

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

II. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОПРАВКИ К НАБЛЮДАЕМОМУ СПЕКТРУ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В. М. Сидоренко, В. С. Либов и Н. Г. Бахшиев

Предложен метод определения поправочного множителя, зависящего от соотношения эффективного и среднего полей световой волны в конденсированной среде, к наблюдаемому спектру спонтанного комбинационного рассеяния. На примере стоксовой линии 218 см^{-1} жидкого CS_2 показано, что поправочный множитель может меняться по спектру в пределах линии КР, что приводит к отличию наблюдаемого спектра от спектра коэффициента Эйнштейна для вынужденного комбинационного рассеяния $D_\nu(\nu')$, характеризующего спектроскопические свойства молекул в данной среде, по всем характеристикам — положению, интенсивности и форме.

1. В работе [1] установлено общее соотношение между спектрами коэффициентов Эйнштейна для спонтанного $C_\nu(\nu')$ и вынужденного $D_\nu(\nu')$ комбинационного рассеяния (КР) в случае конденсированной среды, на основании которого получено выражение для нахождения $D_\nu(\nu')$ из экспериментально определяемой величины — интенсивности рассеяния

$$D_\nu(\nu') = \frac{c^3}{8\pi h \nu'^3} \frac{I_\nu(\nu')}{U_{(\nu) \text{ ср.}}} \theta(\nu'), \quad (1)$$

где ν' — частота рассеянного света, $\bar{U}_{(\nu) \text{ ср.}}$ — объемная спектральная плотность энергии поля световой волны в данной среде, а

$$\theta(\nu') = \frac{1}{n^3(\nu') \delta(\nu') \bar{\gamma}_\nu} \quad (2)$$

поправка к наблюдаемому спектру КР $I_\nu(\nu')$. Здесь $n(\nu')$ — показатель преломления среды, а

$$\bar{\gamma}_\nu = \frac{\bar{U}_{(\nu) \text{ эфф.}}}{U_{(\nu) \text{ ср.}}} = \frac{1}{n_\nu^2} \left| \frac{E_{(\nu) \text{ эфф.}}}{E_{(\nu) \text{ ср.}}} \right|^2 \quad (3)$$

и

$$\delta(\nu') = \frac{U_{\text{эфф.}}(\nu')}{U_{\text{ср.}}(\nu')} = \frac{1}{n^2(\nu')} \left| \frac{E_{\text{эфф.}}(\nu')}{E_{\text{ср.}}(\nu')} \right|^2 \quad (4)$$

факторы эффективного поля световой волны для возбуждающего и рассеянного света, зависящие от ряда характеристик молекулы и среды и в общем случае различные для основного и возбужденного состояний [1, 2]. Согласно квантовой электродинамике [3], именно величина $D_\nu(\nu')$ непосредственно определяется матричными элементами составляющих тензора поляризуемости соответствующего энергетического перехода и поэтому является фундаментальной спектроскопической характеристикой моле-

кулы в данной среде. Для определения спектра коэффициента Эйнштейна $D_{\nu}(\nu')$ на основании экспериментальных данных в случае конденсированной среды необходимо знать величину корректирующего множителя $\Theta(\nu')$.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы указать принципиальные пути определения поправки $\Theta(\nu')$ и на конкретном примере проиллюстрировать влияние различия эффективного и среднего полей световой волны на спектр спонтанного комбинационного рассеяния.

2. Обратимся к рассмотрению формулы (2). Необходимо заметить, что указанная формула содержит два фактора эффективного поля на частотах возбуждения и рассеяния, что является следствием двухквантовой природы процесса рассеяния, который в рамках общего рассмотрения явлений рассеяния и люминесценции [4] может быть представлен в виде двух актов — поглощения кванта на частоте возбуждения и испускания кванта на частоте рассеяния. Следовательно, имеются основания определять величины $\tilde{\gamma}_{\nu}$ и $\delta(\nu')$ самостоятельными методами с использованием представлений, развитых ранее для одноквантовых процессов [2, 5]. В связи с этим величина фактора эффективного поля $\tilde{\gamma}_{\nu}$ для монохроматического возбуждающего света на частоте ν может быть найдена с помощью известных моделей Лорентца или Онзагера—Беттчера методами, изложенными в [2] применительно к поглощению, и представляет собой число, постоянное для данной системы.

