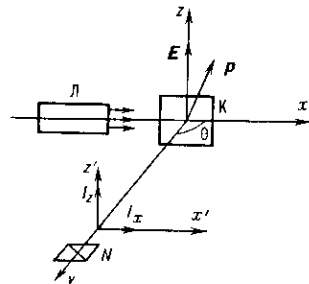


рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в линейчатом спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появляющихся линий (наз. комбинационными линиями или спутниками) определяется молекулярным строением вещества. К. р. с. открыто в 1928 Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом при исследовании рассеяния света в кристаллах и одномерно Ч. В. Раманом и К. С. Криляном при исследовании рассеяния света в жидкостях [1, 2]. В зарубежной литературе К. р. с. обычно наз. эффектом Рамана. Спектроскопия К. р. с. — эфф. метод изучения состава и строения вещества.

Общие закономерности. Спектры К. р. с. получают с помощью спец. оптич. установки, в к-рой интенсивный пучок света концентрируют на изучаемом объекте (рис. 1). В качестве источника света до 60-х гг. чаще всего применялись ртутные лампы, затем их вытеснили лазеры. Рассеянный свет наблюдается под углом рассеяния θ (обычно $\theta=90^\circ$) к направлению падающего луча. Спектры К. р. с. регистрируются фотографич. или фотоэлектрич. методом.

Рис. 1. Схема наблюдения комбинационного рассеяния света: Л — источник света (лазер); К — ювета с рассеивающим веществом или кристалл; N — призма Николя; E — электрический вектор возбуждающей световой волны; P — индуцированный дипольный момент.



При К. р. с. изменение частоты первичного излучения сопровождается переходом рассеивающих молекул на др. колебат. или вращат. уровни — т. н. колебат. и вращат. К. р. с. (К. р. с. с изменением электронного состояния молекул наблюдалось лишь в небольшом числе случаев). К. р. с. можно рассматривать как процесс, состоящий из двух связанных актов, — поглощения кванта $\hbar\omega$ первичного света частоты ω и испускания кванта $\hbar\omega'$ частоты ω' , однако в отличие от люминесценции при К. р. с. система под действием кванта с энергией $\hbar\omega$ не переходит в возбуждённое электронное состояние даже на очень короткое время, поэтому энергия $\hbar\omega$ первичного кванта может быть значительно меньше энергии $\hbar\omega^e$ кванта, способного перевести молекулу из осн. электронного состояния ϵ_{00} в возбуждённое электронное состояние ϵ_{01} (рис. 2, а). В процессе К. р. с. квант света $\hbar\omega$ воздействует на электронную систему молекулы, передавая ей (или принимая от неё) часть энергии, причём молекула переходит в другое колебат. состояние, а рассеянный ею квант имеет изменённую энергию $\hbar\omega' \neq \hbar\omega$.

К. р. с., возникающее при переходе молекулы из невозбуждённого колебат. состояния, характеризуемого колебат. квантовым числом $v=0$, в возбуждённое колебат. состояние с $v=1, v=2$ и т. д., наз. **стоксовым** К. р. с. (рис. 2, б). Если же до воздействия света молекула находилась в возбуждённом колебат. состоянии, напр., характеризуемом $v=1$, то при К. р. с. она может перейти в невозбуждённое колебат. состояние с $v=0$, причём энергия рассеянного светового кванта $\hbar\omega' > \hbar\omega$ — **антистоксово** К. р. с. (рис. 1, в). Всё сказанное относится и к К. р. с. с изменением вращат. состояния молекулы, характеризуемого вращат. квантовыми числами. Соотношение между энергиями падающего и рассеянного фотонов в случае стоксова К. р. с. имеет вид

$$\hbar\omega' = \hbar\omega - \hbar\omega_k \quad (1)$$

и в случае антистоксова К. р. с. —

$$\hbar\omega' = \hbar\omega + \hbar\omega_k; \quad (2)$$

величина $\hbar\omega_k$ представляет собой энергию возбуждённого колебат. (или вращат.) состояния молекулы.

