

- [11] D. A. Bahinick, W. B. Person. J. Chem. Phys., 48, 1251, 1968.
 [12] E. E. Ferguson. J. Chem. Phys., 25, 1265, 1958.
 [13] L. J. Lowden, D. Chandler. J. Chem. Phys., 61, 5228, 1974.

Поступило в Редакцию 18 ноября 1975 г.

УДК 535.375.5

МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ И ЕГО РАЗВИТИЕ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИЗУЧЕНИЮ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СПЕКТРЫ СКР КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

(По поводу статей В. А. Ходового [1], Ю. М. Голубева и Н. Д. Орловой [2])

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

Введение

Ознакомившись с содержанием материалов [1, 2], мы пришли к выводу, что наши оппоненты вкладывают в процедуру учета различий эффективного и среднего полей оптической частоты, по-видимому, существенно иной смысл по сравнению с тем, который мы имеем в виду в работах [3, 4]. Поэтому, прежде чем дать конкретные ответы на замечания, изложенные в [1, 2], рассмотрим вкратце физическое содержание метода эффективного (локального) поля оптической частоты, получившего в настоящее время значительное развитие [5, 6].

Как известно [5-9], энергию конденсированной среды можно представить в виде суммы

$$H_{\varepsilon} = H_0 + H_{\text{стат.}} + H_{\text{дин.}} \quad (1)$$

где H_0 характеризует энергию изолированных молекул (газовая фаза), $H_{\text{стат.}}$ отвечает изменению энергии молекул за счет воздействия статических (универсальных ван-дер-ваальсовских и специфических) межмолекулярных сил, а $H_{\text{дин.}}$ есть вклад в энергию системы за счет взаимодействий динамического (резонансного) характера. Выражение (1) применительно к частотам оптических спектров принимает вид¹

$$\nu_{\varepsilon} = \nu_0 + \Delta\nu_{\text{стат.}} + \Delta\nu_{\text{дин.}} \quad (2)$$

Вклад в частоту спектра системы за счет статических и динамических межмолекулярных сил может быть, вообще говоря, оценен с точки зрения двух разных теоретических подходов, основанных либо на непосредственном задании потенциалов ММВ и конфигурации системы, либо на использовании концепции действующего (эффективного) поля. При этом в рамках обоих подходов $\Delta\nu_{\text{стат.}}$ определяется характеристиками взаимодействующих молекул (постоянными дипольными моментами, поляризуемостями и др.) в комбинирующих состояниях, а $\Delta\nu_{\text{дин.}}$ выражается через дипольные моменты переходов между указанными состояниями. Заметим, что для однофотонных процессов смысловая эквивалентность метода эффективного поля оптической частоты и квантовомеханической теории резонансных взаимодействий, базирующейся на экзотонной концепции [7-9], была показана в последние годы теоретическим [6] и расчетно-экспериментальным [10, 11] путями.

Теория резонансных взаимодействий уже неоднократно использовалась также и в спектроскопии СКР молекулярных кристаллов [9, 12, 13] для определения величины $\Delta\nu_{\text{дин.}}$. В наших работах [3, 4] была предпринята, по-видимому, первая попытка решить эту задачу с помощью метода дисперсии эффективного поля, в котором величина $\Delta\nu_{\text{дин.}}$ отвечает различию в положениях спектра СКР системы и спектра коэффициента Эйнштейна молекулы. Мы отдавали себе отчет в том, что распространение этого метода на двухквантовые процессы сопряжено с известными трудностями и может быть осуществлено лишь в рамках определенных приближений. В настоящее время представляется возможным выполнить сопоставление результатов, полученных в [4], с независимыми данными определения $\Delta\nu_{\text{дин.}}$.