Более сложной задачей является нахождение величины $\delta(\nu')$, которая определяется соотношением эффективного и среднего полей световой волны на частоте рассеяния и в принципе может быть найдена на основании модели Онзагера, учитывающей собственную оптическую характеристику молекулы. Такой характеристикой в случае спонтанного КР является комплексная поляризуемость молекулы, испускающей кванты на частоте рассеяния, благодаря чему значение фактора $\delta(\nu')$ может, вообще говоря, иметь заметный спектральный ход в пределах линии КР.

Прежде чем перейти к изложению методов определения величины $\delta(\nu')$ применительно к КР на основании экспериментальных данных, вкратце напомним некоторые общие положения, касающиеся взаимодействия света с веществом. При этом обратим особое внимание на соответствие между макроскопическим и микроскопическим подходами к решению этой задачи, имея в виду, что последнее обстоятельство весьма существенно для установления соотношения между эффективным (микроскопическим или локальным) и средним (макроскопическим) полями световой волны.

С макроскопической точки зрения воздействие света приводит к изменению показателя преломления или восприимчивости среды, которые зависят от плотности возбуждающей радиации. В соответствии с [7, 6] вектор поляризации среды на частоте рассеяния может быть записан в виде

$$\hat{P}(\nu') = \frac{\hat{n}^2(\nu') - 1}{4\pi} E_{\text{ср.}}(\nu') = [\chi_1(\nu') + \chi_2(\nu') |E_{\nu}|^2] E_{\text{ср.}}(\nu'), \quad (5)$$

где $\hat{n}(\nu')$ — комплексный показатель преломления в области линии КР, а $\chi_1(\nu')$ и $\chi_2(\nu') |E_{\nu}|^2$ — соответственно макроскопические линейная и комбинационная восприимчивости среды в области линии КР. Величина $\chi_2(\nu') |E_{\nu}|^2$ в формуле (5) является характеристикой среды, представляющей собой ансамбль молекул, и поэтому определяется свойствами молекул в различных энергетических состояниях и их заселенностями [6]. В случае слабых световых полей, когда собственные свойства молекул можно считать независимыми от внешнего поля, зависимость оптических характеристик среды от интенсивности возбуждающего света в области исследуемой линии КР целиком определяется изменением заселенности различных энергетических состояний. В частности, для явления спонтанного КР при стационарном возбуждении меняется заселенность промежуточного состояния. Действительно, из вида формулы для мнимой части комплексной комбинационной восприимчивости [7].

$$\chi_{\text{кр}}(\nu') = \frac{N |E_{\nu}|^2}{\Gamma \hbar} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)^2 R^2$$

следует, что величина $N|E|_v^2$ пропорциональна числу молекул, находящихся в промежуточном состоянии в результате действия поля на частоте возбуждения ν [4].

Перейдем теперь к рассмотрению явления спонтанного КР путем анализа элементарных актов взаимодействия света с молекулой. В соответствии с общими представлениями о природе процессов рассеяния, развитыми в работах [4, 8], при стационарном возбуждении в промежуточном состоянии находится конечное число молекул, ответственных за испускание квантов на частоте рассеяния ν' . Оптические свойства таких молекул на частоте ν' определяются величиной комплексной поляризуемости $\hat{\alpha}_b(\nu') = \alpha_b(\nu') + i\alpha'_b(\nu')$, которая в линейном приближении не зависит от интенсивности возбуждающего света, а ее спектральный ход непосредственно связан со свойствами исходного и конечного стационарных энергетических состояний. В связи с этим, а также имея в виду, что поляризуемости молекул в различных энергетических состояниях в общем случае различны [9, 10, 19], выражение для вектора поляризации среды в пределах линии рассеяния с микроскопической точки зрения может быть представлено в виде [9, 11]

$$\hat{P}(\nu') = \sum_i N_i \alpha_i E_{(i)\text{эфф.}}(\nu') + N_b \hat{\alpha}_b(\nu') E_{\text{эфф.}}(\nu'), \quad (6)$$

