б. Баранова, Б. Я. Зельдович

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	421
2. Распределенно-дипольный подход в теории молекулярного рассеяния света . . . . .	424
3. Право-левая асимметрия спектра рассеянного в газе света, обусловленная столкновениями с хиральными молекулами (РД-подход) . . . . .	427
4. Локально-мультипольный (ЛМ) подход к рассеянию света на право-лево-несимметричных молекулах . . . . .	430
а) Разложение наведенных мультипольных моментов молекулы по степеням $a/\lambda$ и соотношения симметрии (431). б) Дифференциальное по углу сечение рассеяния света в ЛМ-подходе (434). в) Интегральное по углу сечение рассеяния (437). г) «Полный опыт» в рамках ЛМ-подхода (438).	
5. Области применимости РД- и ЛМ-подходов . . . . .	439
6. Вращательное комбинационное рассеяние света на нецентросимметричных молекулах . . . . .	443
Приложение . . . . .	445
1. Разложение тензоров $\hat{\rho}$ и $\hat{A}$ перекрестных поляризуемостей на представления, неприводимые относительно группы вращений (445). 2. О разложении интенсивности излучения по степеням $a/\lambda$ в электродинамике (446). 3. Новые линии чисто вращательного комбинационного рассеяния света на молекулах метана $\text{CH}_4$ (448). 4. Новые линии чисто вращательного комбинационного рассеяния света на молекулах изотопически-замещенного водорода $\text{HD}$ (449).	
Цитированная литература . . . . .	450

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство оптических явлений очень хорошо описывается в электрически-дипольном приближении для взаимодействия световой волны с атомами и молекулами. Применимость этого приближения обусловлена наличием весьма малого параметра  $a/\lambda \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ , где  $a \sim 10^{-7} - 10^{-8}$  см — размеры атома или молекулы,  $\lambda \sim 10^{-4} - 10^{-3}$  см — длина волны видимого или инфракрасного света. Поэтому в общем случае поправки, зависящие от волнового вектора  $\mathbf{k}$  световой волны ( $|\mathbf{k}| = 2\pi n/\lambda$ , где  $n$  — показатель преломления) и носящие название эффектов пространственной дисперсии (см. <sup>1</sup>), имеют относительный порядок малости  $ka \sim a/\lambda$  или более высокой степени по этому параметру. С другой стороны, формально в электродинамике для применимости дипольного приближения необходимо выполнение условия  $b/\lambda \ll 1$ , где  $b$  — размеры излучающей системы. Если под излучающей системой подразумевать все атомы и молекулы данной среды (твердого тела, жидкости или газа), то в оптике, как правило, выполняется противоположное условие,  $b/\lambda \gg 1$ . Разрешение этого кажущегося противоречия состоит в том, что в большинстве случаев различные атомы и молекулы излучают или взаимодействуют

с общим полем излучения статистически независимо. Поясним это подробнее.

В случае прямого излучения, а также и в случае рассеяния, *спектральный* состав испущенных фотонов с волновым вектором  $\mathbf{k}_2$  и частотой  $\omega_2$  определяется пространственно-временным коррелятором тока  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ :

$$I(\mathbf{k}_2, \omega_2) \propto \int d^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}') d(t'' - t') \langle j^*(\mathbf{r}', t') j(\mathbf{r}'', t'') \rangle \times \\ \times \exp[i\omega_2(t'' - t') - i\mathbf{k}_2(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')] \quad (1.1)$$

*Интегральные по частоте* характеристики излучения или рассеяния при этом определяются коррелятором токов при совпадающих временах:

$$\int I(\mathbf{k}_2, \omega_2) d\omega_2 \propto 2\pi \int \langle j^*(\mathbf{r}', t) j(\mathbf{r}'', t) \rangle d^3(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \exp[-i\mathbf{k}_2(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')] \quad (1.2)$$

Но при совпадающих временах корреляция амплитуд прямого излучения, или корреляция флуктуаций параметров среды, определяющих рассеяние света, простирается, как известно, лишь на расстояния порядка атомных размеров (при этом мы не рассматриваем особых случаев, например, сред, близких к точкам фазовых переходов). Поэтому *интегральные по частоте* характеристики прямого излучения, а также и рассеяния, действительно в пренебрежении поправками  $\sim a/\lambda$  могут быть рассчитаны в электрически-дипольном приближении и оказываются не зависящими от  $\mathbf{k}$  для прямого излучения или от  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$  для рассеяния. Тем самым, для интегральных по частоте величин эффекты пространственной дисперсии очень малы — порядка  $a/\lambda$  или меньше.

Существенно иная ситуация имеет место для *дифференциальных по частоте* характеристик. Мы ограничимся обсуждением лишь задачи о рассеянии света, и притом только в жидкостях и газах (по поводу пространственной дисперсии в твердых телах см.<sup>1)</sup>). Сильные эффекты пространственной дисперсии в газах для задачи об обычном однофотонном поглощении обсуждаются в нашей работе<sup>2</sup>.

Спектр рассеянного света обычно рассматривается в приближении, которое может быть названо «*распределенно-дипольным*» (в дальнейшем — РД). В этом приближении плотность тока  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  в данной точке пространства  $\mathbf{r}$  и в данный момент времени  $t$  дается дипольным выражением вида

$$j_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} [\delta\epsilon_{ik}(\mathbf{r}, t, \omega) E_k(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} + \text{к. с.}], \quad (1.3)$$

где  $\mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}$  — поле падающей волны,  $\delta\epsilon_{ik}(\mathbf{r}, t, \omega)$  — флуктуация диэлектрической проницаемости. Существенно, что в самом выражении (1.3) для связи  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{E}$  пространственная дисперсия не учитывается. Подстановка  $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_1 e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}}$  и вычисление поля рассеянной волны в дальней зоне позволяет найти сечение рассеяния единицей объема, дифференциальное по частоте  $\omega_2$ , направлению рассеяния  $\mathbf{n}_2 = \mathbf{k}_2/k_2$  и поляризации  $\mathbf{e}_2$ :

$$\frac{dR}{d\omega} = \frac{1}{(4\pi)^2} \left( \frac{\omega_2}{c} \right)^4 e_{2i} e_{1k}^* e_{2l}^* e_{1m} T_{iklm}(\delta\omega, \mathbf{q}), \quad (1.4a)$$

$$T_{iklm}(\delta\omega, \mathbf{q}) =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int d^3\mathbf{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle \delta\epsilon_{ik}^*(\mathbf{R}, t) \delta\epsilon_{lm}(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t + \tau) \rangle \exp(-i\delta\omega\tau + i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (1.4b)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \quad \delta\omega = \omega_1 - \omega_2. \quad (1.4b)$$

Характерная особенность РД-приближения (1.4а), (1.4б) состоит в том, что даже дифференциальное по частоте сечение рассеяния зависит не от волновых векторов  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  падающей и рассеянной волн в отдельности, а только от их разности  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ . Как функция частоты рассеянного поля  $\omega_2$ , тензор  $T_{iklm}$  из (1.4б) также зависит в основном от разности  $\delta\omega = \omega_1 - \omega_2$ , поскольку вдали от резонанса зависимость  $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t, \omega)$  от частоты  $\omega$  является плавной.

«Пространственная дисперсия», т. е. зависимость от  $\mathbf{q}$  тензора  $T_{iklm}$ , определяющего спектр рассеянного света, хорошо изучена экспериментально. Это и поляризованный дублет Мандельштама — Бриллюэна со сдвигом частоты  $\Delta\omega = \pm qv_L$ , и деполяризованный дублет (тонкая структура крыла линии Рэлея, см.<sup>3</sup>), имеющий сдвиг  $\Delta\omega = \pm qv_T$ , где  $v_L$  и  $v_T$  — скорости продольного и поперечного гиперзвука в жидкости, и многое другое (см., например, <sup>4,5</sup>). Проведенное в <sup>6</sup> феноменологическое рассмотрение задачи в РД-приближении позволило также учесть возможные эффекты право-левой асимметрии рассеивающей среды; результаты этого рассмотрения будут кратко сформулированы в гл. 2 статьи.

Следует отметить, что подход, который мы называем распределенно-дипольным, широко используется также и в электродинамических задачах о поглощении и преломлении, например в разнообразных вопросах физики плазмы. Хорошей иллюстрацией является теория аномального скин-эффекта. Здесь эффекты пространственной дисперсии являются сильными в том смысле, что длина свободного пробега электронов  $l$  оказывается много большей, чем характерный масштаб  $a \sim k^{-1}$  изменения поля,  $kl \gg 1$ , где  $k$  — эффективное значение волнового вектора. Тем не менее этот эффект обычно рассматривается с учетом действия на электроны лишь электрического поля в данной точке траектории электрона, т. е. без учета силы Лоренца. Это и соответствует «распределенному в пространстве» дипольному взаимодействию. В настоящей работе, мы, однако, ограничиваемся лишь задачами рассеяния света и оставляем задачи поглощения и преломления в стороне.

С другой стороны, явление естественной оптической активности жидкостей, состоящих из право-левонесимметричных молекул (а также газов и твердых тел), рассматривается как эффект пространственной дисперсии первого порядка по  $a/\lambda$ . Это явление состоит в различии коэффициентов преломления (а в области полос поглощения — в различии коэффициентов поглощения) для право- и левополяризованного света. Для описания этого явления приходится пойти дальше чисто дипольного приближения и учитывать также *магнитно-дипольное* и (для твердых тел) *электрически-квадрупольное* взаимодействие молекул со световой волной; см., например, <sup>7,8</sup>.

В последние годы в работах Баррона, Букингема и др. (см., например, <sup>9,10</sup>) развивалась теория рассеяния света на право-левонесимметричных молекулах, также потребовавшая учета *магнитно-дипольного* и *электрически-квадрупольного* взаимодействия. Такой подход может быть назван «локально-мультипольным» (в дальнейшем — ЛМ). Было предсказано, а затем и обнаружено экспериментально (см. обзор <sup>10</sup>) различие сечений комбинационного рассеяния для право- и левополяризованных падающих волн. Теория Баррона и Букингема (ЛМ-подход) для право-левой асимметрии рассеяния <sup>9,10</sup> находится примерно в таком же отношении к теории естественной оптической активности, в каком теория электрически-дипольного рассеяния (Плачек, 1930 г. <sup>11</sup>; см. также <sup>12, 13</sup>) находится по отношению к теории обычного электрически-дипольного показателя преломления. Ниже в гл. 4 кратко сформулированы основные моменты ЛМ-подхода с изложением новых результатов по вопросу о «полном опыте».

В гл. 5 показано, что право-левонесимметричные слагаемые РД-приближения при учете зависимости лишь в 1-м порядке по  $q = k_1 - k_2$  соответствуют «двухгруппному» механизму<sup>14</sup> право-левонесимметричных слагаемых ЛМ-подхода.

В гл. 3 на основе модели столкновений право-левонесимметричных молекул в газе в рамках РД-подхода предсказывается, что право-левонесимметричные слагаемые в дифференциальном по частоте сечении рассеяния могут быть относительно большими (порядка  $\sim 0,01 - 0,1$ ), если спектральное разрешение  $\Delta\omega$  лучше величины  $qv_T$  ( $v_T$  — тепловая скорость молекул), а длина свободного пробега  $l$  удовлетворяет условию  $ql \sim 1$ . В то же время в интегральном по частоте сечении рассеяния право-левонесимметричные слагаемые должны по-прежнему иметь порядок малости  $ka \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  в соответствии с результатами ЛМ-подхода.

Наконец, в гл. 6 предсказывается возможность наблюдения новых линий вращательного комбинационного рассеяния в газе — переходы с  $\Delta J = \pm 1, \pm 3$  для нецентросимметричных молекул, с сечением рассеяния  $\sim 10^{-6}$  от рэлеевского. Такие линии появляются во втором порядке по  $a/\lambda$  за счет высших (по сравнению с диполем) мультипольностей в излучении.

Отметим, что обсуждаемые эффекты пространственной дисперсии (т. е. эффекты нелокальности) в рассеянии адекватно описываются лишь одним из двух упомянутых подходов. Можно сказать, что различие в подходах связано с различием самих механизмов проявления нелокальности. В случае ЛМ-подхода речь идет о нелокальности отклика наведенного тока на поле в пределах индивидуальной молекулы. В отличие от этого, в РД-подходе рассматривается нелокальность, связанная с движением молекул и их корреляцией в пространстве.

## 2. РАСПРЕДЕЛЕННО-ДИПОЛЬНЫЙ ПОДХОД В ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Как было сказано во введении, дифференциальное по частоте сечение рассеяния света в РД-приближении определяется тензором  $T_{iklm}(\delta\omega, q)$  из (1.4). Для нахождения наиболее общего вида такого тензора без использования каких-либо моделей удобно, следуя<sup>6</sup>, учесть свойства симметрии интеграла (1.4). Именно, для жидкости или газа, т. е. сред, инвариантных относительно группы вращений, симметрия интеграла (1.4) соответствует однопараметрической группе вращений вокруг направления  $n$  волнового вектора  $q = qn$  (в дальнейшем мы ее будем называть малой группой). В приближении Плачека мы пренебрегаем рассеянием антисимметричного типа (о рассеянии такого типа см. подробнее в<sup>15,16</sup>). При этом симметричный вещественный тензор  $\delta\epsilon_{ik}(r, t)$  раскладывается на две неприводимые (по отношению к группе трехмерных вращений) составляющие: скалярную и симметричную бесследовую. Далее, скаляр трехмерной группы вращений является одновременно и неприводимым скалярным представлением малой группы, а симметричный бесследовый тензор трехмерного пространства порождает скалярное, векторное ( $V_i$ ) и бесследовое тензорное ( $\tilde{\epsilon}_{ik}$ ) представления малой группы \*):

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{3} \epsilon_{ii} \delta_{ik} + \left( \epsilon_{ik} - \frac{1}{3} \epsilon_{ii} \delta_{ik} \right) =$$

$$= \frac{1}{3} \epsilon_{ii} \delta_{ik} + \frac{1}{6} (\epsilon_{ii} - 3\epsilon_{pt}n_p n_t) (\delta_{ik} - 3n_i n_k) + V_i n_k + n_i V_k + \tilde{\epsilon}_{ik}, \quad (2.1a)$$

$$V_i = \epsilon_{ip}n_p - n_i \epsilon_{pt}n_p n_t; \quad (2.1b)$$

\*) Строго говоря, двумерные представления ( $V_i$ ) и ( $\tilde{\epsilon}_{ik}$ ) являются неприводимыми лишь для более широкой группы симметрии — группы  $C_{\infty v}$  вращений вокруг оси  $n$

Здесь и в дальнейшем мы опускаем знак  $\delta$  у символа флуктуации  $\delta\epsilon_{ik}$ . В формуле (2.1а) через  $\tilde{\epsilon}_{ik}$  обозначен симметричный бесследовой тензор в пространстве двух измерений, ортогональном к  $\mathbf{n}$ . При вычислении интеграла (1.4б) от коррелятора  $\langle \epsilon_{ik}(\mathbf{r}, t) \times \epsilon_{lm}(\mathbf{r}', t') \rangle$  можно воспользоваться результатами теории групп, согласно которым ненулевое среднее значение дадут лишь произведения одинаковых представлений малой группы. Это дает (см. <sup>6</sup>)

$$\begin{aligned} T_{iklm} = & M_1 \delta_{ik} \delta_{lm} + M_2 [\delta_{ik} (\delta_{lm} - 3n_l n_m) + \delta_{lm} (\delta_{ik} - 3n_i n_k)] + \\ & + M_3 (\delta_{ik} - 3n_i n_k) (\delta_{lm} - 3n_l n_m) + \\ & + M_4 (n_k n_l \delta_{im}^{(2)} + n_k n_m \delta_{il}^{(2)} + n_i n_l \delta_{km}^{(2)} + n_i n_m \delta_{kl}^{(2)}) + \\ & + M_5 (\delta_{il}^{(2)} \delta_{km}^{(2)} + \delta_{im}^{(2)} \delta_{kl}^{(2)} - \delta_{ik}^{(2)} \delta_{lm}^{(2)}) + i M_6 (e_{ilp} \delta_{km} + \\ & + e_{im p} \delta_{kl} + e_{kl p} \delta_{im} + e_{km p} \delta_{il}) n_p + i (M_7 - M_6) (e_{ilp} n_k n_m + e_{im p} n_k n_l + \\ & + e_{kl p} n_i n_m + e_{km p} n_i n_l) n_p. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь введено обозначение

$$\delta_{ik}^{(2)} = \delta_{ik} - n_i n_k. \quad (2.3)$$

Величины  $M_1 \div M_5$  являются скалярными, а  $M_6, M_7$  — псевдоскалярными вещественными функциями скалярных аргументов  $\delta\omega$  и  $|\mathbf{q}|$  и определяются равенствами

$$M_\alpha(\delta\omega, |\mathbf{q}|) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \cdot e^{-i\delta\omega\tau} \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \Phi_\alpha(\mathbf{r}, \tau), \quad (2.4)$$

где

$$\Phi_1 = \frac{1}{9} \langle \epsilon_{ss}(0) \epsilon_{il}(\mathbf{r}, \tau) \rangle, \quad (2.5)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{18} \langle \epsilon_{ss}(0) [\epsilon_{il}(\mathbf{r}, \tau) - 3\epsilon_{lm}(\mathbf{r}, \tau) n_l n_m] \rangle, \quad (2.6)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{36} \langle [\epsilon_{il}(0) - 3\epsilon_{st}(0) n_s n_t] [\epsilon_{il}(\mathbf{r}, \tau) - 3\epsilon_{lp}(\mathbf{r}, \tau) n_l n_p] \rangle, \quad (2.7)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{2} \langle V_p(0) V_p(\mathbf{r}, \tau) \rangle \equiv \langle \epsilon_{xz}(0) \epsilon_{xz}(\mathbf{r}, \tau) \rangle, \quad (2.8)$$

$$\Phi_5 = \langle \epsilon_{xy}(0) \epsilon_{xy}(\mathbf{r}, \tau) \rangle, \quad (2.9)$$

$$\Phi_6 = -\frac{i}{2} \left\langle \epsilon_{xy}(0) \frac{\epsilon_{xx}(\mathbf{r}, \tau) - \epsilon_{yy}(\mathbf{r}, \tau)}{2} \right\rangle, \quad (2.10)$$

$$\Phi_7 = -i \langle \epsilon_{xz}(0) \epsilon_{yz}(\mathbf{r}, \tau) \rangle. \quad (2.11)$$

Здесь для функций  $\Phi_4 \div \Phi_7$  приведены их выражения в системе координат, в которой ось  $z$  направлена вдоль  $\mathbf{n}$ .