Прежде всего для этой цели можно воспользоваться выводами теории резонансных взаимодействий [9, 13]. Кроме того, значение $\Delta\nu_{\text{дин.}}$ для колебательных переходов могут

¹ Мы не будем рассматривать здесь другие спектроскопические параметры, поскольку в [1, 2] основное внимание уделяется влиянию эффективного поля на частоту спектра СКР.

быть получены методом эффективного поля из ИК спектров поглощения соответствующих конденсированных систем. Наконец, в развитие работ [4] нами предложены иные варианты метода эффективного поля в спектроскопии СКР, не требующие использования представлений и допущений, которые подвергаются критике в [1, 2]. Речь идет, во-первых, о методе, основанном на классической теории СКР, на котором мы здесь останавливаться не будем, и, во-вторых, о методе, базирующемся на результатах рассмотрения процесса СКР, выполненного в работах Сущинского и Зубова [14, 15], о чем целесообразно сказать несколько подробнее.²

Согласно теории [14, 15], интегральная интенсивность спектра СКР при квазирезонансном возбуждении выражается в виде произведения коэффициента поглощения на возбуждающей частоте (K_{ν}) и квадрата момента перехода из промежуточного состояния на соответствующий колебательный уровень ($P_{\nu'}^2$)

$$I_{\nu, \nu'} \sim K_{\nu} P_{\nu'}^2. \quad (3)$$

Соотношение (3), справедливость которого подтверждена на примере ряда органических жидкостей в широком интервале частот возбуждения [14, 15], показывает, что в случае СКР учет эффективного поля может быть выполнен раздельно для частот возбуждения ν и рассеяния ν' в соответствии со смыслом величин K_{ν} и $P_{\nu'}^2$. Существенно при этом, что в соответствии с вышеизложенным дисперсия эффективного поля в пределах линии рассеяния (а следовательно, и соответствующая величина $\Delta\nu_{\text{дин.}}$) определяется значением $P_{\nu'}^2$, которое может быть с помощью (3) найдено из опыта. Как показали проведенные нами расчеты, для исследованных в [4] жидкостей значение $P_{\nu'}$ оказалось близким по порядку величины к значению момента колебательного перехода, найденному из интенсивностей ИК спектров поглощения. Тем самым резкий спектральный ход фактора эффективного поля, установленный в [4],³ связан в конечном счете со значительной величиной момента $P_{\nu'}$.

Результаты определения $\Delta\nu_{\text{дин.}}$ для исследованных в [4] жидкостей, представленные в таблице и удовлетворительно согласующиеся друг с другом, служат, на наш взгляд, важным экспериментальным подтверждением способности метода эффективного поля описывать влияние ММВ динамического характера на положение спектров СКР. Подчеркнем, что это влияние определяется исключительно свойствами самой системы и прежде всего моментом соответствующего квантового перехода. Следовательно, только с изложенных выше позиций имеет смысл рассматривать наши работы [3, 4].

Вещество	$\nu_{\text{колд.}}$ см ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{дин.}}$, см ⁻¹				
		по теории резонансного взаимо- действия [9, 12]	по методу локального поля оптической частоты			
			из спектров СКР по [4]	из спек- тров ИК поглоще- ния	по клас- сической теории СКР	из спектров СКР по теории [14, 15]
CCl ₄	217	—	6	—	—	4
	791	9	3	7	3	4
CHCl ₃	762	8	20	9	7	6
	1216	1.5	8	2	1	2.5
C ₆ H ₆	606	—	Не смеща- ется	—	—	} ~0.1
	1176	—		—	—	
C ₆ H ₅ CH ₃	1004	—	3	—	—	1.5
C ₆ H ₅ Cl	702	0.5	2	1	—	0.5

Ответ В. А. Ходовому [1]

