535.3757(049.3)

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА: СОВРЕМЕННЫЙ ЭТАП ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЕДОВАНИЙ

Raman Spectroscopy of Gases and Liquids/Ed. A. Weber — N.Y.: Springer-Verlag, 1979.— 318 p. (Topics in Current Physics. v. 11).

Рецензируемая книга служит иллюстрацией громадных возможностей для анализа молекулярной структуры и движения молекул, предоставляемых спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) света. Эти возможности потенциально заложены в спектроскопии КР с момента открытия эффекта в 1928 г., но их полная реализация во многих случаях задержалась на десятки лет из-за отсутствия адекватных экспериментальных средств и, в первую очередь,— подходящих источников света. Хотя спектроскопия КР с обычными, нелазерными источниками света по праву гордится большими достижениями в установлении симметрии многочисленных молекул, определении их параметров и др., именно разработка мощных стабильных узкополосных лазеров непрерывного действия и их использование в качестве источников в спектрометрах КР привели фактически ко второму рождению спектроскопии комбинационного рассеяния, позволив получать спектры КР с гораздо бо́льшим значением отношения сигнала к шуму, лучшим спектральным разрешением, в точно определенных геометрических условиях. Современный лазерный спектрометр обычного (так называемого спонтанного) КР представляет собой, по сути, идеальное воплощение принципов, сформулированных еще в самых ранних работах по комбинационному рассеянию.

Основным содержанием книги (по меньшей мере ее первых пяти глав) и главным ее достоинством является подробное изложение современного состояния вопроса о получении и интерпретации спектров КР свободно вращающихся и колеблющихся молекул разреженных газов при максимально высоком спектральном разрешении, даваемом самыми совершенными лазерными спектрометрами.

Из гл. II («Колебательно-вращательная КР-спектроскопия высокого разрешения»; С. Бродерсен) читатель с интересом почерпнет данные об устройстве и особенностях таких приборов.

Достигнутые здесь спектральное разрешение (около 0,05 $см^{-1}$ на уникальном 8-метровом спектрометре Бержера, Дижон, Франция), точность в абсолютном определении частот колебательно-вращательных переходов в молекулах (лучше 0,02 $см^{-1}$) и точность в определении относительного положения линий (вплоть до 0,002 $см^{-1}$) являются практически предельными для спонтанного КР. Приведенные здесь и в следующей, гл. III («Вращательные спектры комбинационного рассеяния при высоком разрешении»; А. Вебер) высококачественные, богатые огромным количеством деталей спектры КР самых разных молекул дают яркое представление об уникальных возможностях спонтанного КР высокого спектрального разрешения для анализа структуры и симметрии молекул, изучения их колебаний и вращений.

В этих главах дано и сжатое современное изложение теории фундаментальных для спектроскопии КР процессов взаимодействия лазерного излучения со свободными молекулами, правил отбора в колебательно-вращательных спектрах, правил интенсивностей, проводится сопоставление данных КР с данных других методов (инфракрасная и радиоспектроскопия). Хорошо дополняют содержание первых трех глав тщательно составленные таблицы параметров большого числа важных молекул, определенных по спектрам КР (частоты колебаний, межатомные расстояния, вращательные и ангармонические постоянные и т. п.).

В гл. IV («Сечения комбинационного рассеяния молекул газов и жидкостей»; Г. Шреттер, Х. Клекнер) собраны результаты многочисленных измерений сечений КР молекул в газовой фазе, описаны различные методы абсолютных измерений, обсуждаются особенности таких измерений при переходе к жидкостям.

Естественным «репером» шкалы интенсивностей КР молекул в газовой фазе является сейчас сечение Q-полосы молекул азота: $(d\sigma/d\Omega)_{Q,N_2} = 0{,}43\cdot10^{-30}$ $см^2$/стер при $\lambda_{возб} = 514{,}5$ нм, известное с точностью $\pm2{,}6\%$ во всем видимом диапазоне, и с точностью $\pm10\%$ — в ультрафиолетвом диапазоне, вплоть до длин волн возбуждающего излучения, $\lambda_{возб} = 330$ нм. Таблицы абсолютных сечений КР молекул газов являются, по-видимому, самыми полными в существующей литературе. Такие же таблицы для молекул в жидкой фазе тоже весьма подробны, хотя и лишены полноты первых.

Следуя логике построения содержания книги — от спектров КР свободных молекул с идеальной симметрией к изучению по КР реальных сложных молекулярных образований в жидкостях и нелинейным эффектам в КР — в гл. V обсуждаются спектры КР света в плотных газовых средах и извлекаемая из них информация о потенциалах межмолекулярного взаимодействия (авторы — Р. Сривастава, Х. Заиди). В компактном виде представлены результаты теории формы линии КР, использующей современ-

ный аппарат корреляционных функций и S-матрицы в ударном приближении. Наибольшей полнотой отличаются расчеты уширения и сдвига чисто вращательных компонент КР молекул за счет столкновений с атомами, лишенными собственных вращательных степеней свободы. Определены отталкивательные части потенциалов простых молекул (H_2, HD, N_2 и др.) по данным КР.