где α_i , α_b , N_i , N_b и $E_{(i)\text{эфф.}}(\nu')$, $E_{\text{эфф.}}(\nu')$ — поляризуемости, числа молекул и эффективные поля соответственно для i -го стационарного и промежуточного состояний. Как показано в работе [4], число молекул в промежуточном состоянии (N_b) при стационарном квазирезонансном возбуждении монохроматическим светом определяется следующим выражением:

$$N_b = \frac{N}{\xi} \frac{|E_\nu|^2}{8\pi}, \quad (7)$$

где N — число молекул в единице объема, $|E_\nu|^2/8\pi$ — средняя объемная плотность возбуждающей радиации, а

$$\xi = \frac{\hbar^2 [(\gamma + d)^2 + 4\pi^2(\nu_0 - \nu)^2] (d_{21} + 2\gamma)}{4\pi |P|^2 \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^2 (\gamma + d)}. \quad (8)$$

Здесь $|P|^2$ — квадрат матричного элемента дипольного момента перехода, отвечающего полюсе электронного поглощения; ν_0 — частота этого перехода; 2γ — вероятность спонтанного перехода молекул с излучением из возбужденного в основное состояние;

$$d = \frac{1}{2} (d_{21} + d_{12}), \quad (9)$$

где d_{12} и d_{21} — вероятности безызлучательных переходов молекулы между основным «1» и возбужденным «2» состояниями (для двухуровневой системы [4]). Выражение (6) при учете формулы (7) соответствует (5), что свидетельствует о справедливости исходных предпосылок, использованных при записи соотношения для вектора поляризации среды с микроскопической точки зрения.

3. Обратимся теперь к получению конкретного выражения для фактора эффективного поля $\delta(\nu')$. Для нахождения соотношения между эффективным и средним полями световой волны на частоте рассеяния следует воспользоваться дополнительным соотношением между этими величинами, вытекающими, например, из модели Онзагера [12],

$$E_{\text{эфф.}}(\nu') = f_1 E_{\text{ср.}}(\nu') + f_2 \frac{\hat{\alpha}_b(\nu')}{r^3} E_{\text{эфф.}}(\nu'), \quad (10)$$

где $f_1 = 3n_v^2/(2n_v^2 + 1)$ и $f_2 = 2(n_v^2 - 1)/(2n_v^2 + 1)$ — параметры модели, r — радиус онзагеровской полости. Следовательно, на основании соотношений

(5), (6) и (10) можно получить формулу для фактора эффективного поля $\delta(\nu')$, выраженного через экспериментально определяемые величины $\hat{n}(\nu')$, χ_1 и χ_2 . Поскольку нахождение из опыта величины комбинационной восприимчивости в настоящее время весьма затруднено [7], представляется целесообразным оценивать фактор $\delta(\nu')$ с помощью комплексного показателя преломления $\hat{n}(\nu')$, который в свою очередь однозначно связан с интенсивностью комбинационного рассеяния. С этой целью преобразуем выражения (5) и (6) с учетом того, что число молекул в промежуточном состоянии мало, и поэтому показатель преломления $\hat{n}(\nu')$ в первом приближении можно записать в следующем виде:

$$\hat{n}(\nu') = n_{\nu'} + \Delta\hat{n}_b(\nu'), \quad (11)$$

где $n_{\nu'}$ — показатель преломления на частоте рассеяния, которым обладала бы среда при отсутствии возбуждающего света, а $\Delta\hat{n}_b(\nu') = \Delta n_b(\nu') + i\alpha_b(\nu')$ — вклад в показатель преломления за счет молекул, находящихся в промежуточном состоянии. Очевидно, что вне пределов линии КР $\alpha_b = 0$, а величина $\Delta n_b(\nu')$ представляет ничтожную добавку к показателю преломления среды $n_{\nu'}$ [см. формулу (11)]. Выполнив преобразования, аналогичные изложенным в [5], с учетом выражений (5) и (6) приводим

$$\frac{n_{\nu'} \Delta\hat{n}_b(\nu')}{2\pi} E_{\text{ср.}}(\nu') = N_b \hat{\alpha}_b(\nu') E_{\text{эфф.}}(\nu'). \quad (12)$$