а. Утверждение автора [1] о противоречии предложенного в работах [3, 4] метода расчета эффективного поля основным принципам квантовой механики является необоснованным. Говоря о вероятностях нахождения молекул в разных энергетических состояниях, а также о том, что «достоверно возбужденной каждая молекула не бывает», автор [1], по-видимому, противопоставляет наиболее общий квантовомеханический способ рассмотрения взаимодействия света с веществом, учитывающий как амплитудные, так и фазовые явления [16], и традиционный квантовомеханический подход, базирующийся на описании распределения интенсивностей спектральных полос в терминах населенностей. Между тем, как хорошо известно, такой подход позволил к настоящему времени интерпретировать громадное количество разнообразных спектроскопических фактов и закономерностей, включая и явление комбинационного рассеяния света. Поэтому,

² Статьи, в которых дано подробное описание обоих указанных вариантов метода эффективного поля, будут вскоре направлены в редакцию журнала «Оптика и спектроскопия».

а также учитывая, что имеется независимая теория, описывающая вклад в частоту системы, обусловленный динамическими межмолекулярными силами (см. Введение), корректное использование указанных квантовомеханических методов для учета локального поля в спектроскопии СКР должно приводить к сопоставимым результатам. Однако в рамках подхода, предлагаемого В. А. Ходовым, учет различий эффективного и среднего полей оптической частоты не приводит к «изменению положения и формы линий КР, если для его возбуждения используются нелазерные интенсивности излучения».

Мы полагаем, что в [1] речь идет о явлении иной природы по сравнению с рассматриваемым в наших работах [3, 4]. Серьезным аргументом в пользу этого служит вытекающая из (9) [1] зависимость отношения $|E_{\text{эфф.}}/E_{\text{ср.}}|$ от интенсивности возбуждающего поля, тогда как указанное отношение, определяемое, как показано выше, межмолекулярными взаимодействиями динамического характера, не должно зависеть в линейном приближении от условий возбуждения.

Кроме того, насколько мы можем судить из текста работы [1], предложенная в [1] схема расчета локального поля не отвечает общепринятой процедуре, при которой учет этого поля в различных состояниях молекулы должен предшествовать операции усреднения по ансамблю, связанной с определением средне-статистических величин, измеряемых на опыте (см. [17] стр. 51). По нашему мнению, при последовательном решении задачи о вычислении восприимчивости конденсированной системы с учетом локального поля резонансный знаменатель в β (см. формулу (9) из [1], а также [17, 19]), которая является характеристикой системы, будет содержать соответствующий член, описывающий динамический сдвиг $\Delta\nu_{\text{дин.}}$.

Что же касается возможности использования представлений о населенности промежуточного состояния, то они уже давно используются в спектроскопии резонансного СКР (РСКР). В связи с тем что между явлениями СКР и РСКР не существует резкой границы, речь может идти не о принципиальной стороне дела, а лишь об области применимости этих представлений [19]. В сущности эта точка зрения в неявном виде содержится и в работе [1], где обсуждается вопрос об условиях получения и использования имеющихся в литературе [20] выражений для населенности промежуточного состояния, что свидетельствует о внутренней противоречивости возражений В. А. Ходового.

б. Представления автора [1] о закономерностях формирования эффективного поля оптической частоты являются ошибочными. Совокупность имеющихся к настоящему времени экспериментальных и теоретических данных, относящихся к разнообразным спектроскопическим и оптическим явлениям [5, 8, 17, 21, 28], доказывает, что эффективное поле световой волны формируется в процессе самого оптического перехода. Это обстоятельство является следствием общих выводов теории диэлектрической релаксации [21] и теории вынужденных колебаний [22], в соответствии с которыми скорость установления оптической поляризации, определяемая собственными частотами движения электронов в молекулах, составляет величину порядка 10^{-15} с и менее.

в. В книге Бломбергена указан, разумеется, правильный путь учета эффективного поля, однако такой путь отражает лишь одну сторону явления — влияние оптической поляризации среды на интегральную интенсивность спектра СКР. При этом не затрагивается вопрос о вкладе в частоту систем, обусловленной взаимодействиями динамического характера, которые могут быть количественно описаны методом дисперсии эффективного поля. В наших работах [3, 4] рассматривается именно вторая задача.

