

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА
ВТОРОГО ПОРЯДКА****Е. Ф. Гросс, П. П. Павинский, А. И. Стеханов****ВВЕДЕНИЕ**

Хорошо известно, какую важную роль играют собственные колебания вещества в ряде физических процессов. Тепловое поведение тела, например, или его оптические свойства в основном обусловлены спектром частот собственных колебаний вещества.

Знание собственных частот поэтому имеет большое значение. Определение собственных частот важно не только для теоретических вопросов структуры и свойств вещества, но также и для практических целей — целей анализа химического состава веществ по их характерным спектрам.

Существует ряд способов приблизительной оценки собственных частот колебаний, однако наиболее прямыми и дифференцированными здесь являются методы, связанные с оптическими явлениями и в первую очередь — спектроскопические. Изучение поглощения света веществом в различных областях спектра даёт непосредственно частоты собственных колебаний вещества. Поглощение в ультрафиолетовой и видимой части спектра даёт возможность определять частоты электронных переходов в веществе.

Открытие Ландсбергом, Мандельштамом¹ и Раманом комбинационного рассеяния света (рассеяние первого порядка) дало новый метод исследования собственных колебаний вещества. Поглощение в инфракрасной области спектра и комбинационное рассеяние света первого порядка позволяют определять частоты собственных колебаний ядер и взаимно дополняют друг друга.

Особый вид комбинационного рассеяния представляет собою рассеяние света второго порядка. Явление это, ещё мало изученное, даёт возможность получить более полные сведения о спектре собственных колебаний вещества.

В дальнейшем излагается сущность явления комбинационного рассеяния второго порядка и сообщаются результаты его экспериментальных и теоретических исследований, выполненные к настоящему времени. Изложение будет относиться главным образом к кристаллам, так как в них явление исследовано наиболее полно.

1. РОЛЬ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ СВЕТА

Основной причиной комбинационного рассеяния света является взаимодействие между светом, электронными оболочками атомов и движением ядер. Благодаря тому, что частота облучающего света в экспериментах по рассеянию света всегда бывает много больше собственных частот движений ядер и сравнима с частотами электронных переходов, — мы можем для описания рассеяния света применить теорию дисперсии, согласно которой атомы или молекулы, находящиеся в переменном поле электромагнитной световой волны, приобретают электрический момент. Величина этого момента существенно определяется поляризуемостью электронных оболочек при заданном расположении ядер. Величина поляризуемости, в принципе, может быть вычислена по формуле теории дисперсии — она явно зависит от частоты облучающего света и содержит в качестве параметров собственные частоты электронных переходов атомов или молекул, а также так называемые силы осцилляторов, т. е. величины, пропорциональные вероятностям переходов между основным и различными возбужденными электронными состояниями. Формула дисперсии характеризуется резкой зависимостью от частоты вблизи собственных частот атомов, т. е. в области сильного поглощения. Вдали от собственных частот рассеивающего вещества при монохроматическом освещении и при пренебрежении движением ядер поляризуемость является постоянной величиной (тензором) и поэтому электрический момент среды меняется синхронно с электрическим вектором волны, и излучаемый им свет имеет ту же самую частоту, что и частота падающего света. Как известно из молекулярной оптики, отсюда может быть выведено как существование преломленной волны в однородной среде, так и классическое (релеевское) молекулярное рассеяние света с неизменной частотой. Для существования последнего необходимо наличие неоднородностей (флуктуаций плотности), которые, как известно, связываются с существованием молекулярного движения. Однако для описания релеевского рассеяния нет надобности явно учитывать движение ядер: достаточно было бы представить себе состояние молекулярного движения «замороженным» в некоторый случайный момент времени, чтобы явление релеевского рассеяния получило объяснение.

