

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

I. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ЭЙНШТЕЙНА ДЛЯ СПОНТАННОГО И ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В. С. Либов и Н. Г. Бахшиев

Получено соотношение между коэффициентами Эйнштейна для спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния молекул в конденсированной среде. Показано, что соотношение между этими величинами включает поправочный множитель, учитывающий различия между эффективным и средним полями световой волны, который может в общем случае изменяться по спектру в пределах линии КР.

1. Как было показано ранее [1, 2], определение спектроскопических характеристик молекул [спектров коэффициентов Эйнштейна $B_{\uparrow}(\nu)$ и $B_{\downarrow}(\nu)$] в конденсированной среде, ответственных за поглощение и излучение света, связано с учетом различий между эффективным полем световой волны, действующим на молекулу, и средним полем в данной среде. Последовательный учет этих различий приводит к появлению корректирующего множителя (поправки) к наблюдаемым на опыте спектрам поглощения или излучения, величина и спектральный ход которого определяются оптическими характеристиками рассматриваемой молекулы и окружающей ее среды. Поэтому спектры коэффициентов Эйнштейна $B_{\uparrow}(\nu)$ и $B_{\downarrow}(\nu)$, являющиеся фундаментальными спектроскопическими характеристиками молекул, в общем случае могут существенно отличаться от измеряемых экспериментально коэффициента поглощения и интенсивности излучения исследуемых объектов (жидкости, растворы, твердые тела) по всем характеристикам — положению, интенсивности и форме полос [3-6]. В связи с этим задача нахождения соотношений между спектроскопическими характеристиками молекул и вещества является первостепенной в спектроскопии конденсированных сред [7]. С этой точки зрения явление комбинационного рассеяния (КР), которое также определяется взаимодействием светового поля с молекулами вещества, не представляет исключения.

В данной работе рассмотрен вопрос о соотношении между коэффициентами Эйнштейна для спонтанного и вынужденного КР, а также об их связи с наблюдаемыми на опыте спектрами образца в случае конденсированной среды.

2. Вначале проанализируем смысл величин, с помощью которых характеризуются спектры КР. Известно, что полная (интегральная по частоте) вероятность КР для изолированной молекулы записывается в следующем общем виде [8-11]:

$$f_{(\nu, \nu')} = C_{(\nu, \nu')} \bar{U}_{\nu} + D_{(\nu, \nu')} \bar{U}_{\nu} \bar{U}_{\nu'}, \quad (1)$$

где U_ν и $U_{\nu'}$ — средние значения объемных спектральных плотностей радиации соответственно для частот возбуждающего ν и рассеянного ν' света; $C_{(\nu, \nu')}$ и $D_{(\nu, \nu')}$ — интегральные по частоте и углам распространения света данной поляризации коэффициенты Эйнштейна соответственно для спонтанного и вынужденного КР [8, 9, 11-13]. Как показано в работах [8, 9, 11], соотношение между коэффициентами Эйнштейна $C_{(\nu, \nu')}$ и $D_{(\nu, \nu')}$ в случае газовой фазы имеет вид

$$C_{0(\nu, \nu')} = \frac{8\pi h \nu'^3}{c^3} D_{0(\nu, \nu')} \quad (2)$$

Напомним, что, согласно квантовой электродинамике [10, 11], именно величина $D_{(\nu, \nu')}$ непосредственно определяется матричными элементами составляющих тензора поляризуемости для соответствующего энергетического перехода

$$D_{(\nu, \nu')} = \frac{16\pi^4}{3h^2} |a_{(\nu, \nu')}|^2 \quad (3)$$

Представляется целесообразным (по аналогии со спектрами поглощения и излучения [1]) для более полной характеристики спектра ввести в рассмотрение спектральные плотности коэффициентов Эйнштейна $C_\nu(\nu')$ и $D_\nu(\nu')$ для спонтанного и вынужденного КР. Ограничиваясь пока наиболее распространенным случаем колебательного КР, при котором ширина комбинирующих уровней, являющаяся конечной, все же мала по сравнению с расстоянием между этими уровнями, а также принимая, что возбуждающая линия существенно уже линии КР, можно по аналогии с [1] записать соотношения между спектральными и интегральными по частоте коэффициентами Эйнштейна в виде

$$\left. \begin{aligned} C_{(\nu, \nu')} &= \int_{\nu'} C_\nu(\nu') d\nu', \\ D_{(\nu, \nu')} &= \int_{\nu'} D_\nu(\nu') d\nu'. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Тогда формулы (1) и (3) применительно к спектральным плотностям можно переписать в следующем виде (ср. с [1]):

$$f_\nu(\nu') = C_\nu(\nu') \bar{U}_\nu + D_\nu(\nu') \bar{U}_\nu U(\nu'), \quad (5)$$

$$D_\nu(\nu') = \frac{16\pi^4}{3h^2} |a_\nu(\nu')|^2 \quad (6)$$

3. Получим соотношение между спектральными плотностями коэффициентов Эйнштейна для спонтанного и вынужденного КР в случае конденсированной среды.

