

тирующихся системах (молекулах газа или жидкости) в случае естеств. падающего света установлены след. правила поляризации линий К. р. с. [3, 4]: $\rho = \frac{3}{7}$ для неполносимметричных колебаний молекул, $\rho = 0$ для полносимметричных колебаний молекул с изотропной поляризуемостью (группы симметрии T_d, O_h) и $0 < \rho < \frac{6}{7}$ для полносимметричных колебаний молекул, обладающих др. симметрией. Поляризация стоксовых и антистоксовых линий данной колебат. частоты всегда одинакова. При использовании линейно поляризованного первичного излучения степень деполаризации неполносимметричных линий составляет $\frac{3}{4}$. Для кристаллов поляризац. соотношения усложняются.

Вследствие разл. деполаризации линий К. р. с. при установке на пути рассеянного света поляризац.

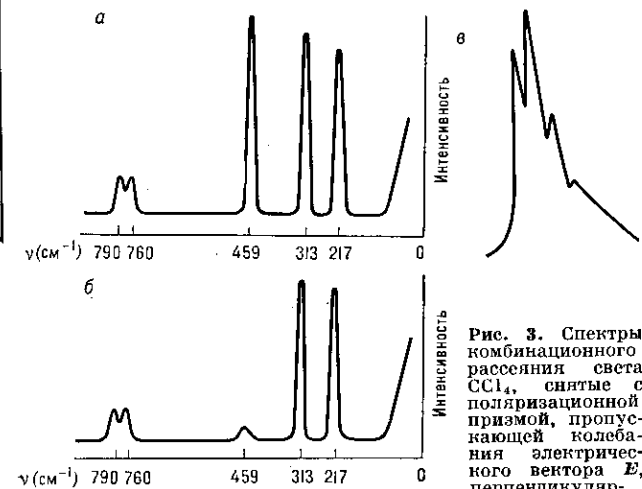


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света CCl_4 , снятые с поляризац. призмой, пропускающей колебания электрич. вектора E , перпендикулярные (а) и параллельные (б) оси возбуждающего светового пучка, в — изотопич. структура линии 459 см^{-1} .

призмы N соотношение интенсивностей линий в спектре зависит от угла поворота этой призмы относительно осей координат. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры CCl_4 , снятые с поляризац. призмой, пропускающей колебания электрич. вектора E , соответственно перпендикулярные оси возбуждающего светового луча (а) и параллельные ей (б). Сильно поляризованная линия 459 см^{-1} во втором случае почти полностью погашена.

Линии К. р. с. имеют заметную ширину. В случае колебат. К. р. с. жидкостей полуширина линий обычно имеет значение в пределах $1-20\text{ см}^{-1}$. Форма контура и полуширина линий зависят от наличия вращения и качания молекул, характера межмолекулярного взаимодействия, ангармоничности колебаний. Структура линий усложняется из-за наложения линий с близкими частотами, в т. ч. линий разных поворотных изомеров и изотопных молекул. В качестве примера на рис. 3 (в) показана структура линии 459 см^{-1} CCl_4 , обусловленная тем, что в молекулы CCl_4 входят разные изотопы Cl. Сопоставление полуширины со степенью деполаризации линии К. р. с. показывает, что узкие линии обладают наибольшей поляризацией, а широкие — предельной степенью деполаризации.

Теория К. р. с. — часть общей теории взаимодействия эл.-магн. излучения с веществом. Классич. теория К. р. с. на отд. молекулах основана на трёх положениях: молекулы рассеивают свет вследствие колебаний дипольного момента молекулы, индуцируемого полем падающей световой волны; свет видимой и ближней УФ-областей спектра рассеивается в основном электронной оболочкой молекулы (т. к. ядра атомов, образующие «скелет» системы, смещаются в поле световой волны незначительно); К. р. с. воз-

никает в результате электронно-колебат. взаимодействия в молекуле (взаимное расположение ядер определяет то внутр. поле, в к-ром находится электронное облако). Способность электронного облака молекулы деформироваться под действием электрич. поля световой волны (её поляризуемость) зависит от конфигурации ядер в данный момент и, следовательно, при внутримолекулярных колебаниях изменяется с частотой этих колебаний, и наоборот — при деформации электронного облака могут возникнуть колебания скелета молекулы. Т. о., К. р. с. можно рассматривать как результат модуляции индуцированного дипольного момента колебаниями ядер.