Ответ Ю. М. Голубеву и Н. Д. Орловой [2]

(с целью удобства чтения мы сохранили рубрику, принятую в [2])

1. 1. Мы полагаем, что мнение авторов [2] об ошибочности формулы для спектральной плотности вероятности процесса КР $f_{\nu, \nu'}$, приведенной в [3], основано на недоразумении. Действительно, указанная формула

$$f_{\nu, \nu'} = C_{\nu, \nu'} u_{\nu} + D_{\nu, \nu'} u_{\nu} u_{\nu'} \quad (4)$$

является прямым следствием выражения Плачека для полной вероятности КР $f_{\nu, \nu'}$ [23] (при условии, что возбуждающая линия значительно уже линии рассеяния)

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

в котором $f_{\nu, \nu'}$, $C_{\nu, \nu'}$ и $D_{\nu, \nu'}$ представляют собой интегральные величины, а $\bar{u}_{\nu'}$ — среднее значение спектральной плотности радиации на частоте рассеяния. Путем интегрирования (4) по ν' легко убедиться, что (4) переходит в (5). Заметим, что предлагаемое в [2] выражение (12) для $f_{\nu, \nu'}$, имеющее структуру, подобную формуле (4), тем не менее является неверным, поскольку в правой части (12) содержатся «коэффициенты Эйнштейна, спектральные и по возбуждающей частоте ν и по рассеянной ν' », тогда как в левой — «вероятность, интегральная по возбуждающей частоте ν и спектральная по рассеянным ν' ».

1. 2. При изложении нашей работы [3] оппоненты приписывают нам выражения (9) и (10) [2], которых у нас в действительности нет. В нашей работе [3] приведены следующие формулы:

$$C_{\nu, \nu'} = \frac{8\pi h \nu'^3 n^3(\nu')}{c^3} D_{\nu, \nu'} \delta(\nu') \quad (6)$$

$$\frac{D_{\nu_k}^{g\delta}(\nu_m)}{D_{\nu_m}^{g\delta}(\nu'_k)} = \frac{g^{\delta\delta}(\nu'_k) \bar{\gamma}_{\nu_m}}{g^{\delta\delta}(\nu'_m) \bar{\gamma}_{\nu_k}} \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что (6) и (7) существенно отличаются от (9) и (10) из [2]. Более того, формулы (10) и (14) из [2] являются ошибочными. Если выполнить предельный переход к газу (значения факторов эффективного поля $\bar{\gamma}$ и δ становятся при этом равными единице), то указанные формулы (10) и (14) не примут общеизвестного вида (см. стр. 496 из [24]), при котором коэффициенты Эйнштейна $D_{\nu_k}(\nu'_m)$ и $D_{\nu_m}(\nu'_k)$ (и однозначно связанные с ними величины тензоров рассеяния) для прямого и обратного процессов КР удовлетворяют соотношению, включающему только эти величины и множители, характеризующие статистические веса. Формула (7), полученная в [3], удовлетворяет этому важному условию и поэтому, являясь однозначной и правильной, не нуждается в каких-либо дополнительных обоснованиях.

Ошибочная запись соотношения между коэффициентами Эйнштейна сопровождается у оппонентов неверной смысловой трактовкой этих величин для конденсированной среды, зависящих, по их мнению, «от поля, в котором молекулы могут быть помещены». В действительности коэффициенты Эйнштейна для конденсированной среды связаны между собой с помощью факторов эффективного поля, которые определяются только оптическими характеристиками молекулы и среды, а следовательно, в линейном приближении значения этих величин не зависят от внешнего поля.