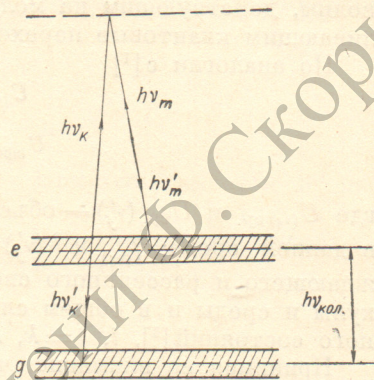
Рассмотрим переходы, сопровождающиеся КР, на примере произвольной пары колебательных уровней «g» и «e» (см. рисунок).

При условии термодинамического равновесия число фотонов, рассеянных молекулами в единицу времени при прямом и обратном процессах КР, должны быть равны между собой (см. рисунок)

$$Z_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m) = Z_{\nu'_m}^{eg}(\nu_k) \quad (7)$$

Записывая выражения для числа переходов через мощности рассеяния и вероятности соответствующих процессов КР, имеем (ср. с [12])

$$(1) \quad Z_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m) = \frac{W_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m)}{h\nu'_m} = N^g f_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m) =$$



$$= N^g U_{(\nu_k) \text{эфф.}} [C_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m) + D_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m) U_{\text{эфф.}}(\nu'_m)], \quad (8)$$

$$Z_{\nu_m}^{eg}(\nu'_k) = \frac{W_{\nu_m}^{eg}(\nu'_k)}{h\nu'_k} = N^e f_{\nu_m}^{eg}(\nu'_k) = \\ = N^e U_{(\nu_m) \text{эфф.}} [C_{\nu_m}^{eg}(\nu'_k) + D_{\nu_m}^{eg}(\nu'_k) U_{\text{эфф.}}(\nu'_k)], \quad (9)$$

где N^g и N^e — числа молекул соответственно в основном и возбужденном колебательных состояниях; $\bar{U}_{(\nu_k) \text{эфф.}}$ и $\bar{U}_{(\nu_m) \text{эфф.}}$ — значения объемных спектральных плотностей возбуждающей радиации на частотах ν_k и ν_m ; $U_{\text{эфф.}}(\nu'_k)$ и $U_{\text{эфф.}}(\nu'_m)$ — спектральные объемные плотности радиации на частотах КР. Необходимо особо подчеркнуть, что величины $\bar{U}_{(\nu_k) \text{эфф.}}$, $\bar{U}_{(\nu_m) \text{эфф.}}$ и $U_{\text{эфф.}}(\nu'_k)$, $U_{\text{эфф.}}(\nu'_m)$ относятся к эффективным полям световой волны, действующим на молекулы в конденсированной среде и обуславливающим квантовые переходы в них.

По аналогии с [1]

$$\bar{U}_{(\nu_i) \text{эфф.}} = \bar{U}_{(\nu_i) \text{ср.}} \bar{\gamma}_{(\nu_i)}, \quad (10)$$

$$U_{\text{эфф.}}(\nu'_j) = U_{\text{ср.}}(\nu'_j) \delta(\nu'_j), \quad (11)$$

где $\bar{U}_{(\nu_i) \text{ср.}}$ и $U_{\text{ср.}}(\nu'_j)$ — объемные спектральные плотности среднего поля в данной среде; $\bar{\gamma}_{(\nu_i)}$ и $\delta(\nu'_j)$ — факторы эффективного поля для возбуждающего и рассеянного света, зависящие от ряда характеристик молекулы и среды и в общем случае различные для основного и возбужденного состояний [1], $i, j = k, m$.