Иное положение получится, если мы учтём движение ядер. Тогда, как известно, частота рассеянного света будет отличаться от частоты облучающего света на величины, связанные с частотами движения ядер (комбинационное рассеяние). Так как ядра движутся в общем медленно, т. е. изменение их положений за один период световой волны мало, мы можем применить здесь параметрический метод описания, являющийся существенным для понимания комбинационного рассеяния. Именно, мы можем пользоваться уже введённым понятием поляризуемости, считая её функцией времени, т. е. будем в первом приближении описывать движение ядер классически, предполагая, что параметры теории дисперсии (собственные частоты электронов и силы осцилляторов) являются функциями положения ядер, т. е. при наличии движения ядер — функциями времени. Такое описание существенно основано на предположении о малости собственных частот движений ядер по сравнению с частотой света и оно не применимо, например, для описания поглощения и дисперсии в области инфракрасных частот. Параметрический метод описания*), однако, применим и в квантовой механике, что создаёт почти полный параллелизм в описании явления с точки зрения классической и с точки зрения квантовой механики.

Предположим теперь, что нам известна зависимость поляризуемости χ от положения ядер, а также известен закон движения ядер. Тогда $\chi(t)$ будет известной функцией времени. Допустим, что электрическое поле в некоторой области представлено монохроматической волной с частотой ω_0 :

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-i\omega_0 t} \quad (1)$$

Вопрос о частотах рассеянного света, т. е. о частотах колебаний электрического вектора

$$p(t) = \chi(t) \mathcal{E}(t) \quad (2)$$

решается при помощи рассмотрения спектра Фурье поляризуемости $\chi(t)$. Пусть частоты этого спектра суть Ω_j :

$$\chi(t) = \sum_j c(\Omega_j) e^{i\Omega_j t} \quad (3)$$

*) При параметрическом (приближенном) методе описания молекулярной системы предполагается, что все величины, характеризующие состояния или изменения состояний электронов, могут быть отнесены к определенному расположению ядер и непрерывно меняются при движении ядер. Координаты ядер являются, следовательно, параметрами при описании состояния электронов.

Тогда мы имеем:

$$p(t) = \mathcal{E}_0 \sum_j c(\Omega_j) e^{-i(\omega_0 - \Omega_j)t}, \quad (4)$$

т. е. частоты рассеянного света ω'_j будут смещены на величины Ω_j ,

$$\omega'_j = \omega_0 - \Omega_j = \omega_0 \pm |\Omega_j| \quad (5)$$

(предположено, что частоты Ω_j могут быть как положительны, так и отрицательны).

Мы получили, таким образом, правило для определения смещённых частот: смещённые частоты ω'_j в спектре комбинационного рассеяния складываются аддитивно из частоты облучающей линии ω_0 и частот Ω_j спектра Фурье поляризуемости, рассматриваемой как функция времени, через посредство движения ядер. Это определение классической теории применимо для спектра комбинационного рассеяния любого порядка и оно включает правила отбора. Однако в нём не упоминаются частоты механических движений ядер. Для характеристики связи наблюдаемых частот и частот механических движений ядер необходимо более конкретное рассмотрение поляризуемости, как функции перемещений ядер. Прежде чем перейти к этому вопросу, рассмотрим уточнение, вносимое квантовой механикой в формулу (5) и в общую трактовку проблемы комбинационного рассеяния.

Как хорошо известно, соотношение (5) в квантовой механике (после умножения на $\hbar$) выражает закон сохранения энергии при элементарном акте рассеяния кванта света. Величина $\hbar\Omega_j$, при положительном Ω_j , есть количество энергии, переданное молекулярной системе при рассеянии кванта (стоксова смещённая частота); при отрицательном Ω_j величина $\hbar\Omega_j$ означает количество энергии, заимствованное от системы в акте рассеяния (антистоксова частота). Частоты Ω_j связаны с уровнями энергии системы:

$$\Omega_j = \frac{E_{mj} - E_{nj}}{\hbar}, \quad (6)$$

где E_{nj} — энергия (ядер) в начальном состоянии (до рассеяния), E_{mj} — энергия в окончательном состоянии (после рассеяния). Частоты Ω_j , таким образом, суть не частоты какого-либо «действительного» движения ядер (в смысле классической механики), но частоты возможных переходов системы ядер из одного состояния в другое.