Характер связи электронного и колебат. движения в классич. теории может быть рассмотрен лишь феноменологически (строгое рассмотрение даёт квантовая теория, см. ниже). Поляризуемость молекулы α зависит от межъядерного расстояния в данный момент времени, т. е. является ф-цией колебат. координаты q_i i -го колебания: $\alpha = \alpha(q_i)$. Разложив эту ф-цию в ряд по степеням q_i в окрестности равновесного значения координаты $q_i = 0$, находим:

$$\alpha(q_i) = \alpha(0) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \dots \quad (3)$$

Значение колебат. координаты q_i меняется по гармонич. закону $q_i = q_{i0} \cos(\omega_i t + \delta_i)$ (δ_i — нач. фаза i -го колебания). Поэтому дипольный момент $p = \alpha E$, индуцированный в молекуле электрич. полем E световой волны ($E = E_0 \cos \omega t$), изменяется со временем t :

$$p(t) = \left[\alpha(0) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)_0 q_{i0} \cos(\omega_i t + \delta_i) \right] E_0 \cos \omega t = \\ = \alpha(0) E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)_0 E_0 q_{i0} \cos [(\omega - \omega_i) t + \delta_i] + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_i}\right)_0 E_0 q_{i0} \cos [(\omega + \omega_i) t + \delta_i]. \quad (4)$$

Последнее и предпоследнее слагаемые в (4) появились в результате модуляции колебаний индуцированного дипольного момента колебаниями ядер; в результате в спектре рассеянного света кроме линии частоты ω появляются спутники с комбинац. частотами $\omega - \omega_i$ и $\omega + \omega_i$. Интенсивность линий К. р. с. пропорц. $(\partial\alpha/\partial q_i)_0^2$. Если в разложении (3) учесть члены высших порядков, то в выражении для $p(t)$ появятся члены, объясняющие существование обертонов [их интенсивности $\sim (\partial^2\alpha/\partial q_i^2)_0^2$ и т. д.] и составных тонов [их интенсивности $\sim (\partial^2\alpha/\partial q_i \partial q_k)_0^2$ и т. д.]. Такой способ рассмотрения возможен при малых амплитудах колебаний ядер, что обеспечивает сходимость ряда (3) во всём интервале изменений q_i . К. р. с. в отличие от рэлеевского рассеяния некогерентно, поскольку нач. фазы δ_i колебаний ядер отд. молекул совершенно независимы.

Квантовая теория К. р. с. В нерелятивистском приближении гамильтониан взаимодействия электронов молекулы с полем падающей световой волны имеет вид

$$H = - (e/m) (\mathbf{p} \mathbf{A}),$$

где e и m — заряд и масса электрона, \mathbf{p} — оператор импульса, \mathbf{A} — оператор вектор-потенциала поля световой волны. Оператор H описывает переходы с участием двух фотонов лишь при учёте виртуальных состояний, отличающихся от конечного и нач. состояний системы (молекула + поле излучения) одним испущенным или поглощённым фотоном. Вероятность К. р. с., вычисленная с помощью метода теории возмущений в пренебрежении ширинами начального 1 и конечного k уровней, определяется ф-лой (см. [3, 4])

$$W = \frac{(2\pi)^2 \omega \omega' n}{\hbar^2} |S_{k1}|^2 \left[n' + \frac{\omega^2}{(2\pi c)^2} \right]. \quad (5)$$

Здесь ω , n — частота и число фотонов возбуждающего