и отражений в плоскостях, проходящих через  $\mathbf{n}$ . В отличие от этого, группа  $C_\infty$  чистых вращений (без отражений) является абелевой и содержит лишь одномерные неприводимые представления. При этом, например, векторное представление  $(V_i)$  распадается на два неприводимых, соответствующих циркулярно-поляризованным векторам типа  $(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y)$ , где  $\mathbf{n} = \mathbf{e}_z$ ; аналогично распадаются на два циркулярных представления и величины  $(\tilde{\epsilon}_{ik})$ . Разложение такого типа особенно удобно для систем с сильной право-левой несимметрией; оно было введено в работе <sup>27</sup> в связи с задачей о рассеянии света вблизи точки фазового перехода из изотропной жидкости в холестерический жидкий кристалл (используемый в <sup>27</sup> подход соответствует РД-подходу в нашей терминологии). Наоборот, для систем со слабой право-левой несимметрией более удобным является разложение вида (2.1а). Мы благодарны Н. В. Табiryну за обсуждение этого вопроса.

Разложения такого типа и интегралы от корреляторов различных компонент тензора  $\delta\epsilon_{ik}$  неоднократно записывались и обсуждались в литературе; см., например, <sup>4,5</sup>. Наиболее существенное отличие нашего разложения тензора  $T_{iklm}$  от соответствующих формул из <sup>4,5</sup> состоит в том, что мы допускаем возможность право-левой несимметрии свойств исследуемой жидкости или газа. Благодаря этому в нашем разложении появились псевдоскалярные слагаемые, пропорциональные  $M_6$  и  $M_7 - M_6$ .

Следует отметить, что хотя формальное выражение (2.2) для  $T_{iklm}$  содержит два независимых право-левонесимметричных слагаемых,  $\propto M_6$  и  $\propto (M_7 - M_6)$ , в реальной ситуации срабатывает практически лишь член  $\propto M_6$  (см.<sup>6</sup>). Это связано со следующим обстоятельством. Единичные векторы поляризации  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  для падающей и рассеянной волн всегда ортогональны к соответствующим направлениям распространения  $\mathbf{n}_1 = \mathbf{k}_1/k_1$ ,  $\mathbf{n}_2 = \mathbf{k}_2/k_2$ , так что  $(\mathbf{n}_1\mathbf{e}_1) = 0$ ,  $(\mathbf{n}_2\mathbf{e}_2) = 0$ . Если же сдвиг частоты  $\delta\omega = \omega_1 - \omega_2$  при рассеянии мал по сравнению с частотой света  $\omega_1$ , то приближенно можно положить  $|\mathbf{k}_1| \approx |\mathbf{k}_2|$ , и

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{q}}{q} = \frac{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2}{|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|} \approx \frac{\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2}{|\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2|}. \quad (2.12)$$

В приближении (2.12) тензорная структура, входящая в сечение с коэффициентом  $M_7 - M_6$ , дает тождественный нуль после умножения на орты поляризации.

Для измерения всех шести функций  $M_1 \div M_6$ , которые в рассматриваемом РД-подходе определяют дифференциальное по частоте сечение рассеяния, нужен набор не менее чем из шести независимых опытов с различными поляризациями падающей и рассеянной волн. Рассмотрим для определенности случай рассеяния на угол  $90^\circ$ . При этом удобно выбрать оси координат как на рис. 1.

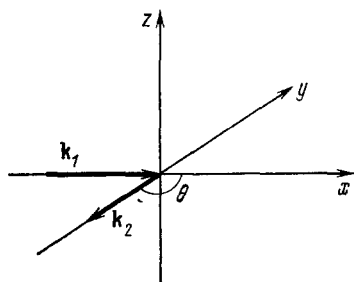


Рис. 1. Расположение координатных осей в задаче о рассеянии света на угол  $\theta = 90^\circ$ .

Здесь  $\mathbf{k}_1$  — волновой вектор падающего света,  $\mathbf{k}_2$  — то же для рассеянного света

Если среда является право-левосимметричной, то необходимы только пять опытов, поскольку при этом  $M_6 = 0$ . Из них опыты такого типа, в которых используются различные, но только линейные (не эллиптические) поляризации рассеянной волны при произвольных поляризациях падающей волны, позволяют определить лишь четыре линейно-независимые комбинации из пяти функций  $M_1 - M_6$ . То же относится и к случаю, когда падающая волна представлена

лишь линейными поляризациями, а рассеянная — произвольными. Для осуществления «полного опыта» необходимо добавить еще какое-либо измерение, в котором как падающая, так и рассеянная волны имели бы не линейные, а какие-либо эллиптические поляризации. Примером такого «полного опыта» является набор интенсивностей рассеяния (дифференциальных по частоте)

$$I_{zz}, I_{zx} \equiv I_{yz}, I_{yx}, I_{45^\circ 45^\circ}, I_{\text{ПЛ}}. \quad (2.13)$$

Здесь первый индекс указывает на поляризацию падающей, а второй — рассеянной волны соответственно; индексом  $45^\circ$  обозначена линейная поляризация, наклоненная на угол  $45^\circ$  к плоскости рассеяния, индексом П (Л) обозначена правая (левая) круговая поляризация.

Для определения всех шести функций  $M_1 \div M_6$  (в случае право-левонесимметричной среды) достаточно к набору (2.13) добавить, например,

измерение  $I_{\text{пп}}$ . Интересно отметить, что псевдоскалярное слагаемое  $\propto M_6$  не дает вклада ни в одну из интенсивностей набора (2.13), в то время как в величину  $I_{\text{пп}}$  слагаемое  $\propto M_6$  уже дает вклад. Если же нас интересует именно право-левонесимметричное слагаемое  $M_6$ , то для его определения достаточно измерить, например, такую разность:

$$M_6 \propto I_{\text{пх}} - I_{\text{лх}}. \quad (2.14)$$

Измерение разности (2.14) может быть технически достаточно удобным (ср. с экспериментами, описанными в обзоре<sup>10</sup>) благодаря возможности быстрого переключения поляризации падающей волны с правой круговой на левую круговую и обратно без изменения интенсивности. Величина  $\Delta_x$ , определяемая как

$$\Delta_x = \frac{I_{\text{пх}} - I_{\text{лх}}}{I_{\text{пх}} + I_{\text{лх}}}, \quad (2.15)$$

характеризует (ср. с<sup>10</sup>) степень право-левой асимметрии сечения рассеяния, в данном случае — дифференциального по частоте.

### 3. ПРАВО-ЛЕВАЯ АСИММЕТРИЯ СПЕКТРА РАССЕЯННОГО В ГАЗЕ СВЕТА, ОБУСЛОВЛЕННАЯ СТОЛКНОВЕНИЯМИ С ХИРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ (РД-ПОДХОД)

В настоящей главе мы рассмотрим приложение РД-подхода к вопросу о право-левонесимметричных слагаемых в спектре комбинационного рассеяния света в газе, содержащем хиральные (т. е. право-левонесимметричные) молекулы. С этой целью мы рассмотрим вращательный или колебательно-вращательный комбинационный переход, например, с  $\Delta J = +2$  в какой-либо молекуле. Для упрощения дальнейших рассуждений мы будем считать эту молекулу двухатомной и тем самым право-левосимметричной. Мы будем считать, что газ малой плотности исследуемых двухатомных молекул погружен в более плотный газ хиральных молекул. Столкновения с хиральными молекулами возмущают вращение двухатомных молекул и тем самым дают вклад в ударное уширение и в ударный сдвиг  $\Gamma + i\Delta\omega$ . В ударной теории уширения спектральных линий (см. <sup>17, 18</sup>) эти величины принято выражать через сечения  $\sigma' + i\sigma''$  уширения и сдвига линии,  $\Gamma + i\Delta\omega = Nv_T(\sigma' + i\sigma'')$ , где  $N$  — плотность возмущающих частиц (пертурбаторов, в нашем случае — хиральных молекул),  $v_T$  — относительная скорость сталкивающихся молекул; при этом мы будем предполагать, что двухатомные молекулы — более легкие, чтобы учитывать только их скорость  $v$ .

Сделаем наиболее существенное для всего дальнейшего предположение о том, что в процессе столкновения с пертурбаторами проявляется хиральная природа последних. Именно, мы предположим, что сечения уширения и сдвига линии содержат право-левонесимметричные слагаемые, зависящие от взаимной ориентации линейной скорости  $v$  и угловой скорости  $\Omega$  двухатомной молекулы:

$$\Gamma + i\Delta\omega = Nv_T \left[ a' + ia'' + (b' + ib'') \frac{v\Omega}{|\Omega|v_T} \right]. \quad (3.1)$$

При этом знак величин  $b'$  и  $b''$  меняется при замене «правых» пертурбаторов на «левые», в соответствии с псевдоскалярностью величины  $(v\Omega)$ .

Мы хотим найти механизм возникновения право-левонесимметричного рассеяния света, пропорционального  $M_6$  из формулы (2.2), за счет псевдоскалярного вклада в сечение ударного уширения (3.1). Для целей каче-

ственного обсуждения этого механизма мы рассмотрим следующую геометрию опыта. Пусть рассеянный свет регистрируется в направлении точно назад (рассеяние на  $180^\circ$ ), и будем обсуждать два типа опытов в отношении поляризаций падающего и рассеянного света:  $(\Pi \rightarrow \Pi)$  и  $(\Pi \rightarrow \Pi)$ , т. е. опыты с чисто круговыми поляризациями. Из формул (1.4а) и (2.2) следует, что для рассеяния назад

$$I_{\Pi\Pi} = A (M_5 + M_6), \quad I_{\Pi\Pi} = A (M_5 - M_6), \quad (3.2)$$

$$M_6 (\delta\omega, q) = (2A)^{-1} (I_{\Pi\Pi} - I_{\Pi\Pi}),$$

где  $A$  — некоторая константа.

Условие  $\Delta J = +2$  означает, что при рассеянии света удвоенная «частота вращения»  $2\Omega_{\text{вр}} = 4\pi cB (2J + 3)$  прибавляется к частоте падающего света  $\omega$  для чисто вращательного перехода или к частоте  $\omega + \omega_{\text{кол}}$ , сдвинутой на колебательный квант  $\hbar\omega_{\text{кол}}$ , для колебательно-вращательного перехода. Выберем положительное направление оси  $x$  вдоль волнового вектора  $\mathbf{k}_1$  падающего света. Тогда простые квазиклассические вычисления, а также квантовомеханические формулы для матричных элементов (см., например, <sup>19</sup>, § 107) показывают, что в рассеяние  $\Pi \rightarrow \Pi$  на  $180^\circ$  с  $\Delta J = +2$  дают вклад в основном молекулы с угловой скоростью  $\Omega_x < 0$ , а в рассеянии  $\Pi \rightarrow \Pi$  в основном срабатывают молекулы с  $\Omega_x > 0$ . В этой связи для целей качественной интерпретации мы заменим истинное распределение молекул по направлениям угловой скорости  $\Omega$  (или по  $m$ -компонентам на квантовом языке) на двухточечное: будем считать, что половина молекул имеет  $\Omega_y = \Omega_z = 0$ ,  $\Omega_x = +\Omega$ , а другая половина имеет  $\Omega_y = \Omega_z = 0$ ,  $\Omega_x = -\Omega$ .

Для дальнейшего будет существенным доплеровское уширение линии рассеяния  $\Delta\omega_D = qv_T$ , обусловленное поступательным тепловым движением молекул, и соотношение между величинами ударного и доплеровского уширений. Параметр  $(\Gamma/\Delta\omega_D)^{-1}$  может быть переписан в виде

$$\frac{\Delta\omega_D}{\Gamma} = \frac{qv_T}{Nv_T\sigma} = ql, \quad (3.3)$$

где  $l = (N\sigma)^{-1}$  — длина свободного пробега молекулы по отношению к сбою фазы рассматриваемого перехода. Интересующий нас эффект пропадает как при очень малой, так и при очень большой плотности пертурбаторов  $N$ .

В самом деле, в первом случае,  $N \rightarrow 0$ , величина  $ql \rightarrow \infty$ . При этом столкновения наших двухатомных молекул с пертурбаторами вообще отключаются. Переход в систему покоя каждой из рассеивающих молекул позволяет поместить ее в начало координат  $\mathbf{r} = 0$  на бесконечно продолжительный интервал времени, и эффекты пространственной дисперсии в рассеянии, связанные с наличием фазового множителя  $e(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ , при  $\mathbf{r} = 0$  не работают. Единственное, что дает такой переход в движущуюся систему координат и обратно, это доплеровский сдвиг частоты  $\Delta\omega_D = \mathbf{q}\mathbf{v}$ . При этом пространственная дисперсия проявляется только в доплеровской форме спектра, но не в поляризационной структуре. В другом предельном случае,  $N \rightarrow \infty$ , величина  $ql \rightarrow 0$ . За время свободного (по отношению к сбою фазы на рассматриваемом переходе) пробега молекула проходит очень малое расстояние  $l \ll q^{-1}$ . При этом эффекты пространственной дисперсии имеют малость  $\sim ql$ . Таким образом, остается наиболее интересная область давлений пертурбаторов, такая, что  $\Gamma \sim \Delta\omega_D$ , т. е.  $ql \sim 1$ .