К сожалению, здесь не отражены последние результаты теории, подтвержденной экспериментами, которая описывает трансформацию контуров колебательно-вращательных полос КР при повышении давления газа, сопровождающуюся общим суже́нием спектра (так называемый коллапс вращательной структуры колебательных спектров), и совсем нет обзора последней литературы по исследованию влияния межмолекулярного поля сил на форму линии изотропных компонент колебательных полос КР, т. е. по исследованию колебательной релаксации методами спектроскопии КР. Мало материала, относящегося к исследованию жидкой фазы. Отмеченные направления развивались в последние годы особенно быстро, привлекая в эти области большие силы исследователей, и отсутствие упоминания об этих работах в данной главе делает ее излишне «классической», лишает перспективы.

Прекрасно написана гл. VI («Резонансное комбинационное рассеяние», Д. Руссо, Дж. Фридман, Ф. Уильямс). Изложение здесь отличается глубиной и ясностью.

Материал этой главы подтверждает высказанную авторами мысль о том, что одним из наиболее ярких достоинств резонансного КР (наряду с резким — на несколько порядков — возрастанием интенсивности рассеяния света при резонансном возбуждении) является предоставляемая этим методом возможность изучения деталей структуры возбужденных электронных состояний — подобно тому, как обычная спектроскопия КР предоставляет данные о деталях колебательной структуры основного состояния.

В ряде случаев данных резонансного КР оказывается достаточно для определения формы и положения потенциальных кривых двухатомных молекул в возбужденных электронных состояниях. Резонансные спектры сложных молекул дают возможность, помимо прочего, определять сверхкороткие времена релаксации возбужденных электронно-колебательных состояний путем соответствующих спектральных измерений и т. д. Хотя в этой главе не делается попытки дать обзора всей обширной литературы по резонансному КР и его применениям, однако благодаря углубленному рассмотрению некоторых наиболее характерных случаев проявления эффекта (резонансные пары́ двухатомных молекул — I_2, Br_2 и т. д. и порфириновые соединения — цитохром-*c* и др.), читатель получает ясное представление об основных механизмах происходящих явлений, об используемом здесь математическом аппарате, что позволяет в дальнейшем квалифицированно разбираться в потоке публикаций на эту тему и проводить самостоятельные исследования.

Заключает книгу гл. VII, написанная Дж. Ниблером и Г. Найтеном: «Когерентная антистоксова спектроскопия КР», где излагаются принципы нового нелинейно-оптического метода в спектроскопии КР, использующего бигармоническую накачку и рассеяние пробного луча на сфазированных ею колебаниях молекул среды. Большая и все возрастающая популярность этого и других нелинейно-оптических методов спектроскопии КР, обусловлена, с одной стороны, большими прикладными возможностями этих схем, а с другой,— стремлением использовать их для расширения возможностей КР за рамки, уже достигнутые в спонтанном КР, особенно в части спектрального разрешения, повышения чувствительности и избирательности.

В литературе на русском языке эти методы получили название когерентной активной спектроскопии КР — АСКР (используется и аббревиатура КАРС — когерентное антистоксово рассеяние света — тождественная английской аббревиатуре CARS). Обзор Ниблера и Найтена охватывает большую библиографию (вплоть до начала 1978 г.), и ориентирован на аналитические приложения АСКР. Однако многие принципиальные вопросы, отличающие АСКР от других методов, остались без должного внимания, либо вовсе не упомянуты (наблюдение в АСКР интерференции резонансов разной природы, поляризационные особенности, активное управление формой линии, разрешение наложившихся линий и бесструктурных полос и т. п.)

С точки зрения читателя 1979 г. этой главе сильно недостает также отдельного раздела по АСКР сверхвысокого спектрального разрешения, где сейчас накоплен ценнейший материал, поскольку именно АСКР предлагает и реализует пути кардинального улучшения разрешения комбинационных спектров — далеко за пределы, достигнутые в спонтанном КР.

Наличие подобно раздела в этой книге, значительная часть которой посвящена спектроскопии высокого разрешения спонтанного КР, было бы особенно целесообразно.

Впрочем, отмеченные недостатки легко объяснимы тем стремительным темпом, с которым нарастает буквально каждый месяц поток исследований по АСКР. Это делает написание обзоров в данной области трудным и рискованным предприятием, результат которого в лучшем случае способствует своему скорейшему устарению.

Суммируя, еще раз подчеркнем, что книга содержит много ценного материала по спектроскопии КР, впервые собранного вместе. В известном смысле она подводит итог 50-летнему этапу исследований эффекта КР и намечает пути дальнейшего развития. Ограниченный объем книги, естественно, не позволил отразить в ней всех результатов, достигнутых в спектроскопии КР за полстолетия, да это и невозможно в одной книге из-за обширности предмета — ведь даже заявленная в названии область исследований — газы и жидкости — оказалась явно «деформированной» в пользу газов. Но именно «газовые» применения КР даны превосходно.

Книга хорошо оформлена и почти не содержит типографских ошибок.

Н. И. Коротаев