

- [2] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, том 2. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
 [3] А. В. Коршунов, Л. И. Мамизерова. Опт. и спектр., 6, 1034, 1969.
 [4] А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, М., 1955.
 [5] М. Ф. Вукс. Опт. и спектр., 4, 644, 1966.
 [6] А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров. Кристаллография, 14, 784; 1969; J. Nagata, T. Shimanouchi. J. Chem. Phys., 44, 2016, 1966.

Поступило в Редакцию 27 февраля 1970 г.

УДК 535.375+621.375.9 : 53 5

РЕЗОНАНС ФЕРМИ В СЛУЧАЕ ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

С. К. Потапов

В случае нерезонансного комбинационного рассеяния взаимодействие системы колебательных уровней основного электронного состояния с полем описывается эффективным гамильтонианом

$$V_3 = - \sum_{\sigma, \rho} \hat{\alpha}_{\rho\sigma} E_{\sigma} E_{\rho}^*, \quad \sigma, \rho = x, y, z, \quad (1)$$

$\hat{\alpha}$ — оператор поляризуемости, действующий на колебательные состояния.

Имея в виду комбинационное рассеяние на двух колебаниях, близких по частоте, рассмотрим систему из трех колебательных уровней 1, 2, 2', причем $\omega_{22'} \ll \omega_{21}$. В этом случае уравнения для элементов матрицы плотности колебательной подсистемы имеют вид (мы считаем все поля поляризованными в одном направлении)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} + \left(\frac{1}{\tau_{12}} + i\omega_{12} \right) \rho_{12} - \frac{i}{\hbar} EE^* [(\alpha_{11} - \alpha_{22}) \rho_{12} + \alpha_{12'} \rho_{2'2} - \alpha_{2'2} \rho_{12'}] = \\ = \frac{i}{\hbar} EE^* \alpha_{12} (\rho_{22} - \rho_{11}), \\ \frac{\partial \rho_{12'}}{\partial t} + \left(\frac{1}{\tau_{12'}} + i\omega_{12'} \right) \rho_{12'} - \frac{i}{\hbar} EE^* [(\alpha_{11} - \alpha_{2'2'}) \rho_{12'} + \alpha_{12} \rho_{2'2} - \\ - \alpha_{2'2} \rho_{12}] = \frac{i}{\hbar} EE^* \alpha_{12'} (\rho_{2'2'} - \rho_{11}), \\ \frac{\partial \rho_{2'2}}{\partial t} + \left(\frac{1}{\tau_{2'2}} + i\omega_{2'2} \right) \rho_{2'2} - \frac{i}{\hbar} EE^* [(\alpha_{2'2'} - \alpha_{22}) \rho_{2'2} + \alpha_{2'1} \rho_{12} - \\ - \rho_{12'}^* \alpha_{12'}] = \frac{i}{\hbar} EE^* \alpha_{2'2} (\rho_{22} - \rho_{2'2'}). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Здесь τ_{12} и $\tau_{12'}$ — времена релаксации между соответствующими уровнями,

$$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}.$$

Поле E считаем суперпозицией поля накачки и полей рассеянного света. Мы рассмотрим важный частный случай слабого рассеяния, когда амплитуды рассеянных волн гораздо меньше амплитуды волны накачки. В этом случае в коэффициентах при недиагональных элементах матрицы ρ величину EE^* можно заменить на квадрат напряженности поля накачки $|E_n|^2$. В таком приближении система уравнений (2) решается точно. Однако возможны и дальнейшие упрощения: так как $\omega_{22'} \ll \omega_{21}$ и $\rho_{2'2} \approx \rho_{22} \approx 0$, то $\rho_{2'2} \approx 0$, и в системе (2) останутся только уравнения для ρ_{12} и $\rho_{12'}$. Решения такой упрощенной системы имеют вид (мы приняли, что $\tau_{12} \approx \tau_{12'} = \tau$)