Для целей качественного объяснения механизма возникновения правой асимметрии в рассеянии истинное трехмерное максвелловское распределение молекул по скоростям мы также заменим на двухточечное:



пусть половина молекул имеет  $v_y = v_z = 0, v_x = +v_T$ , а другая половина имеет  $v_y = v_z = 0, v_x = -v_T$ . Итак, качественная модель соответствует следующему распределению вероятностей  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{\Omega}$  в один и тот же момент времени:

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{\Omega}) = f_1(\mathbf{v}) f_2(\mathbf{\Omega}) = \left[ \frac{1}{2} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{e}_x v_T) + \frac{1}{2} \delta(\mathbf{v} + \mathbf{e}_x v_T) \right] \left[ \frac{1}{2} \delta(\mathbf{\Omega} - \mathbf{e}_x \Omega_0) + \frac{1}{2} \delta(\mathbf{\Omega} + \mathbf{e}_x \Omega) \right]. \quad (3.4)$$

Рассмотрим влияние псевдоскалярной части уширения  $b'$ , приняв  $b'' = 0$ . (Влияние право-левонесимметричной части сдвига линии  $b'' \neq 0$  при  $b' = 0$  может быть рассмотрено аналогично). На рис. 2 представлены

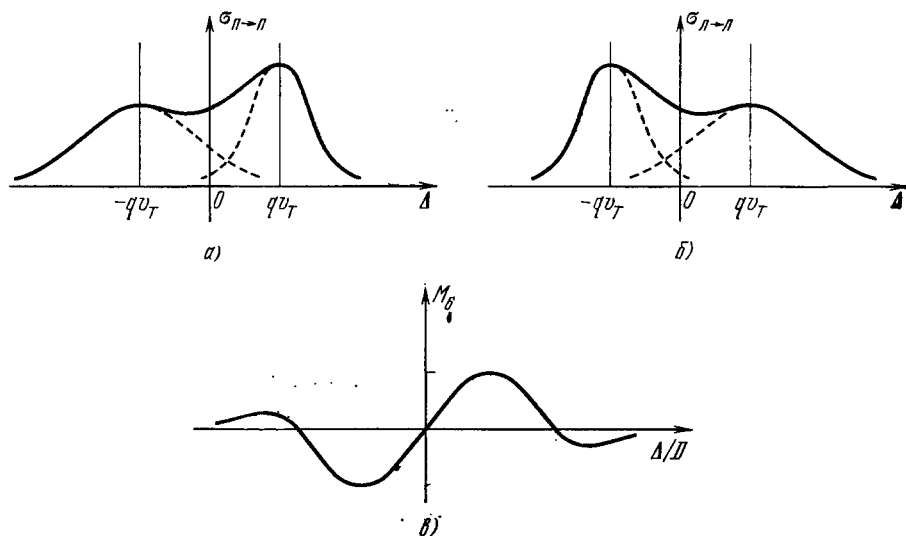


Рис. 2. Качественная картина возникновения право-левой несимметрии в спектре комбинационного рассеяния света с  $\Delta J = +2$  (подробнее см. в тексте).

спектры рассеянного света, регистрируемые в опытах  $\Pi \rightarrow \Pi$  (а) и  $\Pi \rightarrow \Pi$  (б). Отдельными штриховыми кривыми показаны вклады молекул с  $v_x = +v_T$  и с  $v_x = -v_T$ . При этом мы для определенности положили  $b' > 0$ , установив тем самым, что при параллельных  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{\Omega}$  данные хиральные пертурберы дают большее уширение нашего рабочего перехода, чем при антипараллельных  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{\Omega}$ . На рис. 2, в представлена спектральная зависимость псевдоскалярной функции  $M_6(\delta\omega, q)$ , оказавшаяся при  $b'' = 0$  нечетной функцией отстройки от центральной частоты перехода.

Вычисления, проводимые по полуклассической модели, аналогичны проведенным нами ранее для задачи о резонансной естественной оптической активности, обусловленной столкновениями; см. <sup>2</sup>. Поэтому здесь мы приведем лишь окончательный результат. Принимая для сечения уширения перехода выражение (3.1) и считая  $|b' + ib''| \ll a'$ , можно получить

$$M_1 = M_2 = 0, \quad M_7 \equiv M_6, \quad (3.5)$$

$$3M_3 = M_4 = M_5 = \frac{A}{\sqrt{\pi}} \operatorname{Im} F_1(\Delta, \Gamma_0, D), \quad (3.6)$$

здесь функции  $F_1$  и  $F_2$  равны

$$F_1(\Delta, \Gamma_0, D) = i\pi^{-1/2} \int_0^\infty \exp\left(-i\Delta\tau - \Gamma_0\tau - \frac{D^2\tau^2}{4}\right) d\tau = \\ = iD^{-1} \exp\left(\frac{\Gamma_0 + i\Delta}{D}\right) \left[1 - \Phi\left(\frac{\Gamma_0 + i\Delta}{D}\right)\right], \quad (3.7)$$

$$F_2(\Delta, \Gamma_0, D) = \frac{1}{4} D^2 \frac{b' + ib''}{a'} \frac{\Gamma_0}{D} \pi^{-1/2} \int_0^\infty \tau^2 \exp\left(-i\Delta\tau - \Gamma_0\tau - \frac{D^2\tau^2}{4}\right) d\tau = \\ = \frac{i}{4} \frac{b' + ib''}{a'} \frac{\Gamma_0}{D} D^2 \frac{\partial^2 F_1}{\partial \Delta^2} \quad (3.8)$$

и выражаются через интеграл ошибок от комплексного аргумента и его производные. Нормировка выражений (3.5) и (3.6) такова, что  $\int M_5 d(\Delta) = A$ . В (3.5) — (3.8) введены также обозначения

$$\Gamma_0 = Nv_T a', \quad \Delta = \omega_1 - \omega_2 + 2\Omega, \quad D = qv_T, \quad (3.9)$$

$$\Phi(z) = 1 - 2\pi^{-1/2} \int_z^\infty e^{-y^2} dy.$$

При получении выражений (3.5) — (3.8) мы ограничились слагаемыми не выше 1-го порядка по  $|b' + ib''|$ ; в этом приближении оказывается, что  $M_6 = M_7$ , а функции  $M_3$ ,  $M_4$  и  $M_5$  пропорциональны друг другу. Безразмерная величина  $\Delta_x$  из (2.15), характеризующая право-левую несимметрию спектра рассеянного на угол  $90^\circ$  света, для  $\Gamma_0 = D$  при  $\Delta = \pm\Gamma_0$  дается выражением

$$\Delta_x = \pm 0,14 \frac{b'}{a'} \quad (3.10)$$

(для простоты мы положили  $a'' = b'' = 0$ ).

Величина асимметрии, измеряемая при рассеянии на  $180^\circ$  в опытах вида (3.2), при  $\Delta = \pm\Gamma_0$  оказывается в пять раз больше:

$$\frac{I_{\text{ПП}} - I_{\text{ЛЛ}}}{I_{\text{ПП}} + I_{\text{ЛЛ}}} = \pm 0,7 \frac{b'}{a'}. \quad (3.11)$$

Таким образом, в рамках РД-подхода в рассматриваемой модели при подходящем давлении газа относительная величина право-левой несимметрии  $\Delta_x$  не содержит малого параметра  $a/\lambda$ , а определяется параметром  $b'/a'$ , характеризующим степень право-левой несимметрии сечения столкновения.

#### 4. ЛОКАЛЬНО-МУЛЬТИПОЛЬНЫЙ (ЛМ) ПОДХОД К РАССЕЯНИЮ СВЕТА НА ПРАВО-ЛЕВОНЕСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛАХ

В настоящем разделе мы, следуя в основном работам Баррона и Букингема<sup>9,10</sup>, изложим подход к задачам рассеяния, основанный на учете взаимодействия высших мультиполей молекулы (магнитного диполя и электрического квадруполь) с полем световой волны. Поскольку поведение и ориентация различных молекул предполагаются при этом независимыми, такой подход будет в дальнейшем именоваться локально-мультипольным (ЛМ).

а) Разложение наведенных мультипольных моментов молекулы по степеням  $a/\lambda$  и соотношения симметрии

Мы будем считать электронное состояние молекулы невырожденным, а частоту падающего света — лежащей в области прозрачности для рассматриваемой молекулы. Для рассмотрения задачи о рэлеевском и колебательно-вращательном комбинационном рассеянии достаточно ограничиться адиабатическим приближением Борна — Оппенгеймера, которое применительно к задачам рассеяния обычно называют приближением Плачека. В этом приближении сначала решают задачу о рассеянии при закрепленных ядрах, а затем учитывают зависимость амплитуды рассеянного поля от колебательных и вращательных координат молекулы как от параметров. Как уже отмечалось, для учета слагаемых 1-го порядка по  $a/\lambda$  в амплитуде рассеянной волны необходимо найти электрически-дипольный ( $\mu$ ), магнитно-дипольный ( $m$ ) и электрически-квадрупольный ( $\theta_{\alpha\beta}$ ) моменты, наводимые в молекуле падающей световой волной. Мы используем следующую нормировку этих моментов в системе единиц CGSE:

$$\mu = \sum e r, \quad m = \frac{1}{2c} \sum e [r \dot{r}], \quad \theta_{ik} = \frac{1}{2} \sum e (3x_i x_k - r^2 \delta_{ik}). \quad (4.1)$$

В этих обозначениях линейные по амплитуде падающей волны  $E \exp(-i\omega t + ikr)$  выражения для  $m$  и  $\theta_{ik}$  имеют в общем случае вид

$$m_i = i \frac{\omega}{c} \rho_{ki}^* E_k, \quad \theta_{il} = A_{kil}^* E_k. \quad (4.2)$$

Наши обозначения в основном совпадают с использованными в <sup>9,10</sup>, за исключением того, что наш тензор  $\rho_{ik}$  связан с тензором  $G_{ik}$  из <sup>9,10</sup> соотношением  $G_{ik} = -i\omega \rho_{ik}$ . Кроме того, в <sup>9,10</sup> используется система единиц СИ. В формулах (4.2) мы ограничились первым не исчезающим приближением по  $a/\lambda$ . Иначе говоря, в правых частях в (4.2) фигурирует только напряженность поля волны  $E_k$  в месте расположения молекулы, а не градиенты  $k_j E_k$  и т. д. Это связано с тем, что уже в этом приближении тензоры  $\hat{\rho}$  и  $\hat{A}$  имеют размерность  $см^4$  и содержат лишнюю степень молекулярного размера  $a$  по сравнению с электрически-дипольной поляризуемостью  $\hat{\alpha}$  размерности  $см^3$ .

Истинный тензор  $A_{ikl}$  и псевдотензор  $\rho_{ik}$  могут быть названы тензорами перекрестных дипольно-квадрупольной и дипольно-магнитно-дипольной поляризуемостей (см., например <sup>20</sup>); при этом первая часть названия (дипольная) соответствует тому, что по падающей волне электрическое поле входит как однородное. Квантовомеханическое рассмотрение электронов в молекуле, взаимодействующих с классическим полем волны  $E(r, t)$  через электрически-дипольный гамильтониан \*)

$$\hat{V}'_{int} = -\hat{\mu} E(r=0, t), \quad (4.3)$$

позволяет найти выражения для тензоров  $\hat{A}$  и  $\hat{\rho}$ ; здесь точка  $r=0$  соответствует условной координате «центра» молекулы. Для невырожденного электронного состояния молекулы в отсутствие статического внешнего магнитного поля тензоры  $\hat{A}$  и  $\hat{\rho}$  и тензор электрически-дипольной поляри-

\*) Отметим, что мы нигде не учитываем поправок типа Лоренц — Лорентца и тому подобных, связанных с отличием действующего поля от макроскопического.

зуюмости  $\hat{\alpha}$  оказываются в области прозрачности вещественными и равными

$$\alpha_{ik} = \frac{2}{\hbar} \sum_n \frac{\omega_{n1}}{\omega_{n1}^2 - \omega^2} (\mu_i)_{1n} (\mu_k)_{n1}, \quad (4.4)$$

$$\rho_{ik} = \frac{i}{\omega} G_{ik} = ic \frac{2}{\hbar} \sum_n \frac{(\mu_i)_{1n} (m_k)_{n1}}{\omega_{n1}^2 - \omega^2}, \quad (4.5)$$

$$A_{ikl} = \frac{2}{\hbar} \sum_n \frac{\omega_{n1}}{\omega_{n1}^2 - \omega^2} (\mu_i)_{1n} (\theta_{kl})_{n1}. \quad (4.6)$$

Здесь сумма по  $n$  от произведений матричных элементов означает суммирование по электронно-возбужденным состояниям молекулы, а индекс 1 соответствует основному состоянию. Вещественность тензоров  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\rho}$ ,  $\hat{A}$  нетрудно понять из общих соображений о симметрии полного гамильтониана относительно обращения времени  $t \rightarrow -t$ . В самом деле, невырожденное электронное состояние для  $T$ -четного гамильтониана переходит само в себя при обращении времени. Величины  $\hat{\mu}_i$  и  $\hat{\theta}_{ik}$  остаются инвариантными, а  $m_i$  меняют знак при обращении времени. Операция  $t \rightarrow -t$  соответствует переходу к комплексно-сопряженным величинам в связи с зависимостью поля волны от времени по закону  $E \propto e^{-i\omega t}$ . Наконец, предположение об отсутствии поглощения устраняет возможную временную необратимость, связанную с обходом полюсов в резонансных знаменателях. С учетом всего сказанного соотношения (4.2) оказываются инвариантными относительно обращения времени лишь при вещественных  $\rho_{ik}$  и  $A_{ikl}$ . В этой связи знак \*, обозначающий комплексное сопряжение, в формулах (4.2) можно опустить. Отметим также, что все три тензора  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\rho}$ ,  $\hat{A}$  имеют конечный и отличный от нуля статический предел при  $\omega \rightarrow 0$  (этим свойством не обладает тензор  $G_{ik} = -i\omega\rho_{ik}$  из <sup>9,10</sup>).

В отношении пространственных индексов псевдотензор  $\rho_{ik}$  в общем случае несимметричен и содержит девять независимых компонент. Тензор третьего ранга  $A_{ikl}$  по своим индексам  $k, l$ , относящимся к квадруполью из левой части равенства (4.2), является симметричным бесследовым:

$$A_{ikl} = A_{ilk}, \quad A_{ijj} = 0, \quad (4.7)$$

и поэтому в общем случае содержит  $5 \times 3 = 15$  независимых компонент.

Выше мы нашли квадруполь и магнитный диполь, наводимые в молекуле однородным электрическим полем  $E(r=0, t)$ ; последнее входит в электрически-дипольный гамильтониан взаимодействия (4.3). Для того чтобы учесть все члены 1-го порядка по  $a/\lambda$ , нужно разложить по степеням  $a/\lambda$  и величину дипольного момента  $\mu_i$ , наводимого волной в молекуле. Феноменологически такое разложение имеет вид

$$\mu_i = \alpha_{ik} E_k + \beta_{ilk} \frac{\partial E_k}{\partial x_l} = \alpha_{ik} E_k + i\beta_{ilk} k_l E_k. \quad (4.8)$$

Поскольку в поперечных световых волнах  $(\mathbf{kE}) = 0$ , то к тензору  $\beta_{ilk}$  можно добавить произвольное слагаемое вида  $c_i \delta_{lk}$ , не нарушая соотношения (4.8). Мы всегда будем выбирать это слагаемое таким, чтобы выполнялось условие  $\beta_{ijj} = 0$ ; при этом тензор  $\beta_{ilk}$  имеет в общем случае  $27 - 3 = 24$  независимые компоненты. Такой тензор всегда можно разложить

на две части: антисимметричную и симметричную бесследовую в отношении двух последних индексов:

$$\beta_{ilk} \equiv \frac{1}{2} e_{lkj} (e_{jmn} \beta_{imn}) + \frac{1}{2} (\beta_{ilk} + \beta_{ikl} - \frac{2}{3} \beta_{ijf} \delta_{kl}). \quad (4.9)$$

Компоненты дипольного момента  $\mu_i$  в (4.8), пропорциональные антисимметричной части  $\beta_{ilk}$  из (4.9), «возбуждаются» магнитным полем  $H_i = -c/\omega e_{ilk} k_l E_k$  падающей волны, а компоненты  $\mu_i$  в (4.8), пропорциональные симметричной бесследовой части  $\beta_{ilk}$ , «возбуждаются» симметричным градиентом

$$\frac{\partial E_k}{\partial x_l} + \frac{\partial E_l}{\partial x_k} - \frac{2}{3} \delta_{kl} \frac{\partial E_s}{\partial x_s},$$

т. е. квадрупольной частью неоднородного электрического поля падающей волны. Поэтому первое слагаемое в (4.9) может быть названо перекрестной магнитно-дипольно-дипольной поляризуемостью, а второе — перекрестной квадрупольно-дипольной поляризуемостью. Микроскопическое вычисление тензора  $\beta_{ilk}$  из (4.8) требует учета магнитно-дипольного и электрически-квадрупольного членов в гамильтониане взаимодействия:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{int} = & -\hat{\mu} E(\mathbf{r}=0, t) + \hat{\mathbf{m}} \int_{-\infty}^t c \operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t')|_{\mathbf{r}=0} dt' - \\ & - \frac{1}{6} \hat{\theta}_{ie} \left( \frac{\partial E_i}{\partial x_l} + \frac{\partial E_l}{\partial x_i} \right) \Big|_{\mathbf{r}=0}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Вычисление линейного по амплитуде поля наведенного дипольного момента с использованием гамильтониана (4.10) дает соотношение (4.8) с выражением (4.4) для тензора  $\hat{\alpha}$  и с вещественным тензором  $\beta_{ilk}$ , равным (для невырожденного состояния)

$$\beta_{ilk} = -\rho_{ij} e_{jlk} + \frac{1}{3} A_{ilk}. \quad (4.11)$$

Таким образом, тензор  $\beta_{ilk}$  при сделанных выше предположениях оказывается тождественно связанным с тензорами  $\hat{\rho}$  и  $\hat{A}$ . Это соотношение выражает равенство взаимно симметричных перекрестных поляризуемостей. Оно вполне аналогично свойству симметрии тензора обычной (дипольно-дипольной) поляризуемости  $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$  и является следствием инвариантности относительно обращения времени как гамильтониана, так и самого состояния молекулы (невырожденного!).