Соотношения (1), (2) объясняют осн. закономерности в колебат. спектрах К. р. с. Комбинац. линии располагаются симметрично относительно несмещённой (рэлеевской) линии, частота к-рой совпадает с частотой возбуждающего света ω . Частота каждого из спутников представляет собой комбинацию частоты возбуждающего света и частоты колебат. или вращат. переходов ω_k рассеивающих молекул (отсюда наз. «К. р. с.»). Каждому спутнику с частотой $\omega - \omega_k$ (красный, или стоксов, спутник) соответствует спутник с частотой $\omega + \omega_k$ (фиолетовый, или антистоксов, спутник). В случае колебат. К. р. с., измерив частоты спутников, можно определить собств. частоты колебат. или вращат. уровней молекулы. Некоторые из колебаний молекулы в спектре К. р. с. не проявляются, т. к. они запрещены **отбора правилами**. Колебат. спектры молекул, возникающие при непосредств. переходах между колебат. уровнями энергии $\hbar\omega_k$, лежат в ИК-области спектра. Они определяются др. правилами отбора, поэтому спектры К. р. с. и инфракрасные спектры не дублируют, а дополняют друг друга. Напр., в случае молекул, обладающих центром симметрии, все линии, разрешённые в К. р. с., запрещены в ИК-спектре, и наоборот.

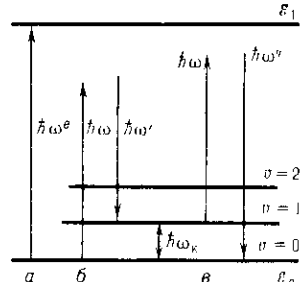


Рис. 2. Схема переходов при поглощении и комбинационном рассеянии света.

Вращение молекул может проявляться в спектрах К. р. с. как независимый вид движения, обуславливая возникновение чисто вращат. комбинац. линий. Кроме того, вращат. движение может накладываться на колебат. движение, что приводит к усложнению структуры колебат. линий. Поскольку энергия вращат. движения значительно меньше энергии колебаний, чисто вращат. спектр лежит в области от неск. см⁻¹ до неск. десятков см⁻¹. Такой спектр представляет собой последовательность почти равностоящих линий, расположенных симметрично по обе стороны от возбуждающей линии.

Интенсивности спектральных линий, возникающих при К. р. с., очень малы и при обычных методах наблюдения составляют 10⁻¹⁰—10⁻¹³ Вт, причём интенсивность антистоксовых линий значительно меньше, чем стоксовых.

В спектрах К. р. с. (как и в ИК-спектрах) присутствуют обертоны, определяемые условием $\Delta v > 1$, в пренебрежении ангармонизмом, они являются комбинациями возбуждающей частоты и частот, кратных ω_k ($2\omega_k, 3\omega_k$ и т. д.), а также составные частоты, получающиеся при одноврем. изменении двух или более колебат. квантовых чисел. Интенсивность обертонов и составных частот в спектрах К. р. с. жидкостей и газов в типичных случаях составляет 10⁻³ и менее от интенсивности осн. линий, определяемых условием $\Delta v = 1$, и в обычных условиях регистрации обертоны не наблюдаются. Поэтому спектры К. р. с. более просты для интерпретации, чем инфракрасные, где, как правило, проявляются обертоны и составные частоты.

Линии К. р. с. могут иметь разл. поляризацию, причём в большинстве случаев они деполаризованы. Степень деполаризации $\rho = I_x/I_z$, где I_x и I_z — интенсивности рассеянного света с колебаниями вектора напряжённости электр. поля световой волны по осям x' и z' (рис. 1). Величина ρ зависит от анизотропии электрооптич. свойств рассеивающей системы и типа симметрии рассматриваемого нормального колебания. При колебат. К. р. с. на свободно ориен-