$$\rho_{12} = \frac{i\rho_{11}p}{2\hbar} \left\{ \exp(-i\omega_1 t - t/\tau) \int_{-\infty}^t \exp(i\omega_1 t' + t'/\tau) \left[\alpha_{12} \frac{p}{z - \Delta} + \alpha_{12'} \right] \times \right. \\ \left. \times EE^* dt' + \exp(-i\omega_2 t - t/\tau) \int_{-\infty}^t \exp(i\omega_2 t' + t'/\tau) \times \right. \\ \left. \times \left[-\alpha_{12} \frac{p}{z + \Delta} + \alpha_{12'} \right] EE^* dt' \right\}, \\ \rho_{12'} = \frac{i\rho_{11}p}{2\hbar} \left\{ \exp(-i\omega_1 t - t/\tau) \int_{-\infty}^t \exp(i\omega_1 t' + t'/\tau) \left[\alpha_{12'} \frac{p}{z + \Delta} + \alpha_{12} \right] \times \right. \\ \left. \times EE^* dt' + \exp(-i\omega_2 t - t/\tau) \int_{-\infty}^t \exp(i\omega_2 t' + t'/\tau) \times \right. \\ \left. \times \left[\alpha_{12'} \frac{-p}{z - \Delta} + \alpha_{12} \right] EE^* dt' \right\}, \quad (3)$$

Здесь α_{mn} — матричные элементы поляризуемости по колебательным состояниям m и n , ω_1 и ω_2 — частоты колебаний, измененные под действием поля лазера. Они определяются формулами

где

$$\omega_{12} = c \pm z, \quad (4)$$

$$c = \frac{\omega_{12} + \omega_{12'}}{2} + (\alpha_{22} + \alpha_{2'2'} - 2\alpha_{11}) \frac{|E_0|^2}{\hbar}, \quad (5)$$

$$\Delta = \frac{\omega_{12} - \omega_{12'}}{2} + (\alpha_{22} - \alpha_{2'2'}) \frac{|E_0|^2}{\hbar}, \quad (6)$$

$$p = \alpha_{22'} \frac{|E_0|^2}{\hbar}, \quad (7)$$

$$z = \sqrt{p^2 + \Delta^2}. \quad (8)$$

Здесь c имеет смысл центра тяжести смещенных линий, а Δ по аналогии с теорией резонанса Ферми можно назвать острой резонанса, p — наведенной ангармоничностью [1]. Из формул (4)–(8) видно, что смещение частот колебаний под действием поля лазера происходит в результате действия двух эффектов: 1) штарковского смещения, которое отражено в зависимости c и Δ от $|E_0|^2$; 2) наведенной ангармоничности колебаний.

Полученный результат находится в полном соответствии с качественным описанием подобной ситуации, предложенной в [1].

Приступим к вычислению стоксовых восприимчивостей. Это можно сделать, сравнив формулу для вектора поляризации

$$\mathcal{P} = (E + E^*) \text{Sp} \hat{\rho}$$

с феноменологическим разложением этого вектора в ряд по степеням поля. Вычисления дают результат

$$\left. \begin{aligned} |\chi''_{s1}| &= \left\{ \sqrt{\frac{|\Delta| + z}{2z}} |\chi''_{s1}|^{1/2} \pm \sqrt{\frac{z - |\Delta|}{2z}} |\chi''_{s2}|^{1/2} \right\}^2, \\ |\chi''_{s2}| &= \left\{ \mp \sqrt{\frac{-|\Delta| + z}{2z}} |\chi''_{s1}|^{1/2} + \sqrt{\frac{z + |\Delta|}{2z}} |\chi''_{s2}|^{1/2} \right\}^2. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Верхний и нижний знаки в (9) соответствуют одинаковым и разным знакам p и Δ . $\chi''_{s1,2}$ — мнимые части стоксовых восприимчивостей на частотах ω_1 и ω_2 , $\chi''_{s1,2}$ — стоксовые восприимчивости на частотах ω_1 и ω_2 при $|E_0|^2 \rightarrow 0$.