Весьма существенным является вопрос о ковариантности записанных выше выражений относительно сдвига начала отсчета системы координат (см. <sup>20,21</sup>). В системе координат  $K'$ , сдвинутой относительно исходной системы  $K$  на некоторый вектор  $\mathbf{b}$ , так что  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{b}$ , величины  $\mathbf{m}$  и  $\theta_{ik}$  приобретают дополнительные слагаемые:

$$\begin{aligned} \mu' &= \mu, \quad \mathbf{m}' = \mathbf{m} - (2c)^{-1} [\mathbf{b} \dot{\mu}], \\ \theta'_{ik} &= \theta_{ik} - \frac{1}{2} [3\mu_i b_k + 3b_i \mu_k - 2\delta_{ik} (\mathbf{b} \dot{\mu})]. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Кроме того, в формулах (4.2) и (4.8) под комплексной амплитудой поля  $\mathbf{E}$  мы подразумевали ее значение  $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r}=0)$  в начале координат некоторой координатной системы, как-то (вообще говоря, произвольно) связан-

ной с молекулой. При переходе к новой системе координат в соотношения (4.2) и (4.8) следует подставлять поле в новом начале координат  $\mathbf{r}' = 0$ :  $\mathbf{E}' \equiv \mathbf{E}'(\mathbf{r}' = 0) = \mathbf{E}(\mathbf{r} = \mathbf{b})$ . В силу зависимости  $\mathbf{E} \propto e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  поле  $\mathbf{E}'$  принимает вид  $\mathbf{E}'(0) = \mathbf{E}e^{i\mathbf{k}\mathbf{b}} \approx \mathbf{E}(1 + i\mathbf{k}\mathbf{b})$ . Здесь мы ограничились линейным по  $\mathbf{b}$  разложением в соответствии с тем, что нас интересуют лишь члены 1-го порядка по  $a/\lambda$ . В результате с этой точностью закон преобразования тензоров  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\beta}$ ,  $\hat{A}$ ,  $\hat{\rho}$  оказывается следующим:

$$\left. \begin{aligned} \alpha'_{ik} &= \alpha_{ik}, \quad \rho'_{ik} = \rho_{ik} + \frac{1}{2} \alpha_{ij} e_{jkl} b_l, \\ A'_{kil} &= A_{kil} - \frac{1}{2} (3\alpha_{ik} b_l + 3b_i \alpha_{lk} - 2\delta_{il} b_j \alpha_{jk}), \\ \beta'_{ilk} &= \beta_{ilk} - \alpha_{ik} b_l + \frac{1}{3} \delta_{kl} \alpha_{ij} b_j. \end{aligned} \right\} \quad (4.13)$$

Естественно, что и соотношение симметрии (4.14) оказывается инвариантным относительно сдвигов системы координат. Проиллюстрируем важность закона преобразования (4.13) следующим примером. Рассмотрим частицу (атом или молекулу), обладающую симметрией относительно преобразования инверсии вокруг некоторого «центра»  $\mathbf{r} = 0$  (с центром на ядре — в случае атома). Тогда в этой системе координат все истинные тензоры нечетного ранга (в том числе  $A_{ikl}$  и  $\beta_{ikl}$ ) и все псевдотензоры четного ранга (в том числе  $\rho_{ik}$ ), характеризующие свойства частицы, обращаются в нуль, т. е.  $A_{ikl} = 0$ ,  $\beta_{ikl} = 0$ ,  $\rho_{ik} = 0$ . Тогда при другом выборе начала отсчета появляются отличные от нуля компоненты  $A'_{ikl}$ ,  $\beta'_{ikl}$ ,  $\rho'_{ik}$ , которые определяются соотношениями (4.13) без каких-либо предположений о динамике системы.

Как известно, обычный тензор поляризуемости  $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$  удобно разбить на неприводимые составляющие по отношению к группе вращений трехмерного пространства — скалярную и симметричную бесследовую. Подобно этому тензор  $A_{ikl}$  может быть разложен на три представления рангов  $l = 3$  (неприводимый тензор третьего ранга),  $l = 2$  (неприводимый псевдотензор второго ранга) и  $l = 1$  (вектор). Псевдотензор  $\rho_{ik}$  раскладывается на представления с  $l = 2$  (неприводимый псевдотензор второго ранга),  $l = 1$  (вектор) и  $l = 0$  (псевдоскаляр) (см. приложение 1). Такие разложения удобны для последующего вычисления величин, усредненных по ориентациям молекул.

#### б) Д и ф ф е р е н ц и а л ь н о е   п о   у г л у   с е ч е н и е   р а с с е я н и я с в е т а   в   Л М - п о д х о д е

Амплитуда рассеянного поля в дальней зоне дается стандартным выражением, соответствующим сумме амплитуд дипольного, магнитно-дипольного и электрически-квадрупольного излучения:

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{R}, t) = -\frac{1}{c^2 R} \left[ \left\{ \ddot{\mathbf{m}} + \frac{1}{3c} (\ddot{\theta} \mathbf{n}_2) n + [\dot{\mathbf{m}} \mathbf{n}_2] n \right\} \mathbf{n}_2 \right] \mathbf{n}_2; \quad (4.14)$$

здесь  $n$  — показатель преломления среды и значение правой части в (4.14) берется в момент времени  $t' = t - n |\mathbf{R} - \mathbf{r}_0|/c$ . При этом  $\mathbf{R}$  — точка наблюдения,  $|\mathbf{R} - \mathbf{r}_0| \approx R \gg \lambda$ ,  $\mathbf{n}_2 = \mathbf{R}/R$ ,  $\mathbf{n}_2$  — единичный вектор в направлении рассеяния,  $\mathbf{k}_2 = n\omega \mathbf{n}_2/c$ . Величины, относящиеся к падающей волне, мы обозначаем индексом 1; так, для волнового вектора запи-

шем  $\mathbf{k}_1 = n\omega\mathbf{n}_1/c$ . В формулу (4.14) следует подставить выражения для  $\mu$ ,  $m$  и  $\theta$ , наводимых в молекуле падающей волной:

$$\mu_i = \left( \alpha_{ik} + i\rho_{is}e_{sh}k_{1j} + i\frac{1}{3}A_{ikh}k_{1j} \right) E_k \exp(-i\omega t + i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_0), \quad (4.15a)$$

$$m_i = i\frac{\omega}{c}\rho_{hi}E_h \exp(-i\omega t + i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_0), \quad (4.15b)$$

$$\theta_{il} = A_{hil}E_h \exp(-i\omega t + i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_0). \quad (4.15b)$$

Дальнейшие результаты удобно записать, вводя проекцию  $A_2$  амплитуды  $E_2$  на единичный орт  $e_2$  поляризации рассеянной волны:  $A_2 = (e_2^* E_2)$ . При этом сечение рассеяния в единицу телесного угла из волны с поляризацией  $e_1$  (т. е.  $E_1 = A_1 e_1$ ) в волну с поляризацией  $e_2$  и направлениями распространения  $\mathbf{n}_1$  и  $\mathbf{n}_2$  соответственно равно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{n}_1, \mathbf{e}_1 \rightarrow \mathbf{n}_2 \mathbf{e}_2) = \frac{R^2 |A_2|^2}{|A_1|^2} = \left( \frac{\omega_2}{c} \right)^4 e_{2i} e_{1k}^* e_{2l}^* e_{1m} P_{iklm}. \quad (4.16)$$

В рассматриваемом нами приближении тензор  $(4\pi)^2 N P_{iklm}$  ЛМ-подхода имеет тот же смысл, что и введенный выше (формула (1.4a)) тензор  $\int T_{iklm} d(\delta\omega)$  из РД-подхода; здесь  $N$  — число рассеивающих молекул в  $1 \text{ см}^3$  объема. При раскрытии выражения для  $|A_2|^2$  с интересующей нас точностью следует оставить только члены нулевого порядка по  $a/\lambda$ , пропорциональные  $\alpha^2$ , и интерференционные члены 1-го порядка по  $a/\lambda$ , пропорциональные произведениям  $\alpha\rho$  и  $\alpha A$ . В этих малых интерференционных членах мы пренебрегаем поправками порядка  $(|\omega_1 - \omega_2|/\omega_1)$ , сравнительно небольшими даже для колебательного комбинационного рассеяния света. В результате получим

$$P_{iklm} = \left\langle \left[ \alpha_{ik} - i\frac{\omega n}{3c} (A_{ihp}n_{1p} - A_{kip}n_{2p}) - \right. \right. \\ \left. \left. - i\frac{\omega n}{c} (\rho_{is}e_{shp}n_{1p} - \rho_{ks}e_{sip}n_{2p}) \right] \left[ \alpha_{lm} + i\frac{\omega n}{3c} (A_{ilm}n_{1l} - A_{mlt}n_{2t}) + \right. \right. \\ \left. \left. + i\frac{\omega n}{c} (\rho_{lq}e_{qmt}n_{1t} - \rho_{mq}e_{qlt}n_{2t}) \right] \right\rangle; \quad (4.17)$$

здесь угловыми скобками обозначено усреднение по ориентации молекулы. Это усреднение, как известно, наиболее удобно производить, используя разбиение тензоров на неприводимые (относительно группы вращений) составляющие. При этом отличными от нуля оказываются лишь средние от произведений неприводимых представлений одинаковой размерности  $l$ . В результате получается хорошо известное выражение для коррелятора тензоров  $\hat{\alpha}$ :

$$\langle \alpha_{ik} \alpha_{lm} \rangle = C_1 \delta_{ik} \delta_{lm} + C_2 \left( \delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \delta_{lm} \right), \quad (4.18a)$$

а также выражения для членов 1-го порядка по  $a/\lambda$ :

$$\langle \alpha_{ih} \rho_{lm} \rangle = C_3 \delta_{ik} \delta_{lm} + C_4 \left( \delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \delta_{lm} \right), \quad (4.19a)$$

$$\langle \alpha_{ik} A_{lmn} \rangle = C_5 (e_{ilm} \delta_{kn} + e_{klm} \delta_{in} + e_{iln} \delta_{km} + e_{hln} \delta_{im}), \quad (4.20a)$$

где

$$C_1 = \frac{1}{9} \langle \alpha_{ii} \alpha_{jj} \rangle, \quad C_2 = \frac{1}{10} \left( \langle \alpha_{ij} \alpha_{ij} \rangle - \frac{1}{3} \langle \alpha_{ii} \alpha_{jj} \rangle \right), \quad (4.18b)$$

$$C_3 = \frac{1}{9} \langle \alpha_{ii} \rho_{jj} \rangle, \quad C_4 = \frac{1}{20} \left( \langle \alpha_{ij} \rho_{ij} \rangle + \langle \alpha_{ij} \rho_{ji} \rangle - \frac{2}{3} \langle \alpha_{ii} \rho_{jj} \rangle \right), \quad (4.19b)$$

$$C_5 = \frac{1}{30} e_{jik} \langle \alpha_{hp} A_{jip} \rangle. \quad (4.20b)$$

При этом тензор  $P_{iklm}$  принимает вид

$$\begin{aligned}
 P_{iklm} = & C_1 \delta_{ik} \delta_{lm} + C_2 \left( \delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \delta_{lm} \right) + \\
 & + i \frac{\omega}{c} n C_3 (\delta_{ik} e_{lmj} - e_{ikj} \delta_{lm}) (n_{1j} + n_{2j}) + \\
 & + i \frac{\omega}{c} n C_4 \left[ n_{1j} (2\delta_{il} e_{kmj} + \delta_{im} e_{klj} + \delta_{kl} e_{imj}) - \right. \\
 & \left. - n_{2j} (2\delta_{km} e_{ilj} + \delta_{im} e_{klj} + \delta_{kl} e_{imj}) - \frac{2}{3} (\delta_{ik} e_{lmj} - \delta_{lm} e_{ikj}) (n_{1j} + n_{2j}) \right] - \\
 & - i \frac{\omega}{c} n C_5 [n_{1j} (2\delta_{km} e_{ilj} + \delta_{im} e_{klj} + \delta_{kl} e_{imj}) - \\
 & - n_{2j} (2\delta_{il} e_{kmj} + \delta_{kl} e_{imj} + \delta_{im} e_{klj}) + \\
 & + n_{1j} (\delta_{ij} e_{klm} - \delta_{ij} e_{ikm}) + n_{2j} (\delta_{kj} e_{ilm} - \delta_{mj} e_{ikl})]. \quad (4.21)
 \end{aligned}$$

Выражение для сечения рассеяния получается умножением этого тензора на орты поляризации — формула (4.16). В случае комбинационного рассеяния света во все формулы вместо тензора  $\alpha_{ik}$  следует подставлять его вариацию с молекулярной координатой  $Q$ , т. е.  $\alpha_{ik} \rightarrow (\partial \alpha_{ik} / \partial Q) Q$ ; то же относится и к тензорам  $\rho_{ik}$  и  $A_{ikl}$ .

Отметим прежде всего, что полученные выражения оказываются не зависящими (с точностью до членов  $\sim a/\lambda$  включительно) от выбора начала отсчета на молекуле, если учитывать законы преобразования (4.13).

Сечение рассеяния, дифференциальное по углу, характеризуется пятью константами: двумя в нулевом порядке по  $a/\lambda$  и тремя в первом порядке. Слагаемые нулевого порядка (электрически-дипольные) хорошо известны: это рассеяние скалярного и симметричного бесследового типа; при этом в силу невырожденности электронного терма в адиабатическом приближении рассеяние антисимметричного типа отсутствует (см. по этому поводу <sup>15, 16</sup>). Можно сказать, что слагаемым нулевого порядка по  $a/\lambda$  соответствует процесс, когда из падающей плоской волны изымается фотон, отвечающий шаровому вектору поля электрически-дипольного типа (см. <sup>13</sup>, § 46), и в рассеянную волну испускается фотон такого же типа — процесс ( $D \rightarrow D$ ). При этом скалярное рассеяние идет без изменения  $m$ -компонент шарового вектора, а симметричное бесследовое, — вообще говоря, с их изменением.

Во избежание недоразумений отметим следующее. Как известно (см., например <sup>11</sup>), правило отбора для  $D \rightarrow D$ -рассеяния симметричного бесследового и антисимметричного типов такие же, как для инфракрасного поглощения за счет квадрупольных и магнитно-дипольных переходов соответственно. В этой связи для упомянутых выше типов чисто дипольного рассеяния нередко используются жаргонные термины «квадрупольное и магнитно-дипольное рассеяние». В нашем случае такая терминология могла бы только запутать ситуацию, поскольку нам приходится рассматривать рассеяние с реальным участием электрических квадруполей и магнитных диполей; поэтому такой терминологией мы здесь пользоваться не будем.