Квантовая механика даёт также правила для вычисления амплитуд $c(\Omega_j)$, определяющих интенсивность рассеяния. Именно эти величины суть матричные элементы поляризуемости, вычисляемые с помощью шредингеровых волновых функций (не зависящих от времени), описывающих начальные и конечные состояния системы

ядер. Вместо $c(\Omega_j)$ мы должны, следовательно, написать:

$$c(\Omega_j) = \int \Psi_{mj}^{0*} \chi \Psi_{nj}^0 d\tau. \quad (7)$$

Квантовая механика даёт, таким образом, истолкование отдельным членам формулы (3).

Непосредственное, наглядное подтверждение правильности такого квантово-механического истолкования мы имеем, например, в случае, когда возможны переходы только из основного состояния (низкие температуры). В этом случае все частоты Ω_j положительные, так как $E_{nj} < E_{mj}$. Имеют место, следовательно, только стоксовы смещённые частоты, интенсивность которых определяется матричными элементами (7) для перехода из основного состояния. Классическая теория, напротив, дала бы в этом случае интенсивность, равную нулю, как для стоксовых, так и для антистоксовых частот, так как при отсутствии движения ядер амплитуды $c(\Omega_j)$ должны быть равны нулю. Вообще, нетрудно было бы показать (использовав вещественность χ), что классическая теория всегда приводит к равенству интенсивностей стоксовых и антистоксовых смещённых частот:

$$|c(-\Omega_j)|_{\text{класс}} = |c(\Omega_j)|_{\text{класс}}. \quad (8)$$

Опыт, как известно, подтверждает квантовую механику, хотя в пределе (при очень больших температурах) справедливо также классическое равенство (8). Мы должны здесь сделать существенную для дальнейшего оговорку: наблюдаемые на опыте интенсивности должны в действительности сравниваться не с квадратами модулей квантовых величин (7), а с их так называемыми тепловыми средними. Иначе говоря, мы должны представлять себе, что имеем дело не с одной квантово-механической системой (молекулой или кристаллом), находящейся в определённом квантовом состоянии E_n , — а с представителем весьма большого числа одинаковых систем (статистический ансамбль), в которых состояния E_n распределены с вероятностями, вычисляемыми с помощью статистической физики. Это даёт нам возможность учесть зависимость интенсивности от температуры. В классической теории эта зависимость определяется квадратом амплитуды колебания (иначе говоря — энергией). После усреднения она будет определяться средней тепловой энергией колебания.

2. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

В нашу задачу не входит подробное изложение хорошо разработанной теории комбинационного рассеяния первого порядка. Однако для понимания дальнейшего необходимо напомнить основные положения этой теории. Как известно, основное предположение теории комбинационного рассеяния первого порядка состоит

в том, что поляризуемость можно рассматривать как линейную функцию перемещений ядер Q_i :

$$\chi = \chi_0 + \sum_i a_i Q_i \equiv \chi_0 + \chi_1. \quad (9)$$

Член χ_0 , не зависящий от перемещений ядер, нас здесь интересовать не будет, так как он не приводит к смещению частоты света, т. е. не даёт комбинационного рассеяния, а связан с релеевским рассеянием. Очевидно, что предположение (9) уже приводит к явной зависимости частот спектра Фурье Ω_j поляризуемости χ от частот механических колебаний системы (в классическом описании).

Действительно, как это явствует из (9), спектр Фурье поляризуемости χ может состоять теперь только из тех же частот, из каких состоит спектр Фурье колебаний всех координат (перемещений) Q_i ядер. Других частот в χ , благодаря линейной зависимости χ от Q_i , входить не может. Таким образом, по крайней мере часть спектра частот ω_j механических колебаний системы является непосредственно наблюдаемой в качестве смещений частот (Ω_i) комбинационного рассеяния первого порядка.

В квантовом описании предположение (9) приводит к явной зависимости наблюдаемых частот Ω_j от разностей уровней энергии системы (молекулы или кристалла), рассматриваемой как совокупность ядер. На первый взгляд, при квантовом описании, здесь мы не имеем никакого упрощения, так как общая теория (см. уравнение (6)) приводит к точно такому же соотношению между наблюдаемыми частотами и разностями уровней энергии системы. В действительности, однако, упрощение имеется благодаря правилам отбора.