Полученные формулы совершенно аналогичны формулам для интенсивностей линий СКР, участвующих в резонансе Ферми, однако существенным отличием от классического случая является то, что Δ — переменная величина, зависящая от поля. Поэтому с увеличением интенсивности накачки возможно не только выравнивание, но

и обращение интенсивностей компонент дублета Ферми, если Δ при своем изменении проходит через нуль. Этот вывод согласуется с результатами, полученными в работе [1], в которой при экспериментальном излучении спектров ВКР порошков *n*-нитроанилина и некоторых родственных соединений наблюдались описанные эффекты.

Автор благодарит М. А. Ковнера за интерес к работе и ценные замечания.

Литература

[1] Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. Опт. и спектр., 25, 763, 1968.

Поступило в Редакцию 3 марта 1970 г.

УДК 535.375

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

Л. П. Калашникова и Н. К. Сидоров

В нашей предыдущей работе [1] исследование концентрационной зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния (КР) в растворах производилось на поляризованных ($\rho \approx 0$) и деполаризованных линиях ($\rho \approx 0.86$). В настоящей работе эти исследования продолжены на линиях КР с промежуточным значением степени деполаризации $0 < \rho < 0.86$.

Исследовались линии КР тиофена и фурана в CCl_4 , циклогексане, бензоле, хлорбензоле, а также линии КР растворителей в тиофене и фуране. Для исследования были выбраны линии КР тиофена 1032 см^{-1} ($\rho = 0.03$), 832 см^{-1} ($\rho = 0.09$), 604 см^{-1} ($\rho = 0.32$), 1079 см^{-1} ($\rho = 0.45$), 748 см^{-1} ($\rho = 0.78$) и линии КР фурана 1483 см^{-1} ($\rho = 0.18$), 1380 см^{-1} ($\rho = 0.33$), 871 см^{-1} ($\rho = 0.82$). Данные по степени деполаризации линий КР тиофена и фурана взяты из работы [2].

Изучалось изменение рассеивающей способности (РС) молекулы при данном нормальном колебании, т. е. величины $\frac{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{раств.}}}{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{чист.}}}$ для исследуемой линии КР

(b' и g' — след и анизотропия тензора производной поляризуемости), при изменении концентрации данного вещества в растворе. Величина РС определялась по измеряемому значению $\frac{I_{j \text{набл.}}^{\text{раств.}}}{I_{j \text{набл.}}^{\text{чист.}}} \frac{1}{c} \left(\frac{n_p}{n_c} \right)^2 = V_j$, где $I_{j \text{набл.}}$ — наблюдаемая интегральная интенсивность линии КР, c — молекулярная концентрация, n_p и n_c — показатели преломления соответственно раствора и чистой жидкости. Все методические подробности описаны ранее [1].

Анализ экспериментального материала по концентрационной зависимости РС линий КР в бинарных растворах [3-10, 1] позволяет считать установленными следующие правила.

1. РС линий КР данного вещества растет с увеличением показателя преломления раствора [3-9, 1].

2. Увеличение РС одного компонента сопровождается уменьшением РС другого компонента [10, 9, 1].

3. РС линий КР неполярного соединения, растворенного в полярном, усиливается (т. е. по мере возрастания концентрации неполярного соединения РС его линий КР уменьшается), тогда как для линий КР полярного соединения, растворенного в неполярном, ослабляется [10, 3, 4, 1, 9] (т. е. РС линий КР увеличивается с концентрацией полярного соединения). Однако если в качестве полярного соединения используются спирты [4, 9], ацетон и ацетонитрил [9], т. е. молекулы, склонные к специфическому межмолекулярному взаимодействию, то обычно выполняется обратное правило [9, 10]: ослабление РС линий КР неполярного соединения, растворенного в полярном, и усиление РС линий КР полярного соединения, растворенного в неполярном (именно так это правило и сформулировано в работе [10]). Эти правила установлены на основании изучения главным образом либо полностью поляризованных, либо полностью деполаризованных линий КР. Поэтому представляет интерес проверить, подчиняются ли этим правилам линии КР с промежуточной степенью деполаризации.

Наши экспериментальные данные по РС линий КР тиофена подтверждают эти правила. РС всех исследованных линий КР тиофена независимо от их степени деполаризации растет при возрастании концентрации тиофена во всех использованных растворителях (рис. 1), причем этот рост линий КР тиофена сопровождается падением РС