Используя соотношения (10) и (12), окончательно получим формулу для фактора эффективного поля

$$\delta(\nu') = \frac{1}{n_{\nu'}^2} \left| \frac{E_{\text{эфф.}}(\nu')}{E_{\text{ср.}}(\nu')} \right|^2 = \frac{f_2^2}{n_{\nu'}^2} \left| \frac{f_1}{f_2} + n_{\nu'} \frac{\Delta\hat{n}_b(\nu')}{a} \right|^2, \quad (13)$$

где

$$a = 2\pi N_b r^3.$$

Для того чтобы найти значение величины $\delta(\nu')$, установим связь между параметрами $\Delta n_b(\nu')/a$ и $\alpha_b(\nu')/a$, входящими в уравнение (13), и коэффициентом Эйнштейна для спонтанного КР $C_{\nu'}(\nu')$. В связи с этим преобразуем выражение для мощности КР

$$W_{\text{КР}}(\nu') = h\nu' C_{\nu'}(\nu') N U_{(\nu') \text{ср.}}, \quad (14)$$

с учетом формулы (7), к виду

$$W_{\text{КР}}(\nu') = h\nu' C_{\nu'}(\nu') \xi N_b = h\nu' F(\nu') N_b. \quad (15)$$

Из формулы (15) вытекает, что величина $F(\nu') = C_{\nu'}(\nu') \xi$ зависит исключительно от свойств системы, и поэтому ей можно приписать смысл интенсивности испускания, понимая под этой величиной число квантов частоты ν' , испущенных молекулой в единицу времени. Заметим, что переход от формулы (14) к формуле (15) носит чисто вспомогательный характер и не меняет представления о существовании процесса КР, как двухфотонного явления, позволяя лишь связать оптические постоянные среды в пределах линии КР $\Delta\hat{n}_b(\nu')$ с величиной, характеризующей процесс КР $C_{\nu'}(\nu')$. Действительно, используя известное соотношение (12) между мнимой частью показателя преломления среды и интенсивностью испускания, окончательно получим

$$\frac{\alpha_b(\nu')}{a} = \frac{c^3}{64\pi^3 \nu'^3 n_{\nu'}^2 r^3} \xi C_{\nu'}(\nu'). \quad (16)$$

Таким образом, с помощью формулы (16) можно найти спектр мнимой части $\Delta\hat{n}_b(\nu')/a$, а затем, используя дисперсионные соотношения Крамерса—Кронига, определить ее вещественную часть — $\Delta n_b(\nu')/a$, и, наконец, по формуле (13) рассчитать значения фактора эффективного поля $\delta(\nu')$. Отметим, что величина $\Delta n_b(\nu')/a$ и ее спектральный ход в пределах линии КР должны существенно зависеть от интенсивности соответствующей

щей линии [см. формулу (16)], причем величина $\delta(\nu')$ также может меняться по спектру за счет спектрального изменения величины $\Delta n_b(\nu')/a$ и, следовательно, может меняться по спектру корректирующий множитель $\Theta(\nu')$ [см. формулу (2)].

4. Оценим значение поправки $\Theta(\nu')$ для какого-либо конкретного случая. В качестве примера выберем линию 218 см^{-1} спектра КР жидкого CCl_4 . Значение фактора $\gamma_\nu = 0.89$ было вычислено на основании формулы Лорентца

$$\tilde{\gamma}_\nu = \frac{1}{n_\nu^2} \frac{(n_\nu^2 + 2)^2}{9} \quad (17)$$

при $n_\nu = 1.46$. Для определения фактора $\sigma(\nu')$ необходимо вначале рассчитать величину $\chi_b(\nu')/a$ по формуле (16). Величина $C_\nu(\nu')$, входящая в формулу (16), была найдена с использованием выражения для интегрального коэффициента Эйнштейна C_ν [13, 14].

$$C_\nu = \int_{\nu'} C_\nu(\nu') d\nu' = \frac{16\pi^3}{135c^4} \frac{\nu'^3}{\nu_{\text{кол.}}} (45\alpha_{ij}^2 + 10\gamma_{ij}^2), \quad (18)$$