В самом деле, исходя из квантовой интерпретации амплитуд Фурье $s(\Omega_j)$, мы можем теперь установить, что наблюдаемыми в комбинационном рассеянии первого порядка могут быть только такие разности уровней энергии системы, которым соответствует отличный от нуля матричный элемент хотя бы одной из координат Q_i системы. Особенно простые соотношения получаются в тех случаях, когда при описании движения ядер мы можем ограничиться рассмотрением гармонических колебаний, т. е. учитывать только квадратичные относительно Q_i члены потенциальной энергии. В этом случае для описания движения (или квантово-механического состояния) можно ввести нормальные координаты, линейно выражающиеся через Q_i . Не изменяя вида формулы (9), мы можем считать тогда, что в (9) Q_i уже суть нормальные координаты системы. Спектр Фурье каждой из нормальных координат Q_i состоит только из одной частоты ω_i , которая

и будет наблюдаемой, если только коэффициент a_i в результате преобразования к нормальным координатам не приведётся к нулю *).

В квантово-механическом описании энергия системы представляется в виде суммы членов, относящихся к отдельным нормальным координатам (вибраторам) Q_i , причём уровни энергии каждого вибратора равноотстоят друг от друга на величину $\hbar\omega_i$. Правила отбора позволяют переходы между соседними уровнями только одного вибратора. Таким образом, квантово-механический спектр собственных частот совпадает с классическим в этом случае.

Важно отметить, что вычисление частот колебаний ядер может быть иногда сильно упрощено в тех случаях, когда первоначальное равновесное расположение ядер обладает какой-нибудь пространственной симметрией (плоскостью симметрии, поворотной осью и т. д.). Предсказание выпадения линий (неактивности) в этих случаях может быть сделано на основании симметрии. Особенно большое значение это обстоятельство имеет для кристаллов, которые обязательно характеризуются трансляционной симметрией, т. е. совмещаются сами с собой при сдвиге на любой вектор решётки. Рассмотрение приводит к выводу, что в кристаллах выпадают (неактивны) в комбинационном рассеянии первого порядка частоты всех нормальных координат, кроме тех, которым соответствуют параллельные перемещения всех гомологичных атомов во всех элементарных ячейках кристалла (так называемые предельные частоты).

Более точное рассмотрение ^{27, 28} показывает, что в спектре первого порядка наблюдаемыми могут быть частоты упругих колебаний, длина волны которых удовлетворяет условию: $\lambda_{\text{свет}} = 2\lambda_{\text{упр}} \sin \frac{\vartheta}{2}$, где ϑ — угол рассеяния света. Таким образом, длины упругих волн должны быть сравнимы с длиной волны света $\lambda_{\text{свет}}$, т. е. должны быть очень велики по отношению к постоянной решётки a . Мы видим, что в этом случае наблюдаемый спектр частот поляризуемости состоит из ничтожной доли спектра механических колебаний системы (кристалла). Может случиться (это, например, имеет место в кристаллах щёлочногалогидных соединений), что из спектра комбинационного рассеяния первого порядка выпадают вообще все частоты механических колебаний. Это происходит в тех случаях, когда кристалл характеризуется (помимо обязательной трансляционной симметрии) достаточно высокой степенью поворотной и зеркальной симметрии. Мы можем сказать в этом случае, что поляризуемость в первом порядке не зависит от смещений ядер ($\alpha_1 = 0$).

*) Такие частоты спектра механических колебаний, которым соответствует коэффициент $a_i = 0$, мы называем неактивными в комбинационном рассеянии первого порядка.

Заметим, что для ангармонического вибратора правила отбора допускают переходы не только между соседними уровнями энергии вибратора, но также и между другими уровнями. Это приводит к тому, что в спектре рассеяния появятся новые частоты (обертоны и т. п.). Интенсивность этих частот, однако, будет тем меньше, чем меньше ангармоничность и, вообще говоря (в комбинационном рассеянии), очень мала.