Слагаемые первого порядка по  $a/\lambda$  в сечении рассеяния возникают из-за интерференции процесса ( $D \rightarrow D$ ) с процессами ( $M \rightarrow D$ ), ( $D \rightarrow M$ ), ( $K \rightarrow D$ ), ( $D \rightarrow K$ ); здесь символами  $M$  и  $K$  условно обозначены шаровые фотоны магнитно-дипольного и электрически-квадрупольного типа; см. <sup>13</sup> § 46, 47. Уже из того факта, что  $M$ - и  $K$ -фотоны имеют положительную четность, а  $D$ -фотон — отрицательную, становится ясным, что при рассеянии на свободно ориентирующихся системах слагаемые 1-го порядка



по  $a/\lambda$  меняют знак при пространственной инверсии. Иначе говоря, эти слагаемые имеют противоположные знаки для «правых» и для «левых» молекул, а для право-левосимметричных молекул они обращаются в нуль. Обращается в нуль также и поправка 1-го порядка по  $a/\lambda$  для рацемической (50%/50%) смеси правых и левых молекул.

Конкретно, две константы  $C_3$  и  $C_4$  обусловлены интерференцией  $(D \rightarrow D)$ -процесса с процессами  $(D \rightarrow M)$ ,  $(M \rightarrow D)$ ; при этом константа  $C_3$  появляется за счет интерференции скаляра  $\alpha_{ii}$  с псевдоскаляром  $\rho_{jj}$ , а  $C_4$  — интерференции неприводимых симметричных тензоров второго ранга  $\tilde{\alpha}_{ik}$  и  $\tilde{\rho}_{ik}$ . Еще одна константа,  $C_5$ , соответствует интерференции процесса  $(D \rightarrow D)$  с процессами  $(D \rightarrow K)$ ,  $(K \rightarrow D)$ , причем здесь срабатывает лишь симметричная бесследовая часть тензора  $A_{ikl}$  (неприводимый тензор второго ранга) и такое же представление из  $\alpha_{ij}$ .

### в) Интегральное по углу сечение рассеяния

Для вычисления суммарного по поляризациям рассеянной волны сечения рассеяния тензор  $e_{2i}e_{2l}^*$  следует заменить на оператор проектирования,  $e_{2i}e_{2l}^* \rightarrow \delta_{il} - n_{2i}n_{2l}$ , после чего нетрудно получить интегральное сечение рассеяния путем интегрирования по телесному углу  $do_{n_2}$ . Однако еще проще воспользоваться общим выражением для интегральной по углам интенсивности излучения. В пренебрежении членами 2-го порядка по  $a/\lambda$  (см. в этой связи нашу работу<sup>22</sup> или приложение 2) интегральная интенсивность дается обычной формулой дипольного излучения:

$$I(\text{эрг/сек}) = \frac{2}{3c^3} \dot{\mu}^2 = \frac{\omega^4}{3c^3} (\mu_i \mu_i^*). \quad (4.22)$$

Подстановка  $\mu_i$  из (4.8), усреднение по углам и деление на плотность потока  $c |E|^2/8\pi$  (эрг/см<sup>2</sup> сек) дает полное сечение

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{\omega_2}{c} \right)^4 \left[ \left( C_1 + \frac{10}{3} C_2 \right) + 2 \frac{\omega}{c} \left( C_3 + \frac{10}{3} C_4 \right) P_c \right]; \quad (4.23)$$

здесь  $P_c = i \langle n_1 [e_1^* e_1] \rangle$  — степень циркулярной поляризации падающей волны;  $P_c = +1$  и  $P_c = -1$  соответственно для право- и левополяризованного излучения. Отметим, что, в отличие от дифференциального по углу сечения  $d\sigma/do$ , в полное сечение  $\sigma$  слагаемое  $\propto C_5$  от квадрупольного не вошло. Это связано с тем, что квадрупольный фотон имеет момент  $J = 2$  и поэтому не может интерферировать с дипольным (в падающей волне) при усреднении по ориентациям. В отличие от этого, магнитно-дипольный фотон падающей волны ( $J = 1$ ) интерферирует с электрически-дипольным ( $J = 1$ ), причем запрет по четности снимается право-левой несимметрией молекулы.

В заключение этого пункта отметим следующее любопытное обстоятельство. Рассмотрим однокомпонентный газ право-левонесимметричных молекул малой плотности, так что показатель преломления очень мало отличается от единицы. Предположим также, что симметрия молекулы допускает наличие лишь скалярной части поляризуемости  $\alpha_{ii}$ , т. е. что анизотропия диполь-дипольной поляризуемости  $\alpha_{ik}$  равна нулю. Тогда мы приходим к ситуации, обсуждавшейся еще Рэлеем. Именно Рэлей, по-видимому, первым указал, что для молекул с чисто изотропной электрически-дипольной поляризуемостью сечение рэлеевского рассеяния в газе выражается через показатель преломления газа. Мы хотим здесь обратить

внимание на тот факт, что и члены 1-го порядка по  $a/\lambda$  в рассеянии в этом случае выражаются через рефракционные свойства газа:

$$\sigma_{\pm} = \frac{4}{3\pi} \left( \frac{\omega}{c} \right)^4 \frac{n_{\pm} - 1}{N} \frac{n_{+} + n_{-} - 2}{2N}; \quad (4.24)$$

здесь индексы (+) и (−) относятся к право- и лево-поляризованным волнам соответственно. Для вывода (4.24) удобнее всего воспользоваться оптической теоремой из теории волн (см., например, <sup>23</sup>), согласно которой показатель преломления определяется амплитудой рассеяния на угол нуль. Заметим также, что формулу (4.24) уже не удается записать в виде простого обобщения формулы Рэлея  $\sigma_{\pm} = \text{const} \cdot (n_{\pm} - 1)^2$ . Такого вида «обобщение» давало бы значение  $(\sigma_{+} - \sigma_{-})/\sigma$  вдвое большим, чем правильная формула (4.24).

#### г) «Полный опыт» в рамках ЛМ-подхода

Хотя само существование право-левой асимметрии рассеяния света зарегистрировано экспериментально вполне надежным образом (см. обзор<sup>10</sup>), проведенные до настоящего времени измерения такой асимметрии обладают, к сожалению, не очень высокой количественной точностью. Тем не менее с принципиальной точки зрения представляется интересным рассмотреть вопрос о «полном опыте» в рамках ЛМ-подхода.

Право-левонесимметричные слагаемые  $\propto C_3, C_4, C_5$  в сечении рассеяния не проявляются, если обе поляризации — для падающей и для рассеянной волн — являются плоскими (линейными). Поэтому для измерения констант  $C_1$  и  $C_2$  достаточно двух опытов; например, это могут быть  $I_{zz}$  и  $I_{zx} = I_{yx} = I_{yz}$  при рассеянии на угол  $\theta = 90^\circ$  (см. рис. 1).

Существенное отличие результата ЛМ-подхода (4.21) от результата РД-подхода (2.2) состоит в том, что поляризационные измерения сечения только для одного угла рассеяния уже не позволяют измерить все пять констант  $C_1 - C_5$  из ЛМ-подхода. Именно, вычисления, аналогичные проведенным в <sup>6</sup>, показывают, что в рамках ЛМ-подхода для любого фиксированного угла рассеяния существуют всего четыре линейно-независимых опыта, например  $I_{zz}, I_{yz}, I_{\Pi z}, I_{\Pi x}$ . Для определения же всех пяти констант  $C_1 - C_5$  необходимо провести поляризационные измерения по крайней мере для двух различных значений угла рассеяния.

Примером такого «полного опыта» является набор

$$\begin{aligned} I_{zz} (\theta = 90^\circ), \quad I_{yz} (\theta = 90^\circ), \quad I_{\Pi z} (\theta = 90^\circ), \\ I_{\Pi x} (\theta = 90^\circ), \quad I_{\Pi \Pi} (\theta = 180^\circ). \end{aligned} \quad (4.25)$$

Соответственно, измерение только право-левонесимметричных констант  $C_3, C_4, C_5$  из ЛМ-подхода может быть осуществлено в рамках набора опытов:

$$\left. \begin{aligned} \theta = 90^\circ: (I_{\Pi z} - I_{\Pi x}) &= 2 \left( \frac{\omega}{c} \right)^5 \left( C_3 + \frac{7}{3} C_4 - C_5 \right), \\ (I_{\Pi x} - I_{\Pi y}) &= 2 \left( \frac{\omega}{c} \right)^5 \cdot 2 (C_4 + C_5), \\ \theta = 180^\circ: (I_{\Pi \Pi} - I_{\Pi \Pi}) &= 2 \left( \frac{\omega}{c} \right)^5 \cdot 16 (C_4 - C_5). \end{aligned} \right\} \quad (4.26)$$

Измерение разностей сечений вида (4.26) является достаточно трудной задачей. Тем не менее такие измерения предпочтительны по сравнению

с измерениями из набора (4.25) с последующим вычитанием малых разностей больших величин, регистрируемых для набора (4.25) в заметно различающихся экспериментальных условиях.

# 5. ОБЛАСТИ ПРИМЕНИМОСТИ РД- И ЛМ-ПОДХОДОВ

Выше были рассмотрены два подхода к учету пространственной дисперсии в задаче молекулярного рассеяния света. Естественно встает вопрос о соотношении между этими подходами, об области применимости каждого из них.

Обсудим сначала предельный частный случай, в котором эти области пересекаются. Как уже отмечалось во введении, РД-подход соответствует тому, что в каждой данной точке можно пользоваться понятием дипольной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$  или поляризуемости  $\alpha_{ik}$ . Соответствующим этому приближением в рамках ЛМ-подхода является модель так называемого «двухгруппного механизма»; см.<sup>14</sup> Речь идет о следующей модели взаимодействия молекулы со световыми полями. Предположим, что протяженная молекула (размером  $\sim a$ ) состоит из  $K$  структурных единиц существенно меньшего размера (порядка  $b$ ;  $b \ll a$ ), расположенных в точках  $\mathbf{r} = \mathbf{r}^{(j)}$  ( $j = 1, \dots, K$ ), так что  $|\mathbf{r}^{(j)}| \sim a$ . Будем считать теперь, что каждая структурная единица обладает лишь тензором дипольной поляризуемости  $\alpha_{ik}^{(j)}$ , а все высшие тензоры  $\rho_{ik}^{(j)}, A_{ikl}^{(j)}$  обращаются в нуль. Более точно это можно сформулировать в виде оценок:

$$\alpha^{(j)} \sim b^3, \quad \rho^{(j)} \sim b^4 \approx 0, \quad A^{(j)} \sim b^4 \approx 0. \quad (5.1)$$

Однако утверждение о равенстве нулю тензоров  $\rho_{ik}^{(j)}$  и  $A_{ikl}^{(j)}$  и оценки (5.1) могут быть сделаны для каждой структурной единицы лишь в ее «собственной» системе координат с началом в точке  $\mathbf{r} = \mathbf{r}^{(j)}$ . Переход в единую для всей молекулы систему координат определяется законом преобразования (4.13), что дает

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{ik} &= \sum_j \alpha_{ik}^{(j)}, \\ \rho_{ik} &= \frac{1}{2} \sum_j x_p^{(j)} \alpha_{il}^{(j)} e_{lkp}, \\ A_{ikl} &= -\frac{3}{2} \sum_j \left( x_k^{(j)} \alpha_{il}^{(j)} + x_l^{(j)} \alpha_{ik}^{(j)} - \frac{2}{3} \delta_{kl} x_p^{(j)} \alpha_{ip}^{(j)} \right). \end{aligned} \right\} \quad (5.2)$$

Выражения (5.2) все еще зависят от выбора начала этой единой системы координат. Однако если вычислить коэффициенты  $C_3, C_4, C_5$ , определяющие сечение рассеяния, то они уже оказываются не зависящими от выбора начала отсчета. Именно, из формул (5.2) следует:

$$C_3 = 0, \quad C_4 = -3C_5 = \frac{1}{20} \cdot \frac{1}{2} \sum_{j,p} \alpha_{ik}^{(j)} \alpha_{il}^{(p)} e_{ilm} (x_m^{(j)} - x_m^{(p)}). \quad (5.3)$$

Выражение (5.3) имеет вид суммы вкладов различных пар  $(j, p)$  структурных единиц, с чем и связано название «двухгруппный механизм». Если переписать эту сумму по всем  $j, p$  в виде суммы с условием  $j < p$ , то коэффициент  $1/2$  в (5.3) может быть снят. Как отмечается в<sup>10</sup>, скалярная часть  $\rho_{ii}$  тензора  $\hat{\rho}$  (определяющая, как известно, естественную оптическую активность жидкостей) в «двухгруппном приближении» равна нулю; в этом легко убедиться из (5.2). Поэтому «двухгруппный механизм» является возможным механизмом право-левой несимметрии лишь для

рассеяния (и притом на ненулевой угол!), но не для показателя преломления. По этой же причине равна нулю в этом механизме и константа  $C_3$ .

С учетом соотношения  $C_4 = -3C_5$ ,  $C_3 = 0$  право-левонесимметричные слагаемые в тензоре  $P_{iklm}$  из (4.21) приобретают вид

$$\delta P_{iklm} = i \frac{\omega}{c} n C_4 \left\{ \left[ \frac{4}{3} (n_{1j} - n_{2j}) (\delta_{il} e_{kmj} + \delta_{im} e_{klj} + \delta_{kl} e_{imj} + \delta_{km} e_{ilj}) \right] + \right. \\ \left. + \left[ \frac{2}{3} (n_{1j} + n_{2j}) (\delta_{il} e_{kmj} - \delta_{km} e_{ilj} + \delta_{lm} e_{ikj} - \delta_{ik} e_{lmj}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{3} n_{1j} (\delta_{ij} e_{klm} - \delta_{jl} e_{ikm}) + \frac{1}{3} n_{2j} (e_{ilm} \delta_{kj} - \delta_{jm} e_{ikl}) \right] \right\}. \quad (5.4)$$

Это выражение записано в виде двух слагаемых. Слагаемое во второй паре квадратных скобок выделено таким образом, что при умножении его на орты поляризации  $e_{2i} e_{1k}^* e_{2l}^* e_{1m}$  с учетом условия поперечности  $(\mathbf{n}_1 \mathbf{e}_1) = 0$  и  $(\mathbf{n}_2 \mathbf{e}_2) = 0$  получается тождественный нуль.

Для того чтобы сопоставить это выражение с право-левонесимметричными слагаемыми РД-подхода, мы предположим в рамках последнего, что корреляция флуктуаций  $\langle \delta \varepsilon_{ik}(0) \delta \varepsilon_{lm}(\mathbf{r}) \rangle$  простирается на расстояния  $|\mathbf{r}| \sim a$ , существенно меньшие длины волны; точнее говоря,  $a \ll \ll |\mathbf{q}|^{-1}$ , где  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$  — изменение волнового вектора фотона при рассеянии. Если ограничиться в выражении (2.4) первым приближением по параметру  $qa$ , то для  $M_6$ ,  $M_7$  получается  $M_7 = M_6$ ;

$$\int M_6(q, \delta\omega) d(\delta\omega) = -\frac{1}{30} q e_{ilp} \int \langle \delta \varepsilon_{ik}(0) \delta \varepsilon_{lm}(\mathbf{r}) r_p \rangle d^3\mathbf{r}, \quad (5.5)$$

а соответствующие слагаемые в тензоре  $T_{iklm}$  имеют вид

$$\delta T_{iklm} = i M_6 (e_{ilp} \delta_{km} + e_{imp} \delta_{kl} + e_{klp} \delta_{im} + e_{kmp} \delta_{il}) n_p. \quad (5.6)$$

Сравнение формул (5.3) — (5.6) с учетом условия поперечности показывает полное количественное совпадение результатов, если для флуктуации тензора диэлектрической проницаемости  $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$  в РД-подходе принять выражение

$$\delta \varepsilon_{ik}(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_j \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{(j)}) \alpha_{ik}^{(j)}. \quad (5.7)$$

Такое выражение как раз и соответствует идеологии «двухгруппного механизма» ЛМ-подхода.

Отметим, что проведенное выше сравнение не может являться аргументом ни за, ни против применимости модели «двухгруппного механизма» к реальным молекулам, а лишь позволяет лучше понять физические предположения, используемые в РД- и ЛМ-подходах.