Критика авторами [2] модели (или точнее условия) термодинамического равновесия является совершенно несостоятельной. Это условие широко используется в современной теоретической физике без всякого снижения общности рассмотрения процессов взаимодействия света с веществом. Применительно к установлению связи между вероятностями спонтанных и вынужденных процессов это проявляется в том, что результаты, полученные при использовании указанного условия, совпадают с выводами, сделанными на основе методов квантовой электродинамики [25, 26].

II. 1. Наши оппоненты не правы, говоря о том, что «представление о возможности наблюдать некоторое количество молекул вещества в промежуточном состоянии является неверным». Понятие о заселенности и времени жизни виртуальных состояний, вообще говоря, известны [27]. Можно представить определенное время жизни и в промежуточном состоянии для процесса КР [1, 19].

Что касается формулы для вектора поляризации $P(\nu')$ в пределах линии СКР, то приведенное в [2] выражение (22) вообще лишено смысла, поскольку не содержит в правой части плотности падающего поля (ср. с соответствующим выражением из [17, 18]). Формула (16) из [2] для $P(\nu')$, заимствованная из нашей работы [4], включает величину плотности возбуждающего поля, которая входит в выражение для N_b . Поэтому вполне естественно, что «добавочное слагаемое [в (22)] не имеет вида (16) и не может быть к нему сведено».

II. 2. Как вытекает из таблицы, использованное нами выражение из [20] для числа молекул в промежуточном состоянии (N_b) позволило в конечном итоге получить разумный порядок величин сдвигов линий КР, близких к значениям этих же величин, найденных на основании независимых способов рассмотрения динамических ММВ. Не исключена возможность, что рамки применимости указанного выражения для N_b несколько шире, чем это принято считать.

III. 1. Во-первых, известно, что модель Онзагера в настоящее время с успехом используется в различных областях физики (спектроскопии ММВ, теории поляризации диэлектриков и др.) и, следовательно, предпосылки, положенные в ее основу, вполне оправданы. Что касается величин онзагеровского радиуса, являющейся единственным структурным параметром теории, то эта величина определялась нами независимым путем по методу Бетчера [28].

Во-вторых, вызывает удивление фраза «мнение авторов [3, 4], что изучаемые жидкости должны иметь спектры, близкие по параметрам к спектрам газов, ни на чем не основано». У нас нет и не может быть такого мнения, поскольку мы занимаемся изучением именно различий спектров газов и жидкостей, обусловленных ММВ в конденсированной среде.

В-третьих, мы сравниваем между собой не спектры СКР и ИК поглощения, а результат и степень воздействия на их параметры определенных видов межмолекулярных сил.

III. 2. Выполненные нами измерения спектров СКР исследуемых жидких объектов (бензол, четыреххлористый углерод и др.) не выходили за рамки стандартного эксперимента, погрешности и особенности которого хорошо известны [14, 29]. Несколько более пристальное внимание уделялось форме спектров, которая действительно исправлялась с учетом аппаратной функции упрощенным способом [30]. Однако, как показано в [30], этот способ коррекции формы контура линии не уступает по точности более строгим методам. Что касается интегральных интенсивностей и частот максимумов линий СКР, то исследованные объекты достаточно хорошо изучены, и поэтому имелась возможность привести результаты наших измерений в соответствие с литературными данными.

З а к л ю ч е н и е

Таким образом, на основании выполненного выше анализа материалов [1, 2] мы пришли к следующим выводам.

В работе В. А. Ходового [1] с помощью метода эффективного поля рассматривается явление совершенно иной природы по сравнению с тем, что мы имеем в виду в наших ра-

ботах [3, 4]. Поэтому на основании результатов работы [1] нельзя судить о степени корректности развиваемого в [4] метода эффективного поля. Вопрос о том, как «считать эффективное поле», неразрывно связан с вопросом о природе ММВ, которые при этом изучаются (см. Введение). Подчеркнем еще раз, что в работах [3, 4] методом дисперсии эффективного поля исследовались ММВ динамического характера, причем работоспособность метода подтверждена как теоретически, так и экспериментально (см. таблицу).