где $\nu_{\text{кол.}}$ — частота колебательного перехода (для рассматриваемой линии $\nu_{\text{кол.}} = 218 \text{ см}^{-1}$), а α_{ij} и γ_{ij} — компоненты тензора поляризуемости, характеризующие соответственно его симметричную часть и анизотропию. Значение величины $45\alpha_{ij}^2 + 10\gamma_{ij}^2 = 32.0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^4 \text{ г}^{-1}$ было заимствовано из работы [15]. Зная интегральное значение коэффициента Эйнштейна $C_\nu = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{эрг} \cdot \text{сек.}^2$ и контур исследуемой линии, можно найти спектральный ход $C_\nu(\nu')$. Контур линии $\nu_{\text{кол.}} = 218 \text{ см}^{-1}$ был измерен на приборе ДФС-12, в качестве источника света использовалась ртутная лампа низкого давления ДРС-600А (частота линии возбуждения спектра КР составляла $0.69 \cdot 10^{15} \text{ сек.}^{-1}$). При этом были учтены аппаратные искажения за счет конечных ширин щели прибора, возбуждающей линии и т. д. [14, 16]. Значения параметров [см. формулу (8)] были выбраны на основании следующих соображений. Частота актуального электронного перехода ν_0 принималась равной $1.3 \cdot 10^{15} \text{ сек.}^{-1}$ [17]. Значение соответствующего ему квадрата матричного элемента дипольного момента перехода $|P|^2$ определялось на основании формулы

$$|P|^2 = \frac{he^2}{8\pi^2 m \nu_0} f,$$

где f — сила осциллятора. Для того чтобы оценить влияние силы осциллятора электронной полосы поглощения на спектральный ход поправочного множителя $\Theta(\nu')$, значение f варьировалось в разумных пределах и принималось равным 1.0, 0.1 и 0.05. Поскольку частоты возбуждающего света и актуального электронного перехода (ν_0) достаточно удалены друг от друга, а величина $\gamma + d$ заведомо меньше наблюдаемой полуширины электронной полосы поглощения, выполняется условие, в соответствии с которым можно пренебречь величиной $(\gamma + d)^2$ в числителе формулы (8). Соотношение $(\gamma + d)/(d_{21} + 2\gamma)$, входящее в (8), также упрощается и принимает значение $\approx 1/2$ при условии $d_{12} \ll d$ [4] с учетом (9).

Величину $\Delta n_b(\nu')/a$ можно рассчитать по найденным значениям $\chi_b(\nu')/a$ (16) на основании приближенной зависимости, согласно которой соотношение между $\chi_b(\nu')/a$ и $\Delta n_b(\nu')/a$ выражается окружностью на плоскости комплексной величины $\Delta \hat{n}_b(\nu')/a$. (Эта зависимость является следствием аналогичного соотношения между χ и n [18]). Вычисленные значения $\chi_b(\nu')$ и $\Delta n_b(\nu')/a$ использовались для определения фактора $\delta(\nu')$.

Расчеты величины $\delta(\nu')$ были выполнены на основании данных, полученных в настоящей работе для частоты возбуждения $\nu = 0.69 \cdot 10^{15} \text{ сек.}^{-1}$, а также с использованием значения интегральной интенсивности линии КР CCl_4 218 см^{-1} для другой частоты возбуждения ($\nu = 0.91 \cdot 10^{15} \text{ сек.}^{-1}$), приведенного в работе [20]. Как показали расчеты, спектральный ход $\delta(\nu')$ в пределах погрешности эксперимента практически не зависит от частоты

возбуждающего света (при указанных выше значениях ν и ν_0) и, следовательно, отступление от условия квазирезонансности возбуждения мало сказывается на величине поправочного множителя $\Theta(\nu')$. Результаты расчета поправочного множителя $\Theta(\nu')$ для трех значений f представлены на рис. 1. Как следует из рис. 1, при уменьшении значения f увеличивается размах спектрального хода поправочного множителя $\Theta(\nu')$, что должно приводить к большим изменениям при переходе от наблюдаемого спектра КР $J_\nu(\nu')$ к спектру коэффициента Эйнштейна $D_\nu(\nu')$. Характер этих изменений иллюстрирует рис. 2, где значение силы осциллятора актуаль-

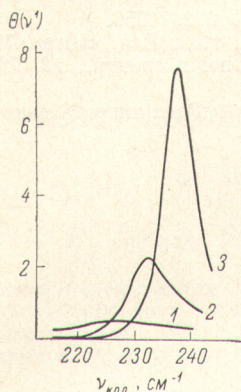


Рис. 1. Спектральный ход поправочного множителя $\Theta(\nu')$ для линии КР $\nu_{\text{кол}} = 458 \text{ см}^{-1}$ жидкого CCl_4 в зависимости от силы осциллятора актуального электронного перехода f .