Для выявления различий между двумя подходами мы обратимся теперь к РД-подходу и обсудим вопрос о том, какой вид должно иметь интегральное (по частоте рассеянного света) сечение в РД-подходе. Здесь прежде всего следует уточнить, что мы будем под этим понимать; иначе говоря, по какому частотному интервалу требуется проинтегрировать сечение рассеяния для того, чтобы можно было высказать какие-либо утверждения относительно соответствующей величины. Ясно, например, что интегральная по частоте интенсивность скалярной части рэлеевской линии рассеяния, вычисленная еще Эйнштейном из термодинамических соображений, не имеет прямой связи с интенсивностью отдельных линий колебательного комбинационного рассеяния, отстоящих от линии Рэлея на величину сдвига порядка  $100-1000 \text{ см}^{-1}$ . Это указывает на то, что определенным свойствам инвариантности (так сказать, спектроскопиче-

ской стабильности) должен обладать уже интеграл по существенно меньшему частотному интервалу. Мы покажем здесь, что роль такого минимального интервала частот играет величина  $\delta\omega = |\mathbf{q}|v$ , где  $v$  — характерная скорость распространения возмущений в рассматриваемой среде. С этой целью мы рассмотрим выражение для сечения рассеяния, измеряемого спектральным прибором с аппаратной функцией  $g(\Delta\omega)$  (нормированной так, что  $\int g(\Delta\omega) d(\Delta\omega) = 1$ ). С точностью до коэффициентов и множителей типа ортов поляризации имеем в РД-подходе:

$$I_{\text{измер}}(\mathbf{n}_2, \omega_2) \propto \int \frac{dR(\omega_2 + \Delta\omega)}{d\omega_1} g(\Delta\omega) d(\Delta\omega) \propto \int T_{iklm}(\mathbf{q}, \omega_1 - \omega_2 - \Delta\omega) g(\Delta\omega) d(\Delta\omega). \quad (5.8)$$

Вводя преобразование Фурье от аппаратной функции спектрального прибора

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega g(\Delta\omega) e^{-i\Delta\omega\tau}, \quad G(0) = 1, \quad (5.9)$$

получим, что измеряемая прибором интенсивность рассеяния на частоте  $\omega_2$  определяется уже не исходным тензором  $T_{iklm}(\mathbf{q}, \omega_1 - \omega_2)$  из (1.4б), а тензором  $T'_{iklm}$  вида

$$T'_{iklm}(\mathbf{q}, \omega_1 - \omega_2) = \frac{1}{2\pi} \int \langle \delta\epsilon_{ik}^*(\mathbf{R}, t) \delta\epsilon_{lm}(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t + \tau) \rangle \times G(\tau) \exp[-i(\omega_1 - \omega_2)\tau + i\mathbf{q}\mathbf{r}] d^3\mathbf{r} d\tau. \quad (5.10)$$

Иначе говоря, тензор  $\hat{T}'$  отличается от тензора  $\hat{T}$  из (1.4б) умножением пространственно-временного коррелятора  $\langle \delta\hat{\epsilon} \cdot \delta\hat{\epsilon} \rangle$  на функцию  $G(\tau)$ . Из общих свойств преобразования Фурье следует, что  $G(\tau) \sim 1$  лишь при  $\tau \ll \Delta\omega_0^{-1}$ , где  $\Delta\omega_0$  — ширина аппаратной функции  $g(\Delta\omega)$  спектрального прибора. При больших  $\tau$  функция  $G(\tau)$  быстро спадает (для гладкой функции  $g(\Delta\omega)$  спадание  $G(\tau)$  при  $|\tau| \rightarrow \infty$  носит экспоненциальный характер).

Сделаем теперь предположение о том, что коррелятор  $\langle \delta\hat{\epsilon}(\mathbf{R}, t) \times \delta\hat{\epsilon}(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t + \tau) \rangle$  отличен от нуля лишь в пределах сферы  $|\mathbf{r}| \leq a_0 + v|\tau|$ , где  $v$  — характерная скорость распространения возмущений в среде, а  $a_0$  — радиус одновременной корреляции:

$$\langle \delta\hat{\epsilon}(\mathbf{R}, t) \cdot \delta\hat{\epsilon}(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t + \tau) \rangle = 0 \quad \text{при} \quad |\mathbf{r}| \geq a_0 + v|\tau|. \quad (5.11)$$

Вдали от точек фазовых переходов  $a_0$  имеет величину нескольких размеров молекулы — ближний порядок. Порядок величины ( $v$  совпадает со скоростью звука,  $v \sim 10^4 - 10^5$  см/сек. В случае элементарных возбуждений типа экситонов скорость  $v$  может оказаться порядка  $10^7 - 10^8$  см/сек.

При вычислении интеграла (5.10) с учетом (5.9) и (5.11) могут встретиться два предельных случая: высокого и низкого разрешения  $\Delta\omega_0$  спектрального прибора. В случае высокого разрешения, когда  $\Delta\omega_0 \ll qv$ , показатель экспоненты  $i\mathbf{q}\mathbf{r}$  принимает большие значения  $\mathbf{q}\mathbf{r} \sim qv/\Delta\omega_0 \gg 1$  в той области интегрирования, где оба сомножителя,  $\langle \delta\epsilon \cdot \delta\epsilon \rangle$  и  $G(\tau)$ , могут быть заметно отличны от нуля. При этом пространственная дисперсия, т. е.  $\mathbf{q}$ -зависимость тензора  $T_{iklm}$ , является существенной и необходимо использовать разложения (2.2) — (2.11) РД-подхода. Если же спектральное разрешение низкое,  $\Delta\omega_0 \gg qv$ , то в существенной области

интегрирования экспоненту  $e^{iq\mathbf{r}}$  можно заменить на тождественную единицу. При этом получаются формулы простой теории Плачека с не зависящим от  $\mathbf{q}$  тензором  $T'_{iklm}$ , т. е. без пространственной дисперсии:

$$T'_{iklm}(\omega_2, \omega_1) \approx M'_{\text{скал}}(\omega_2) \delta_{ik} \delta_{lm} + M'_{\text{сим}}(\omega_2) \left( \delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \delta_{lm} \right). \quad (5.12)$$

Более того, из условий (5.9) — (5.11) можно дать оценку степени приближенности формулы (5.12). Ее удобно выразить в виде выражений для функций  $M'_i$  ( $i = 1 - 6$ ) из (2.2), измеряемых прибором со спектральным разрешением  $\Delta\omega_0 \gg qv$ :

$$M'_1 = M'_{\text{скал}} \left[ 1 + O(ka)^2 + O\left(\frac{qv}{\Delta\omega_0}\right)^2 \right], \quad (5.13)$$

$$M'_2 = \sqrt{M'_{\text{скал}} M'_{\text{сим}}} \left[ O(ka)^2 + O\left(\frac{qv}{\Delta\omega_0}\right)^2 \right], \quad (5.14)$$

$$M'_3 = \frac{1}{3} M'_{\text{сим}} \left[ 1 + O(ka)^2 + O\left(\frac{qv}{\Delta\omega_0}\right)^2 \right], \quad (5.15)$$

$$M'_4 = M'_{\text{сим}} \left[ 1 + O(ka)^2 + O\left(\frac{qv}{\Delta\omega_0}\right)^2 \right], \quad (5.16)$$

$$M'_5 = M'_{\text{сим}} \left[ 1 + O(ka)^2 + O\left(\frac{qv}{\Delta\omega_0}\right)^2 \right], \quad (5.17)$$

$$M'_6 = M'_{\text{сим}} \left[ O(ka)^4 + O\left(\frac{qv}{\Delta\omega_0}\right)^4 \right], \quad (5.18)$$

$$M'_7 - M'_8 = M'_{\text{сим}} \left[ O(ka)^3 + O\left(\frac{qv}{\Delta\omega_0}\right)^3 \right]; \quad (5.19)$$

здесь  $O(x)$  означает малую величину порядка  $x$ .

Условно можно сказать, что рассмотренный выше в гл. 4 ЛМ-подход имеет дело с поляризационной структурой тех самых малых слагаемых, которые в формуле (5.18) условно обозначены как  $O(ka)^4$ . В этом смысле можно сказать, что ЛМ-подход имеет более высокую точность — порядка  $a/\lambda$  включительно. В то же время ЛМ-подход не позволяет учесть тонкие спектральные эффекты, обусловленные распыливанием коррелятора флуктуаций с течением времени на довольно большие ( $\gg \lambda$ ) расстояния. В этом отношении ЛМ-подход имеет худшую точность, так как относится лишь к интенсивностям рассеяния, усредненным по спектральному интервалу  $\Delta\omega_0 \gg qv$ .

Граничное значение спектрального разрешения  $\Delta\omega_{\text{гр}} = qv$  может быть записано в виде  $\Delta\omega_{\text{гр}} = \omega_0 (v/c_{\text{ф}}) 2 \sin(\theta/2)$ , где  $c_{\text{ф}} = c/n$  — фазовая скорость света в среде,  $\theta$  — угол рассеяния. Таким образом, в типичной ситуации  $\Delta\omega_{\text{гр}}/\omega_0 \sim 10^{-3} - 10^{-6}$ , поскольку скорость  $v$  на много порядков меньше скорости света (см. выше).

Отметим, что пространственная дисперсия (т. е. зависимость от волновых векторов падающей и рассеянной волн  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ ) по-разному проявляется в ЛМ- и РД-подходах. Именно, в РД-подходе следует учитывать сложную функциональную зависимость от  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ , но лишь через их разность  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ . Наоборот в ЛМ-подходе имеется зависимость от каждого из векторов  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  в отдельности, но не выше полинома первой степени по  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$ .

Для описания опытов с грубым спектральным разрешением ( $\Delta\omega_0 \gg qv$ ) и не очень точных, т. е. в пренебрежении поправками порядка  $(a/\lambda)^n$  и  $(qv/\Delta\omega_0)^n$ , достаточен еще более простой подход — «локально-дипольный» (ЛД), описанный во всех учебниках по электродинамике, квантовой элект-

родинамике или молекулярной оптике. В ЛД-подходе поляризационная зависимость сечения рассеяния определяется хорошо известным выражением (5.12). При этом параметр  $n$  характеризует степень неточности ЛД-подхода:  $n = 2$  для право-левосимметричных членов и  $n = 1$  для право-левонесимметричных слагаемых.

Наоборот, измерения поляризационных характеристик рассеяния с очень высокой точностью (лучшей, чем  $a/\lambda$ ) и с очень высоким спектральным разрешением (лучшим, чем  $qv$ ) уже потребовали бы для своей интерпретации подхода «распределенно-мультипольного» (РМ). Ввиду того, что эта задача весьма трудна как в экспериментальном, так и в теоретическом плане, в настоящей работе РМ-подход не обсуждается. Сказанное выше может быть кратко суммировано в виде таблицы:

Точность измерений \ Спектральное разрешение $\Delta\omega_0$	Хуже $qv$	Лучше $qv$
	ЛД	РД
$\sim 1$ $\sim \frac{a}{\lambda}$	ЛМ	РМ

#### 6. ВРАЩАТЕЛЬНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Выше мы видели, что наблюдаемые эффекты первого порядка по  $a/\lambda$  целиком обусловлены право-левой несимметрией ансамбля рассеивающих молекул. Поэтому для право-левосимметричных молекул эффекты  $\sim a/\lambda$  отсутствуют, и поправки к дипольным процессам имеют порядок  $(a/\lambda)^2$  (в локальном приближении). Поскольку в оптике видимого диапазона параметр  $a/\lambda \sim 10^{-3}$ , то соответствующие поправки имеют величину  $\sim 10^{-6}$  от диполь-дипольных сечений рассеяния. Столь малые поправки, по-видимому, практически невозможно наблюдать экспериментально на большом фоне. Исключением, однако, является ситуация, когда те или иные частоты в рассеянном излучении оказываются запрещенными для  $\langle D \rightarrow D \rangle$ -процессов. При этом процессы  $\langle D \rightleftharpoons K \rangle$ ,  $\langle D \rightleftharpoons M \rangle$ , хотя и имеют сравнительно малую вероятность, но могут наблюдаться без фона.

Отметим, что появление новых линий комбинационного рассеяния, соответствующих изменению четности состояния рассеивателя за счет процессов  $\langle D \rightleftharpoons K \rangle$  и  $\langle D \rightleftharpoons M \rangle$ , обсуждалось впервые, по-видимому, в работе <sup>24</sup>. Однако рассмотрение в этой работе было, с нашей точки зрения, чрезвычайно сложным и громоздким, поскольку не использовалось адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера (т. е. приближение Плачека в теории рассеяния) и все формулы записывались сразу для квантованных вращательных состояний молекулы. В отличие от этого, проводимое нами рассмотрение основывается, как и в гл. 4, на предварительном вычислении наведенных мультипольных моментов с последующим усреднением полученных величин по поступательному, вращательному и колебательному движению ядер. В этом, т. е. адиабатическом, прибли-

жении оказывается значительно удобнее обсуждать такие важные вопросы, как ковариантность относительно выбора начала отсчета, «двухгруппный механизм» и пр. Рассмотрим конкретные примеры.

а) Молекула метана  $\text{CH}_4$ . Среди преобразований симметрии этой молекулы есть плоскости симметрии, и она право-левосимметрична. Поэтому слагаемые 1-го порядка по  $a/\lambda$  в интенсивности рассеяния отсутствуют. Тензор электрически-дипольной поляризуемости  $\alpha_{ik}$  для этой молекулы в основном колебательном состоянии из-за наличия четырех осей симметрии 3-го порядка сводится к скаляру:  $\alpha_{ik} = \alpha_0 \delta_{ik}$ . По этой причине вращательное комбинационное рассеяние на этой молекуле, как известно, отсутствует (вращение молекулы не модулирует наведенного дипольного момента  $\mu = \alpha_0 E$ ). Этот вывод, однако, правилен лишь для  $(D \rightleftharpoons D)$ -процессов. Поскольку у молекулы  $\text{CH}_4$  нет центра инверсии, то процесс  $(D \rightleftharpoons K)$ , вообще говоря, оказывается разрешенным. При вращении молекулы компоненты наведенного тока ( $\mu$  и  $\theta_{ik}$ ) в этом приближении оказываются промодулированными с одинарной и с утроенной частотами вращения. На квантовом языке этому соответствуют переходы с  $\Delta J = \pm 1$  и  $\Delta J = \pm 3$ . Сечение здесь может составлять  $\sim (a/\lambda)^2 \sim 10^{-6}$  от рэлеевского. Поскольку, однако, рэлеевский фон на линиях вращательных переходов метана отсутствует, то можно надеяться, что обнаружить это рассеяние будет на слишком трудно, тем более, что вращательная постоянная метана в основном колебательном состоянии довольно велика,  $B \approx 5 \text{ см}^{-1}$ . В приложении 3 выписана зависимость сечения вращательного  $(K \rightleftharpoons D)$  комбинационного рассеяния в метане от поляризаций и направлений распространения  $e_1, e_2, n_1, n_2$ .

б) Л и н е й н ы е м о л е к у л ы. В рассеянии света на несимметричной линейной молекуле, например  $\text{HCl}$  или  $\text{HD}$ , кроме хорошо известных линий с  $\Delta J = 0, \pm 2$  (процесс  $D \rightarrow D$ ), должны быть еще и весьма слабые линии с  $\Delta J = \pm 1, \Delta J = \pm 3$  (процессы  $M \rightleftharpoons D$  и  $K \rightleftharpoons D$ ); они должны иметь интенсивность в  $10^4$ – $10^6$  раз меньшую, чем разрешенные линии с  $\Delta J = 0, \pm 2$ .