Для дальнейшего нам необходимо напомнить хорошо известные результаты относительно температурной зависимости интенсивности спектров комбинационного рассеяния первого порядка. Эта зависимость характеризуется множителем R , различным для смещенной частоты в стоксовой или в антистоксовой областях. Для стоксовой частоты Ω^* мы имеем:

$$R_c^{(1)} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar|\Omega|}{kT}}}, \quad (10)$$

а для антистоксовой:

$$R_a^{(1)} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar|\Omega|}{kT}} - 1}. \quad (11)$$

Эти множители ведут себя при низких температурах ($kT \ll \hbar|\Omega|$) по-разному; при $T \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} R_c^{(1)} &\rightarrow 1, \\ R_a^{(1)} &\rightarrow 0 \quad \left(\text{как } e^{-\frac{\hbar|\Omega|}{kT}} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

При высоких температурах ($kT \gg \hbar|\Omega|$) оба множителя становятся почти одинаковыми и возрастают приблизительно линейно с температурой

$$R_c^{(1)} \sim R_a^{(1)} \sim \frac{kT}{\hbar|\Omega|}. \quad (13)$$

Этот последний случай соответствует классическому приближению (ср. уравнение (8)). Действительно, согласно классической теории интенсивность возрастает пропорционально энергии вибрации, т. е. (для средней тепловой энергии) пропорционально kT .

3. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ВТОРОГО ПОРЯДКА.

Более сложной является зависимость спектра частот поляризуемости от спектра механических колебаний в случае комбинационного рассеяния второго и более высоких порядков. Продолжая разложение поляризуемости в формуле (9), мы можем пойти

*) Напомним, что мы считаем стоксовые частоты смещения Ω положительными, антистоксовые — отрицательными.

далее и рассмотреть квадратичные члены относительно перемещений ядер Q :

$$\left. \begin{aligned} x &= x_0 + x_1 + x_2 + \dots \\ x_2 &= \sum_{i, k} b_{ik} Q_i Q_k \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Мы ограничимся рассмотрением гармонических колебаний. Тогда можно считать Q_i — нормальными координатами и, следовательно, их спектр частот состоящим из одной единственной частоты ω_i . Формула (14) тогда приводит и в классической и в квантово-механической интерпретации к тому, что спектр частот поляризуемости будет состоять из сумм и разностей собственных частот вещества ω_i . Мы, следовательно, получим для частот смещения Ω общее выражение

$$\Omega = \pm \omega_i \pm \omega_j, \quad (15)$$

где знаки можно выбирать по произволу, так же как и значки i и j собственных колебаний. Мы видим, таким образом, что спектр частот смещения в комбинационном рассеянии второго порядка, вообще говоря, может быть гораздо богаче частотами, чем спектр частот механических колебаний. Действительно, каждая частота может встретиться как в октаве (в виде удвоенной частоты), — когда значки i и j и знаки в формуле (15) одинаковы, так и в комбинации (в виде суммы или разности) с другими частотами.

Однако, хотя правила отбора допускают, таким образом, объединение любых двух частот спектра механических колебаний для образования возможных (суммовых или разностных) составных частот Ω спектра второго порядка, — далеко не все эти частоты могут быть наблюдаемы. Как и в случае спектра комбинационного рассеяния первого порядка, весьма важным является вопрос об активности механических колебаний в спектре комбинационного рассеяния — возможность вывода правил для определения активности из свойств симметрии невозмущенной системы.

Рассмотрим здесь вопрос об активности частот спектра второго порядка в кристаллах, т. е. вопрос о влиянии трансляционной симметрии⁴. Для этого необходимо напомнить основные положения теории колебаний кристаллической решетки.

Как известно, благодаря существованию пространственной трансляционной периодичности гармонические колебания идеального кристалла можно представить в виде наложения упругих бегущих волн, характеризующихся волновым вектором $\mathbf{k}$ (длиной волны $\lambda = \frac{2\pi}{k}$). Этот волновой вектор принимает не произвольные

значения: он выражается в виде рациональной линейной комбинации от векторов $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ обратной решётки *):

$$\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_v = 2\pi \left[\frac{\nu_1}{N} \mathbf{b}_1 + \frac{\nu_2}{N} \mathbf{b}_2 + \frac{\nu_3}{N} \mathbf{b}_3 \right], \quad (16)$$