1 — $f=1$; 2 — 0.1; 3 — 0.05.

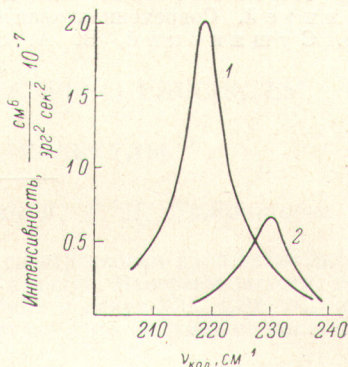


Рис. 2. Наблюдаемый спектр КР $I_\nu(\nu')$ жидкого CCl_4 $\nu_{\text{кол}} = 218 \text{ см}^{-1}$ и соответствующий спектр коэффициента Эйнштейна $D_\nu(\nu')$ при $f=0.1$.

1 — наблюдаемый спектр КР $I_\nu(\nu')$, 2 — спектр коэффициента Эйнштейна $D_\nu(\nu')$.

ного электронного перехода принималось равным 0.1. Из сравнения представленных на рис. 2 спектров следует, что учет влияния различий эффективного и среднего полей световой волны на наблюдаемые спектры КР приводит в рассматриваемом случае к увеличению частоты максимума линии и уменьшению ее абсолютной интенсивности. Различие между положениями максимумов в спектрах $I_\nu(\nu')$ и $D_\nu(\nu')$ тем значительнее, чем больше интенсивность $J_\nu(\nu')$ исследуемой линии КР и чем меньше сила осциллятора f полосы электронного поглощения [см. формулу (16)].

Несмотря на то что результаты расчета величины $\Theta(\nu')$ в данной работе носят оценочный характер, следует иметь в виду, что при изучении спектроскопических свойств молекул в конденсированной среде методом комбинационного рассеяния света учет различий эффективного и среднего полей световой волны может приводить к изменениям наблюдаемого спектра КР по всем характеристикам — положению, интенсивности и форме линий.

Литература

- [1] В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 31, 48, 1971.
- [2] Н. Е. Бахшиев, О. П. Гирич, В. С. Либов. Опт. и спектр., 14, 476, 634, 745, 1963; 23, 33, 229, 1967.
- [3] Г. Плачек. Релевское рассеяние и Раман-эффект. ГНТИУ, Харьков—Киев, 1935.
- [4] П. А. Апанасевич. Опт. и спектр., 14, 613, 1963; 16, 709, 1964.
- [5] И. И. Шаганов, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 27, 453, 1969.
- [6] Р. Пантел, Г. Путхоф. Основы квантовой электроники. Изд. «Мир», М., 1972.
- [7] Н. Бломберген. Нелинейная оптика. Изд. «Мир», М., 1966.
- [8] П. А. Апанасевич. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1380, 1958.

- [9] Н. Н. Блохинцев. Основы квантовой механики. Изд. «Вышая школа», М., 1961.
- [10] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- [11] М. Е. Перельман, Г. М. Рубинштейн. ДАН СССР, 203, 798, 1971.
- [12] Г. Фрелих. Теория диэлектриков. ИЛ, М., 1960.
- [13] М. А. Ельшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, М., 1962.
- [14] И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. Изд. «Мир», М., 1964.
- [15] J. Brandmuller, H. Schrotter. Zs. Phys., 149, 131, 1957.
- [16] Я. С. Бобович. Усп. физ. наук, 84, 37, 1964.
- [17] М. Я. Центр. Автореф. канд. дисс., Л., 1964.
- [18] Л. Д. Кисловский. Опт. и спектр., 1, 672, 1956.
- [19] В. Липтей. Современная квантовая химия, т. 2. Изд. «Мир», М., 1968.
- [20] М. М. Сущинский, В. А. Зубов. Опт. и спектр., 13, 767, 1962.

Поступило в Редакцию 23 декабря 1971 г.