Результаты работы [1], на самом деле, свидетельствуют о том, что частота спектра СКР конденсированной среды, сформированная под влиянием всей совокупности ММВ [см. формулу (2)], может претерпевать, по-видимому, дополнительное нелинейное смещение ($\Delta\nu_{\text{нл}}$) при лазерных интенсивностях возбуждающего света. Изложенные в соответствующей форме и подкрепленные экспериментальными данными эти результаты могли бы представить самостоятельный интерес.

Что касается материалов [2], то остается лишь сожалеть, что произвольное толкование работ [3, 4] и негативная позиция оппонентов по отношению к концепции локального поля, находящей все более широкое применение в современной спектроскопии ММВ, привели к появлению в печати критических замечаний, лишенных серьезных оснований.

Литература

- [1] В. А. Ходовой. *Опт. и спектр.*, 41, 692, 1976.
- [2] Ю. М. Голубев, Н. Д. Орлова. *Опт. и спектр.*, 41, 692, 1976.
- [3] В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 31, 48, 1971.
- [4] В. М. Сидоренко, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 35, 271, 1973; 37, 680, 1084, 1974.
- [5] Н. Г. Бахшиев. *Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий*. «Наука» Л., 1972.
- [6] В. М. Агранович. *Усп. физ. наук*, 112, 143, 1974.
- [7] В. М. Агранович. *Теория экситонов*. «Наука», М., 1968.
- [8] А. С. Давыдов. *Теория молекулярных экситонов*. «Наука», М., 1968.
- [9] L. Kragitz, J. Kingsley, E. Ekin. *J. Chem. Phys.*, 49, 4610, 1968.
- [10] И. И. Шаганов, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 35, 229, 1973.
- [11] И. И. Шаганов, В. С. Либов. *ФТТ*, 17, 1749, 1975.
- [12] R. Fiesch, J. Desius. *J. Chem. Phys.*, 51, 5315, 1969.
- [13] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, Г. С. Литвинов. В сб.: *Современные проблемы оптики и ядерной физики*. «Наукова думка», Киев, 1974.
- [14] М. М. Сущинский. *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*. «Наука», М., 1969.
- [15] В. А. Зубов. *Тр. ФИАН*, 30, 3, 1964.
- [16] Е. Б. Александров. *Усп. физ. наук*, 107, 595, 1972.
- [17] Р. Пантел, Г. Путхов. *Основы квантовой электроники*. «Мир», М., 1972.
- [18] Н. Бломберген. *Нелинейная оптика*. «Мир», М., 1966.
- [19] П. П. Шорыгин. *Усп. физ. наук*, 109, 293, 1973.
- [20] П. А. Апанасевич. *Опт. и спектр.*, 14, 613, 1963; 16, 709, 1964.
- [21] Г. Фрелих. *Теория диэлектриков*. ИЛ, М., 1960.
- [22] Б. И. Степанов. *Люминесценция сложных молекул*. Изд. АН БССР, Минск, 1955.
- [23] Т. Плачек. *Релеевское рассеяние и раман-эффект*. ГНТИУ, Харьков—Киев, 1935.
- [24] М. А. Ельяшевич. *Атомная и молекулярная спектроскопия*. Физматгиз, М., 1962.
- [25] Б. И. Степанов, В. П. Грибковский. *Введение в теорию люминесценции*. Изд. АН БССР, Минск, 1963.
- [26] Ф. Бертен. *Основы квантовой электроники*. «Мир», М., 1971.
- [27] А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов. *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*. «Наука», М., 1971.
- [28] C. Böttcher. *Theory of Electric Polarization*. Amsterdam, 1952.
- [29] И. Брандмюллер, Г. Мозер. *Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света*. «Мир», М., 1964.
- [30] В. М. Сидоренко. *Опт.—механич. промышл.*, 8, 73, 1972.