Молекула изотопически-замещенного водорода  $\text{HD}$  интересна еще тем обстоятельством, что для нее все удается рассчитать точно. В самом деле, в рамках адиабатического приближения электронные свойства этой молекулы совпадают со свойствами молекулы  $\text{H}_2$ . Если выбрать начало координат посередине между ядрами (закрепленными в адиабатическом приближении), то у обеих молекул —  $\text{HD}$  и  $\text{H}_2$  — тензоры  $\beta_{ikl}, A_{ikl}$  и  $\rho_{ik}$  обратятся в нуль из-за наличия центра инверсии. Однако для правильного рассмотрения временной зависимости амплитуды рассеянной волны (т. е. ее спектра) необходимо поместить начало координат в центр тяжести молекулы, который не испытывает периодических смещений с частотой вращения. В этой новой системе координат тензоры  $\rho_{ikl}, A_{ikl}$  и  $\rho_{ik}$  молекулы  $\text{HD}$  приобретают отличные от нуля значения в полном соответствии с тем, что с учетом движения (т. е. масс) ядер центр симметрии в  $\text{HD}$  отсутствует. Существенно, что значения тензоров  $\hat{\beta}, \hat{A}, \hat{\rho}$  выражаются по формулам (4.13) через хорошо известные величины — вектор смещения  $\mathbf{b}$ , равный по длине  $1/6$  расстояния между ядрами, и тензор электрически-дипольной поляризуемости  $\alpha_{ik}$ , известный из разнообразных экспериментов (см., например, <sup>25</sup>). Большое значение вращательной постоянной,  $B \approx 46 \text{ см}^{-1}$ , позволяет использовать спектральные приборы в режиме с весьма невысоким спектральным разрешением и, следовательно, с высокой светосилой. В приложении 4 приведены соответствующие выражения



и численные значения для обсуждавшегося выше рассеяния с правилами отбора  $\Delta J = \pm 1$  и  $\Delta J = \pm 3$  на молекулах HD.

Ввиду того, что анизотропия электрически-дипольной поляризуемости молекулы водорода невелика (см., например, <sup>25</sup>),  $3(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})/(\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp}) \approx \approx 0,377$ , поучительно рассмотреть предельный случай, который получался бы при  $\alpha_{||} = \alpha_{\perp}$ . В этом предельном случае вращение молекулы вообще не модулирует электрически-дипольную поляризуемость  $\alpha_{ik} = \alpha_0 \delta_{ik}$ . Возникновение линий вращательного рассеяния с правилом отбора  $\Delta J = \pm 1$  для молекулы HD обусловлено здесь тем простым обстоятельством, что положение  $\mathbf{r}(t)$  «электрически-дипольного центра тяжести» (ср. с <sup>26</sup>) вращается вокруг механического центра тяжести. При этом комплексная амплитуда рассеяния, содержащая фазовый множитель  $\exp[i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r}(t)]$ , приобретает за счет вращения  $\mathbf{r}(t) \propto \sin(\Omega t + \varphi)$  слагаемые первой степени по величине вектора  $\mathbf{r}(t)$ :

$$\exp[i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r}(t)] \approx 1 + i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r}(t). \quad (6.1)$$

Первое слагаемое в (6.1) соответствует обычному несмещенному рассеянию, а второе — рассеянию с правилами отбора  $\Delta J = \pm 1$ . При этом в приближении с  $\alpha_{||} = \alpha_{\perp}$  рассеяние с  $\Delta J = \pm 3$  не появляется. Интересно отметить, что в отношении поляризационной структуры при  $\alpha_{||} = \alpha_{\perp}$  оба вида рассеяния — с  $\Delta J = 0$  и с  $\Delta J = \pm 1$  — относятся к скалярному типу. Иначе говоря, сечение рассеяния с  $\Delta J = \pm 1$  пропорционально  $(\omega/c)^4 |\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*|^2 |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2$ . Интенсивность рассеяния с  $\Delta J = \pm 1$  при этом максимальна для рассеяния на  $180^\circ$  и обращается в нуль для рассеяния на угол нуль. Интенсивность рассеяния с правилом отбора  $\Delta J = \pm 3$  также максимальна для угла  $180^\circ$  и обращается в нуль  $\propto |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2$  на малых углах рассеяния, однако ее поляризационная зависимость уже не сводится к зависимости  $1 + |\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*|^2 - (2/3)|\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*|^2$ , а имеет более сложный вид.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### 1. РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕНЗОРОВ $\hat{\rho}$ И $\hat{A}$ ПЕРЕКРЕСТНЫХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ НА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ, НЕПРИВОДИМЫЕ ОТНОСИТЕЛЬНО ГРУППЫ ВРАЩЕНИЙ

Истинные тензоры  $\alpha_{ik}$  и  $A_{ikl}$  и псевдотензор  $\rho_{ik}$  разбиваются на следующие неприводимые представления:

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ik}^{(0+)} + \alpha_{ik}^{(2+)} = \alpha_0 \delta_{ik} + \frac{1}{2} \left( \alpha_{ik} + \alpha_{ki} - \frac{2}{3} \alpha_{jj} \delta_{ik} \right), \quad (\text{П1.1})$$

$$A_{ikl} = A_{ikl}^{(3+)} + A_{ikl}^{(2-)} + A_{ikl}^{(1+)} = A_{ikl}^{(3+)} + \frac{1}{3} (e_{kij} 2A_{jl}^c - e_{klij} A_{ji}^c) + \\ + \delta_{il} A_k + \delta_{ik} A_l - \frac{2}{3} \delta_{kl} A_i, \quad (\text{П1.2})$$

$$\rho_{ik} = \rho_{ik}^{(0-)} + \rho_{ik}^{(1+)} + \rho_{ik}^{(2-)} = \rho_0 \delta_{ik} + e_{ikj} \rho_j + \rho_{ik}^c; \quad (\text{П1.3})$$

здесь цифра в скобках сверху означает «квантовое число  $l$ », соответствующее данному представлению, а знак (+) или (−) указывает на то, какова природа соответствующего неприводимого тензора  $l$ -го ранга:  $(l+)$  отвечает истинному тензору, а

( $l$ —) псевдотензору. В (П1.1) — (П1.3) введены обозначения

$$\left. \begin{aligned} A_{ikl}^{(3+)} &= \frac{1}{3} \left[ A_{ikl} + A_{lik} + A_{kli} - \frac{4}{3} (\delta_{il} A_k + \delta_{kl} A_i + \delta_{ik} A_l) \right], \\ \alpha_0 &= \frac{1}{3} \alpha_{jj}, \quad \rho_0 = \frac{1}{3} \rho_{jj}, \\ \rho_i &= \frac{1}{2} e_{ijk} \rho_{kj}, \quad A_i = \frac{3}{10} A_{ssi}, \\ \rho_{ik}^c &= \frac{1}{2} \left( \rho_{ik} + \rho_{ki} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \rho_{jj} \right), \\ A_{ik}^c &= -\frac{1}{2} (e_{ijl} A_{jlk} + e_{kjl} A_{jli}). \end{aligned} \right\} \quad (\text{П1.4})$$

При этом  $\alpha_0$  — истинный скаляр,  $\rho_0$  — псевдоскаляр,  $A$  и  $\rho$  — истинные векторы,  $A_{ik}^c$  и  $\rho_{ik}^c$  — неприводимые (симметричные бесследовые) псевдотензоры 2-го ранга.  $A_{ikl}^{(3+)}$  — неприводимый истинный тензор 3-го ранга. Эта классификация позволяет для молекулы с конкретной группой симметрии резко уменьшить число независимых компонент рассматриваемых тензоров.

Выпишем еще для справок соотношения между компонентами тензоров  $\hat{\rho}$ ,  $\hat{A}$ ,  $\hat{\beta}$ , являющиеся аналогами условия эрмитовости тензора  $\alpha_{ik}$  и следующие лишь из условия отсутствия поглощения (но, вообще говоря, без условия временной симметрии):

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki}^*; \quad \beta_{ilk} = -\rho_{ik}^* e_{jlk} + \frac{1}{3} A_{ilk}^*. \quad (\text{П1.5})$$

При этом  $\alpha_{ik}$ ,  $\beta_{ilk}$ ,  $\rho_{ik}$ ,  $A_{ilk}$ , вообще говоря, комплексные числа. Соотношения (П1.5) также инвариантны относительно преобразования (4.13) в предположении эрмитовости тензора  $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}^*$ .

## 2. О РАЗЛОЖЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ПО СТЕПЕНЯМ $a/\lambda$ В ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ <sup>22</sup>

Выше в разделе в) гл. 4 для подсчета интегральной по углам интенсивности использовалась формула обычного электрически-дипольного приближения. В настоящем приложении мы покажем, что эта формула действительно верна с точностью до членов  $\sim a/\lambda$  включительно, и заодно получим выражение (более сложное), для интегральной по углам интенсивности с точностью до членов  $\sim (a/\lambda)^2$ . Этот вопрос является тем более существенным, что в стандартных руководствах по электродинамике (см., например, <sup>28-30</sup>) в его изложении содержится ошибка, а приведенные там выражения оказываются неправильными и нековариантными по отношению к выбору начала отсчета системы координат.

Напомним, что дипольный момент системы зарядов не зависит от выбора начала отсчета только в том случае, если полный заряд системы  $\sum e$  равен нулю. В противном случае дипольный момент  $\mu'$  в новой системе координат, сдвинутой на вектор  $b$  относительно старой, равен

$$\mu' = \mu - b \sum e. \quad (\text{П2.1})$$

Это обстоятельство, впрочем, никак не сказывается на выражении  $(2/3c^3) (\dot{\mu})^2$  для интенсивности дипольного излучения, поскольку полный заряд не меняется со временем, и смещение  $b$  также не зависит от времени.

Аналогично, если дипольный момент системы зарядов  $\mu$  отличен от нуля, то величины магнитного диполя  $m$  и тензора квадрупольного момента  $\theta_{ik}$  зависят от выбора системы координат:

$$\theta'_{ik} = \theta_{ik} - \frac{1}{2} (3b_i \mu_k + 3\mu_i b_k - 2\delta_{ik} (b\mu)) + \frac{1}{2} (3b_i b_k - \delta_{ik} b^2) \sum e, \quad (\text{П2.2})$$

$$m' = m - \frac{1}{2c} [b\mu] \quad (\text{П2.3})$$

(наш тензор  $\hat{\theta}$  связан с тензором  $\hat{D}$  из <sup>28</sup> соотношением  $\hat{D} = 2\hat{\theta}$ ). Однако, в отличие от дипольного случая, здесь слагаемые  $\propto \mu$  имеют ненулевые производные по времени.

Поэтому известное (см., например <sup>28</sup>, формула (71.5); <sup>29</sup>, раздел 18.5; <sup>30</sup>, формула (XII.22)) выражение для интенсивности излучения с точностью до членов  $\sim (a/\lambda)^2$  включительно

$$I = \frac{2}{3c^3} (\ddot{\mathbf{m}})^2 + \frac{4}{180c^5} (\ddot{\theta}_{ik})^2 + \frac{2}{3c^3} (\ddot{\mathbf{m}})^2 \quad (\text{П2.4})$$

приобретает при сдвиге системы координат дополнительные слагаемые того же порядка  $(a/\lambda)^2$ , если считать, что  $b \sim a$ . В то же время ясно, что правильное выражение, учитывающее все члены  $\sim (a/\lambda)^2$ , должно было бы меняться при таком сдвиге лишь в членах  $\sim (b/\lambda)^3$  и более высоких. Таковое правильное выражение нами было получено. Оно имеет вид

$$I = \frac{2}{3c^3} (\ddot{\mathbf{m}})^2 + \frac{4}{180c^5} (\ddot{\theta}_{ik})^2 + \frac{2}{3c^3} (\ddot{\mathbf{m}})^2 + \frac{2}{15c^5} \ddot{\mathbf{m}} \cdot \ddot{\mathbf{L}} \quad (\text{П2.5})$$

Здесь введено обозначение

$$\mathbf{L}_i = \frac{d}{dt} \sum e r^2 x_i - \sum e (3x_i x_k - r^2 \delta_{ik}) \dot{x}_k. \quad (\text{П2.6})$$

Таким образом, для определения интегральной по углам интенсивности излучения с точностью до членов  $\sim (a/\lambda)^2$  включительно оказывается недостаточным задания диполя, квадруполь и магнитного диполя, но нужно задать еще одну векторную характеристику системы —  $\mathbf{L}$ .

Прямая постановка законов преобразования (П2.1)—(П2.3) и аналогичного выражения для  $\mathbf{L}$  в формулу (П2.5) показывает, что она инвариантна относительно малых смещений начала отсчета с точностью до членов  $\sim (a/\lambda)^2$  включительно. Точнее говоря, формула (П2.5) при сдвиге на  $b \sim a$  приобретает дополнительные слагаемые  $\sim (a/\lambda)^2$ , однако они имеют вид полной производной по времени от некоторой ограниченной функции и тем самым не дают вклада за несколько периодов колебаний волны.

Разумеется, новое слагаемое в (П2.5), пропорциональное  $\mathbf{L}$ , существенно только в том случае, когда дипольный момент системы отличен от нуля, точнее, — когда  $\ddot{\mathbf{m}} \neq 0$ . В противном случае (П2.5) сводится к старому выражению (П2.4).

Выше мы говорили о разложении по степеням  $a/\lambda$ . Встает вопрос о том, чему соответствует слагаемое  $\propto \mathbf{L}$  на языке разложения по мультиполям, т. е. по шаровым векторам электромагнитного поля с определенными четностью и моментом. Поскольку в интегральной по углам интенсивности разные шаровые векторы не могут интерферировать в силу ортогональности, то ясно, что слагаемое  $\propto \mathbf{L}$  соответствует мультиполю нечетного типа с  $J = 1$ , т. е. электрическому дипольному излучению. С интересующей нас точностью  $\sim (a/\lambda)^2$  включительно амплитуда излучения волны электрически-дипольного типа определяется уже не просто вектором  $\ddot{\mathbf{m}}$ , а суммой  $\ddot{\mathbf{m}} + (1/10c^2) \ddot{\mathbf{L}}$ .

В калибровке из <sup>13</sup>, § 46, первое слагаемое в формуле (П2.6) для  $\mathbf{L}$  соответствует учету следующего члена разложения в радиальной части скалярного потенциала  $\Phi$  по степеням  $(kr)^2$ , а второе слагаемое — учету векторного потенциала  $\mathbf{A}$  в первом неисчезающем приближении; речь идет об электрически-дипольном фотоне.

Выпишем также выражение для амплитуды излучения в дальней зоне с точностью до членов  $\sim (a/\lambda)^2$  включительно. Обозначая направление излучения через  $\mathbf{n} = \mathbf{R}/|\mathbf{R}|$  и проводя рассуждения, аналогичные <sup>28</sup>, нетрудно получить

$$\mathbf{E} = \{\mathbf{n}\mathbf{H}\},$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{c^2 R_0} \left[ \left( \ddot{\mathbf{m}} + \frac{1}{3c} \ddot{\theta} + [\ddot{\mathbf{m}}\mathbf{n}] + \frac{1}{30c^2} \ddot{\mathbf{T}} + \frac{1}{10c^2} \ddot{\mathbf{L}} + \frac{1}{3c} \ddot{\mathbf{B}} \right) \mathbf{n} \right], \quad (\text{П2.7})$$

$$T_i = T_{ikl} n_k n_l, \quad B_j = e_{jis} B_{ik} n_s n_k, \quad \theta_i = \theta_{ik} n_k; \quad (\text{П2.8})$$

здесь  $T_{ikl}$  и  $B_{ik}$  — электрический октуполь и магнитный квадруполь соответственно:

$$T_{ikl} = \sum e [5x_i x_k x_l - r^2 (\delta_{ik} x_l + \delta_{il} x_k + \delta_{kl} x_i)], \quad (\text{П2.9})$$

$$B_{ik} = \frac{1}{2c} \sum e ([\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}}]_i x_k + x_i [\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}}]_k). \quad (\text{П2.10})$$

Отметим, что, в отличие от усредненной по времени интенсивности, мгновенная амплитуда поля излучения в дальней зоне (при  $r = |\mathbf{r}\mathbf{n}| \gg \lambda$ ) должна быть не инвариантна, а ковариантна по отношению к малым сдвигам начала отсчета:

$$\mathbf{E}^t(\mathbf{n}, t) = \mathbf{E} \left( \mathbf{n}, t - \frac{1}{c} (\mathbf{b}\mathbf{n}) \right). \quad (\text{П2.11})$$

Нетрудно убедиться в том, что выражение (П2.7) удовлетворяет соотношению (П2.11) с точностью до членов  $\sim (b/\lambda)^2$  включительно, т. е. как раз с той точностью, с которой оно записано. Если в (П2.7) оставить только  $\ddot{\mu}$ ,  $\ddot{\theta}$  и  $\ddot{m}$ , то соответствующее выражение будет удовлетворять (П2.11) с линейной по  $b/\lambda$  точностью. Если же оставить только  $\ddot{\mu}$  в (П2.7), то соотношение (П2.11) будет верным лишь в нулевом порядке по малому параметру  $b/\lambda$ .