Принимая во внимание, что при термодинамическом равновесии имеет место бальцмановское распределение молекул по колебательным состояниям

$$\frac{N^e}{N^g} = \frac{g^e}{g^g} e^{-h\nu_{\text{хол.}}/kT} = \frac{g^e}{g^g} e^{-h\nu'_k - h\nu'_m/kT} \quad (12)$$

(здесь g^g и g^e — статистические веса соответствующих уровней), и подставляя (8), (9), (10), (11) и (12) в (7), после несложных преобразований получим

$$\bar{U}_{(\nu_k) \text{ср.}} \bar{\gamma}_{\nu_k} D_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m) \delta(\nu'_m) g^g \left[\left(\frac{C_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m)}{D_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m) \delta(\nu'_m)} + U_{\text{ср.}}(\nu'_m) \right) e^{-h\nu'_m/kT} \right] = \\ = \bar{U}_{(\nu_m) \text{ср.}} \bar{\gamma}_{\nu_m} D_{\nu_m}^{eg}(\nu'_k) \delta(\nu'_k) g^e \left[\left(\frac{C_{\nu_m}^{eg}(\nu'_k)}{D_{\nu_m}^{eg}(\nu'_k) \delta(\nu'_k)} + U_{\text{ср.}}(\nu'_k) \right) e^{-h\nu'_k/kT} \right]. \quad (13)$$

Как уже отмечалось, выражение (13) должно соблюдаться, если объемные спектральные плотности радиации являются равновесными, т. е. соответствуют формуле Планка для конденсированной среды [14]

$$U_{\text{ср.}}(\nu_j) = \frac{8\pi h \nu_j^3 n^3(\nu_j)}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_j/kT} - 1}, \quad (14)$$

где $n(\nu_j)$ — показатель преломления среды, $j = k, m$.

Анализируя (13) при учете (14), нетрудно показать, что равенство (13) выполняется при условии следующих соотношений между коэффициентами Эйнштейна для спонтанного и вынужденного КР в случае конденсированной среды:

$$C_{\nu}(\nu') = \frac{8\pi h \nu'^3 n^3(\nu')}{c^3} D_{\nu}(\nu') \delta(\nu'), \quad (15)$$

$$\frac{D_{\nu_k}^{ge}(\nu'_m)}{D_{\nu_m}^{eg}(\nu'_k)} = \frac{\bar{\gamma}_{\nu_m} \delta(\nu'_k) g^e}{\bar{\gamma}_{\nu_k} \delta(\nu'_m) g^g}. \quad (16)$$

(8) Легко видеть, что в случае конденсированной среды фундаментальная спектроскопическая характеристика молекулы $D_\nu(\nu')$, определяемая, как уже отмечалось, соответственно матричными элементами составляющих тензора поляризуемости молекулы, связана с величиной $C_\nu(\nu')$ посредством корректирующего множителя $\delta(\nu')$, учитывающего различия напряженностей эффективного и среднего полей световой волны [см. формулу (11)].

(9) Отметим, что если молекула находится в газовой фазе, то $U_{\text{эфф.}}(\nu') \equiv U_{\text{ср.}}(\nu')$ ($\delta(\nu') = 1$, $n(\nu') = 1$) и соотношение (15) принимает известный вид [см. формулу (2)].

4. Для нахождения спектроскопических свойств молекулы $D_\nu(\nu')$ необходимо сопоставить мощности КР, записанные через экспериментально определяемую величину — интенсивность рассеяния $I_\nu(\nu')$, и вероятность спонтанного КР (поскольку в обычных условиях вынужденный процесс не играет существенной роли)

$$(10) \quad W_\nu(\nu') = N h \nu' I_\nu(\nu'), \quad (17)$$

$$(11) \quad W_\nu(\nu') = N h \nu' C_\nu(\nu') U_{(\nu')}^{\text{эфф.}}, \quad (18)$$

где N — число молекул в единице объема. При этом имеется в виду, что величина $I_\nu(\nu')$, измеряемая на опыте, получена с учетом аппаратных и методических погрешностей [15, 16]. Приравнивая выражения (17) и (18) и имея в виду (10) и (15), получим окончательно

$$D_\nu(\nu') = \frac{c^3}{8\pi h \nu'^3} \frac{I_\nu(\nu')}{U_{(\nu')}^{\text{ср.}}} \frac{1}{n^3(\nu') \bar{\gamma}_\nu \delta(\nu')} = \frac{c^3}{8\pi h \nu'^3} \frac{I_\nu(\nu')}{U_{(\nu')}^{\text{ср.}}} \Theta(\nu'), \quad (19)$$

где

$$\Theta(\nu') = \frac{1}{n^3(\nu') \bar{\gamma}_\nu \delta(\nu')} \quad (20)$$

поправка к наблюдаемому спектру КР $I_\nu(\nu')$.

Таким образом, в случае конденсированной среды для определения величины $D_\nu(\nu')$, однозначно характеризующей спектроскопические свойства молекулы в данной среде, необходимо знать поправочный коэффициент $\Theta(\nu')$, который зависит от ряда свойств молекулы и среды. Существенно при этом, что в отличие от однофотонных процессов (поглощение, испускание [1]) поправочный множитель $\Theta(\nu')$ по (20) определяется двумя факторами эффективного поля $\bar{\gamma}_\nu$ и $\delta(\nu')$, наличие которых является следствием принципиальной особенности КР, как двухфотонного процесса.