В дифференциальной по углу интенсивности излучения будут слагаемые следующих типов:  $\sim \ddot{\mu}^2$  (нулевой порядок по  $a/\lambda$ ),  $\ddot{\mu} \ddot{\theta}$ ,  $\ddot{\mu} \ddot{m}$  (1-й порядок по  $a/\lambda$ ),  $\ddot{\mu} \ddot{L}$ ,  $\ddot{m} \ddot{\theta}$ ,  $\ddot{m}^2$ ,  $\ddot{\theta}^2$ ,  $\ddot{\mu} \ddot{B}$ ,  $\ddot{\mu} \ddot{T}$  (2-й порядок по  $a/\lambda$ ). Однако при интегрировании по углам интерференции разных шаровых векторов пропадает, и с точностью  $\sim (a/\lambda)^2$  получается выражение (П2.5).

Выше мы рассматривали задачу об излучении произвольной системы зарядов. В задаче рассеяния света на молекулах сами выражения для величин  $\mu$ ,  $m$ ,  $\theta$ ,  $L$ ,  $T$  и  $\hat{B}$ , наводимых падающей волной, следует также разложить в соответствующие ряды по степеням  $a/\lambda$ . В 1-м порядке по  $a/\lambda$  именно такая программа была проведена выше в гл. 4, формулы (4.2), (4.8). Соответствующие выражения с точностью до 2-го порядка по  $a/\lambda$  мы здесь не выписываем.

### 3. НОВЫЕ ЛИНИИ ЧИСТО ВРАЩАТЕЛЬНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА МОЛЕКУЛАХ МЕТАНА $\text{CH}_4$

Рассмотрим, какие слагаемые тензоров  $\rho_{ik}$  и  $A_{ikl}$  из разложения (П1.2) — (П1.4) отличны от нуля для молекулы с симметрией метана. Прежде всего равны нулю все псевдовеличины — псевдотензоры  $A_{ik}^c$  и  $\rho_{ik}^c$  — 2-го ранга и псевдоскаляр  $\rho_0$ . Кроме того, симметрия метана не допускает существования вектора, и поэтому  $\mathbf{A} = 0$ ,  $\rho = 0$ . Таким образом, тензор  $\hat{\rho}$  перекрестной дипольно-магнитно-дипольной поляризуемости равен нулю,  $\rho_{ik} = 0$ , а тензор дипольно-квадрупольной поляризуемости  $A_{ikl}$  содержит только представление ранга  $l = 3$ . (Эти утверждения относятся к системе координат, в которой начало отсчета помещено на атом углерода.) Если поместить атомы водорода по четырем вершинам куба, а оси координат направить перпендикулярно к граням куба, то единственными компонентами  $A_{ikl}$ , не равными нулю, будут те, у которых все три индекса разные; все эти компоненты равны между собой:  $A_{xyz} = A_{yxz} = \dots$ . Для представления ранга  $l = 3$  коррелятор тензоров  $\langle \hat{A} \hat{A} \rangle$  имеет вид

$$\begin{aligned} \langle A_{ji}^{(3)} A_{pk}^{(3)} \rangle = C_6 \left[ \delta_{jp} \delta_{ik} \delta_{lt} + \delta_{jk} \delta_{it} \delta_{lp} + \delta_{jt} \delta_{ip} \delta_{lk} + \delta_{jp} \delta_{it} \delta_{lk} + \delta_{jk} \delta_{ip} \delta_{lt} + \delta_{jt} \delta_{ik} \delta_{lp} - \right. \\ \left. - \frac{2}{5} (\delta_{ij} \delta_{lp} \delta_{kt} + \delta_{it} \delta_{jp} \delta_{kt} + \delta_{jl} \delta_{ip} \delta_{kt} + \delta_{jl} \delta_{pt} \delta_{ik} + \delta_{jk} \delta_{it} \delta_{pt} + \delta_{ij} \delta_{kt} \delta_{pt} + \right. \\ \left. + \delta_{ij} \delta_{lt} \delta_{kp} + \delta_{jt} \delta_{il} \delta_{kp} + \delta_{jl} \delta_{it} \delta_{kp}) \right]. \quad (\text{П3.1}) \end{aligned}$$

Значение константы  $C_6$  как коэффициента при части коррелятора  $\langle \hat{A} \hat{A} \rangle$  с  $l = 3$  для произвольного тензора  $A_{ikl}$  равно

$$C_6 = \frac{1}{3} \left( \langle A_{jil} A_{jil} \rangle + \langle A_{jli} A_{jli} \rangle + \langle A_{lji} A_{lji} \rangle - \frac{4}{5} \langle A_{jji} A_{lil} \rangle \right). \quad (\text{П3.2})$$

Конкретно для молекулы с симметрией метана

$$C_6 = 6A_{xyz}^2. \quad (\text{П3.3})$$

Дифференциальное по углу сечение чисто вращательного комбинационного рассеяния равно

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\omega} = \left( \frac{\omega}{c} \right)^6 \frac{A_{xyz}^2}{6} \left\{ 2 \left[ 1 - (\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2) \right] + \frac{3}{5} |\mathbf{e}_1 \mathbf{n}_2|^2 + \frac{3}{5} |\mathbf{e}_2 \mathbf{n}_1|^2 + 2 |\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2|^2 \left[ 1 - (\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2) \right] - \right. \\ \left. - \frac{4}{5} |\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*|^2 \left[ 1 - (\mathbf{n}_1 \mathbf{n}_2) \right] - 2 \operatorname{Re} (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2) (\mathbf{e}_1^* \mathbf{n}_2) (\mathbf{e}_2^* \mathbf{n}_1) + \right. \\ \left. + \frac{4}{5} \operatorname{Re} (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*) (\mathbf{e}_1^* \mathbf{n}_2) (\mathbf{e}_2 \mathbf{n}_1) + \frac{2}{5} \operatorname{Re} (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2) (\mathbf{e}_1^* \mathbf{n}_2) (\mathbf{e}_2^* \mathbf{n}_1) \right\}. \quad (\text{П3.4}) \end{aligned}$$

Это сечение распределяется по линиям рассеяния с  $\Delta J = -3$ ,  $\Delta J = -1$ ,  $\Delta J = +1$  и  $\Delta J = +3$ . Выражение для распределения по этим компонентам имеет сложный вид из-за учета тождественности ядер водорода в  $\text{CH}_4$ , ср. с обсуждением в <sup>19</sup> или <sup>31</sup>.

#### 4. НОВЫЕ ЛИНИИ ЧИСТО ВРАЩАТЕЛЬНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА МОЛЕКУЛАХ ИЗОТОПИЧЕСКИ-ЗАМЕЩЕННОГО ВОДОРОДА HD

Обозначим главные значения тензора поляризуемости молекулы  $H_2$ , и одновременно молекулы HD, через  $\alpha_{||}$  (вдоль оси) и  $\alpha_{\perp}$  (поперек оси). При этом для длины волны света  $\lambda \approx 6328$  мкм  $\alpha_{||} \approx 1,028 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>,  $\alpha_{\perp} \approx 0,714 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> (см. <sup>25</sup>). Тогда в системе координат с началом, помещенным в центре тяжести молекулы HD, тензоры  $\hat{\rho}$  и  $\hat{A}$  имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \rho_{ik} &= \frac{1}{2} a \alpha_{\perp} e_{ijk} n_j, \\ A_{ikl}^{(1)} &= -\frac{9}{10} a \left( \alpha_{\perp} + \frac{2}{3} \alpha_{||} \right) \left( n_k \delta_{il} + n_l \delta_{ik} - \frac{2}{3} n_i \delta_{kl} \right), \\ A_{ikl}^{(3)} &= -3a (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \left[ n_i n_k n_l - \frac{1}{5} (n_i \delta_{kl} + n_k \delta_{il} + n_l \delta_{ik}) \right]; \end{aligned} \right\} \quad (П4.1)$$

здесь  $a \approx 0,748 \cdot 10^{-8}$  см — равновесное расстояние между ядрами для основного колебательного состояния молекулы HD,  $n$  — единичный вектор, направленный по оси молекулы (от H к D), тензор  $\hat{\beta}$  выражается через  $\hat{\rho}$  и  $\hat{A}$  по формуле (4.11).

Наличие только четных степеней вектора  $n$  в  $\hat{\rho}$  и  $\hat{A}$  указывает на то, что правила отбора для рассматриваемого рассеяния типа  $(D \leftrightarrow M)$  и  $(D \leftrightarrow K)$  имеют вид  $\Delta J = \pm 1, \pm 3$ . Ввиду того, что выражение для дифференциального по углу и поляризации сечения имеет здесь весьма громоздкий вид, мы выпишем лишь формулы для интегрального по углу сечения:

$$\sigma(\Delta J = \pm 1, \pm 3) = 8\pi \left( \frac{\omega}{c} \right)^6 \left( \frac{2}{3} \rho^2 + \frac{8}{9} A_1^2 + \frac{4}{675} A_3^2 \right); \quad (П4.2)$$

здесь

$$\rho = \frac{a \alpha_{\perp}}{12}, \quad A_1 = \frac{a}{20} \left( \alpha_{\perp} + \frac{2\alpha_{||}}{3} \right), \quad (П4.3)$$

$$A_3 = \frac{a}{2} (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}). \quad (П4.3')$$

Сечение перехода  $\sigma(J \rightarrow J+1)$  равно

$$\sigma(J \rightarrow J+1) = 8\pi \left( \frac{\omega}{c} \right)^6 \left[ \frac{J+1}{2J+1} \left( \frac{2}{3} \rho^2 + \frac{8}{9} A_1^2 \right) + \frac{J(J+1)(J+2)}{(2J+5)(2J+1)(2J-1)} \cdot \frac{2}{225} A_3^2 \right], \quad (П4.4)$$

а для перехода  $J \rightarrow J+3$  имеем

$$\sigma(J \rightarrow J+3) = 8\pi \left( \frac{\omega}{c} \right)^6 \frac{(J+1)(J+2)(J+3)}{(2J+1)(2J+3)(2J+5)} \cdot \frac{2}{135} A_3^2. \quad (П4.5)$$

Сечения переходов с отрицательными  $\Delta J$  могут быть получены с помощью соотношений

$$\sigma(J \rightarrow J') (2J+1) = \sigma(J' \rightarrow J) (2J'+1). \quad (П4.6)$$

Численно сечение  $\sigma$  из (П4.2) для длины волны  $\lambda = 632,8$  нм равно  $\approx 1 \cdot 10^{-35}$  см<sup>2</sup>, причем на долю переходов с  $\Delta J = \pm 3$  приходится приблизительно  $\approx 1\%$  всего сечения.

В дополнение к основному тексту мы хотели бы здесь упомянуть еще ряд работ. Право-левая несимметрия комбинационного рассеяния света подробно обсуждается в <sup>32</sup>, где дан обзор эксперимента и излагается теория, соответствующая, в нашей терминологии, ЛМ-подходу. Тонкая поляризационная структура в спектре комбинационного рассеяния в газе обсуждается в рамках РД-подхода в работе <sup>33</sup>; эта работа содержит также более подробное изложение материала, представленного выше в гл. 3. Рассеяние света изотропной жидкостью, находящейся вблизи точки фазового перехода в нематический или холестерический жидкий кристалл, теоретически исследуется в рамках РД-подхода (в нашей терминологии) в работах <sup>34-37</sup>. В частности, в работе <sup>37</sup> отмечается возможность измерить коррелятор  $M_7$  продольно-поперечных компонент тензора  $\delta \epsilon_{ijk}$  методами когерентной активной спектроскопии КАРС (об этих методах см. обзор <sup>38</sup>). Естественная оптическая активность, т. е. право-левая несимметрия преломления света (в отличие от рассмотренных нами эффектов в рассеянии), обусловленная пространственной корреляцией флуктуаций  $\delta \epsilon_{ik}$ , обсуждается в рамках РД-подхода (по нашей терминологии) в работах <sup>27, 39, 40</sup>.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов.— М.: Наука, 1965.
2. Баранова Н. Б., Зельдович Б. Я.— Препринт ФИАН СССР № 11.— Москва: 1978; *Optics Lett.*, 1978, v. 3, p. 1.
3. Leonovich M.— *J. Phys. USSR*, 1941, v. 4, p. 499.  
Рытов С. М.— *ЖЭТФ*, 1957, т. 33, с. 514, 669.  
Старунов В. С., Тиганов Е. В., Фабелинский И. Л.— *Письма ЖЭТФ*, 1967, т. 5, с. 317.
4. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света.— М.: Наука, 1965.
5. Verne B. J., Pecora R. *Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology and Physics*.— N.Y.: Wiley-Interscience Publ., 1976.
6. Зельдович Б. Я.— *ЖЭТФ*, 1972, т. 63, с. 75.
7. Deutsche C. W., Lightner D. A., Woody R. W., Moscovitz A., *Ann. Rev. Phys., Chem.* 1969, v. 20, p. 407.
8. Varron L. D.— *Mol. Phys.* 1971, v. 21, p. 241.  
Snir J., Schellman J.— *J. Phys. Chem.* 1973, v. 77, p. 1653.
9. Varron L. D., Buckingham A. D.— *Mol. Phys.* 1971, v. 20, p. 1111.
10. Varron L. D., Buckingham A. D.— *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1975, v. 26, p. 381.
11. Плачек Г. Рэлеевское рассеяние и раман-эффект.— Харьков: ГНТИУ, 1935.
12. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред*.— М.: Гостехиздат, 1957.
13. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. *Релятивистская квантовая теория*. Ч. 1.— М.: Наука, 1968.
14. Varron L. D., Buckingham A. D.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 4769.
15. Varron L. D.— *Mol. Phys.* 1976, v. 31, p. 129; *Mol. Spectr. (Specialist Period. Rept.)*; 1976, v. 4, p. 96.
16. Баранова Н. Б., Зельдович В. Я.— *J. Raman Spectr.*, 1978, v. 7, p. 118.
17. Соболев И. И., Введение в теорию атомных спектров.— М.: Физматгиз, 1963.
18. Schuller F., Behmenburg W.— *Phys. Rept.*, 1974, v. 12C, p. 273.
19. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Квантовая механика (Нерелятивистская теория)*.— М.: Наука, 1974.
20. Buckingham A. D.— *Adv. Chem. Phys.* 1967, v. 12, p. 107.
21. Buckingham A. D., Longuet-Higgins H. C.— *Mol. Phys.* 1968, v. 14, p. 63.
22. Баранова Н. Б., Зельдович В. Я.— *Opt. Comm.* 1977, v. 22, p. 53.
23. Ван де Хюлст Г. *Рассеяние света малыми частицами*.— М.: ИЛ, 1961.
24. Chiu Y. N.— *J. Chem. Phys.* 1970, v. 52, p. 4950.
25. Bridge N. J., Buckingham A. D.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1966, v. 295, p. 334.
26. Buckingham A. D.— *Adv. Chem. Phys.*, 1967, v. 12, p. 107.
27. Бразовский С. А., Дмитриев С. Г.— *ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 979.
28. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теория поля*.— 6-е изд.— М.: Наука, 1973.
29. Медведев Б. В. *Начала теоретической физики*.— М.: Наука, 1977.
30. Батыгин В. В., Топтыгин И. Н. *Сборник задач по электродинамике*.— М.: Физматгиз, 1962.
31. Герцберг Г. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*.— М.: ИЛ, 1949.
32. Varron L. D.— In: *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*/Ed. R. J. H. Clark, R. E. Hester.— Lnd.: Heyden, 1978, — v. 4, p. 271.
33. Баранова Н. Б., Зельдович Б. Я., Яковлева Т. В.— Препринт ФИАН СССР № 111.— Москва: 1978.
34. De Gennes P. G.— *Mol. Cryst.— Liquid Cryst.* 1971, v. 12, p. 193.
35. Бразовский С. А., Дмитриев С. Г.— *ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 979.
36. Стратонович Р. Л.— *ЖЭТФ*, 1976, т. 70, с. 1290; 1977, т. 73, с. 1061.
37. Зельдович Б. Я., Табирян Н. В.— Препринт ФИАН СССР № 201.— Москва: 1978.
38. Ахманов С. А., Коротеев Н. И.— *УФН*, 1977, т. 123, с. 405.
39. Кац Е. И.— *ЖЭТФ*, 1973, т. 65, с. 2487.
40. Cheng J., Meyer R. B.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1974, v. 9, p. 2744.