В заключение остановимся коротко на различиях между величинами $\bar{\gamma}_\nu$ и $\delta(\nu')$. Значение фактора эффективного поля для возбуждающей радиации $\bar{\gamma}_\nu$, отвечающего определенной частоте ν , может быть найдено, например, с помощью методов, подробно изложенных в [1, 3, 4], в частности на основании данных о показателе преломления среды. Поэтому учет фактора $\bar{\gamma}_\nu$ должен приводить к коррекции лишь интегральной интенсивности, не оказывая влияния на положение максимума и форму линии КР. Следует подчеркнуть, что в работах, посвященных учету влияния эффективного поля световой волны на спектры КР [15, 17-19], обычно рассматривалась только поправка, по смыслу соответствующая $\bar{\gamma}_\nu$.

Значительно более важной для коррекции наблюдаемого спектра КР представляется величина $\delta(\nu')$, поскольку из общих соображений следует, что она может заметно меняться по спектру в пределах линии КР. Это в свою очередь приведет к тому, что спектр молекулы $D_\nu(\nu')$ будет в общем случае отличаться от наблюдаемого на опыте спектра $I_\nu(\nu')$ [или спектра $C_\nu(\nu')$] как по положению максимума, так и по форме линии. Поскольку обоснованные выводы о спектроскопических свойствах молекулы в конденсированной среде могут быть сделаны только на основании анализа спектров $D_\nu(\nu')$, становится ясной особая роль фактора $\delta(\nu')$ при решении задачи о влиянии эффективного поля световой волны на

спектры КР. В этом смысле указанная задача в спектроскопии КР полностью аналогична таковой в абсорбционной и эмиссионной спектроскопии (ср. с [1]), являясь частью более общей проблемы о соотношении между спектроскопическими макро- и микрохарактеристиками вещества.

Следует отметить, что определение фактора $\delta(\nu')$ сопряжено с рядом трудностей. Поэтому вопрос о получении конкретных выражений для поправки $\Theta(\nu')$ и методах ее вычисления будет подробнее рассмотрен в следующей работе.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. ДАН СССР, 145, 1025, 1962; 176, 805, 1967. Опт. и спектр., 14, 476, 634, 745, 1963; 23, 33 229, 1967.
- [2] W. Condell, H. Mandelberg. J. Opt. Soc. Am., 54, 973, 1964; Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 19, 881, 1965; A. Clifford, V. Crawford. J. Phys. Chem., 70, 1536, 1966.
- [3] В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. Опт. и спектр., 16, 4016, 1964; 20, 623, 1966.
- [4] О. П. Гирин, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 25, 438, 1968.
- [5] В. С. Либов, И. И. Шаганов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 27, 453, 1969.
- [6] V. Lefranc, J. Jacob, J. Vincent-Geisse. Spectrochim. Acta, 22, 1057, 1966.
- [7] Н. Г. Бахшиев. Автореф. докт. дисс., Л., 1965.
- [8] W. Pauli. Zs. Phys., 13, 272, 1923.
- [9] A. Einstein, P. Ehrenfest. Zs. Phys., 19, 304, 1923.
- [10] G. Placzek. Zs. Phys., 58, 585, 1929.
- [11] Г. Плачек. Релеевское рассеяние и раман-эффект. ГНГИУ, Харьков—Киев, 1935.
- [12] М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, М., 1962.
- [13] Я. С. Бобович. Усп. физ. наук, 27, 37, 1969.
- [14] М. Планк. Теория теплового излучения, ОНТИ, М.—Л., 1935.
- [15] Я. С. Бобович. Усп. физ. наук, 84, 37, 1964.
- [16] И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. Изд. «Мир», М., 1964.
- [17] В. М. Пивоваров. Опт. и спектр., 6, 101, 1959.
- [18] D. Rea. J. Opt. Soc. Am., 49, 90, 1959; J. Molec. Spectr., 4, 507, 1960.
- [19] K. Illinger, D. Freeman. J. Molec. Spectr., 9, 191, 1962; K. Illinger. J. Molec. Spectr., 15, 440, 1965.

Поступило в Редакцию 4 июня 1970 г.

Предлож
дипольно
Метод ос
версальн
свопочес
за приме
расстоян

В п
влиянии
совокуп
полос. К
атомны
сказыва
зовом п
ния во
с опыто
пользо
получе
личных
характе
Нас
мента
объекта
Фун
основн
лекуль
ной из
отлича
теорети
ционны
Недост
их гром
ряда по
диполь
ложе
сивнос
направ
Приме