где ν_1, ν_2, ν_3 — целые числа, принимающие значения $0, 1, 2, \dots, N-1$; N — очень большое целое число, N^3 есть число ячеек в рассматриваемом нами объёме кристалла. Таким образом, число различных значений $\mathbf{k}$ равно N^3 , т. е. равно числу ячеек в объёме кристалла. Каждому значению $\mathbf{k}$ соответствует столько частот колебаний, сколько имеется степеней свободы у всех атомов, образующих элементарную ячейку кристалла, т. е. $3s$, если s — число атомов в элементарной ячейке. Таким образом, всего мы будем иметь $3sN^3$ частот. Эти частоты обычно объединяют в ветви: так как вектор $\mathbf{k}$, согласно (16), меняется при очень большом N почти непрерывно, то частота внутри каждой ветви представляется почти непрерывной функцией от $\mathbf{k}$. Внутри каждой ветви $\mathbf{k}$ пробегает все N^3 значений. Среди $3s$ ветвей упругого спектра имеются три акустические ветви, частоты которых простираются вплоть до нулевых частот. Остальные $3s - 3$ ветвей называются оптическими. В спектре первого порядка при чисто гармонических колебаниях наблюдаются (если исключить непосредственное соседство с релейской линией) главным образом, частоты оптических ветвей и притом только длинноволновые колебания, с длиной волны, сравнимой со световой (предельные частоты). В спектре рассеяния второго порядка, как мы увидим, может наблюдаться весь упругий спектр, хотя также имеет место некоторое правило отбора.

В дальнейшем нам удобнее будет различать малые смещения атомов Q из положений равновесия и нормальные координаты q , являющиеся линейными функциями от Q . Далее, удобно отмечать нормальные координаты и частоты путём указания волнового вектора $\mathbf{k}$ и номера ветви j , к которым принадлежит q или ω . Таким образом, обозначение нормальной координаты будет

$$q \equiv q(\mathbf{k}, j). \quad (17)$$

Каждой нормальной координате $q(\mathbf{k}, j)$ соответствует одна частота $\omega(\mathbf{k}, j)$, являющаяся функцией волнового вектора $\mathbf{k}$ и

*) Напомним определение векторов обратной решётки. Если $\mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) суть векторы, характеризующие элементарную ячейку кристалла, то $\mathbf{b}_i$ определяются как векторные произведения векторов $\mathbf{a}_i$:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]$$

и т. д., где v — объём ячейки.

номера ветви j . Положение атома в решётке мы будем отмечать вектором $\mathbf{n}$, указывающим положение ячейки в кристалле:

$$\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (18)$$

(n_1, n_2, n_3 — целые числа: $0 \leq n_i \leq N-1$; $\mathbf{a}_i$ — векторы ячейки), а также номером σ атома в ячейке ($\sigma = 1, 2, \dots, s$). Тогда преобразование от нормальных координат к перемещениям атомов мы сможем написать в виде

$$Q_{\mathbf{n}\sigma\mathbf{x}} = \sum_{\mathbf{k}, j} \alpha_{\sigma\mathbf{x}}(\mathbf{k}, j) e^{i(\mathbf{n}\mathbf{k})} q(\mathbf{k}, j), \quad (19)$$

где коэффициенты $\alpha_{\sigma\mathbf{x}}(\mathbf{k}, j)$, вообще говоря, комплексны*), а значок $\mathbf{x}$ характеризует проекцию смещения атома на декартовскую ось $\mathbf{x}$.

Пусть теперь поляризуемость $\mathbf{x}$ известна как функция смещений атомов Q , представленная в виде ряда по степеням Q :

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2 + \dots \quad (20)$$

Мы рассмотрим лишь квадратичные члены соответственно теории комбинационного рассеяния второго порядка

$$\mathbf{x}_2 = \sum_{\mathbf{n}\sigma\mathbf{x}, \mathbf{n}'\sigma'\mathbf{x}'} c_{\mathbf{n}-\mathbf{n}', \sigma\mathbf{x}\sigma'\mathbf{x}'} Q_{\mathbf{n}\sigma\mathbf{x}} Q_{\mathbf{n}'\sigma'\mathbf{x}'}; \quad (21)$$

для краткости мы опускаем добавочные значки, указывающие, что $\mathbf{x}$ есть тензор. Здесь мы воспользовались свойством периодичности кристалла, благодаря чему коэффициенты c зависят только от относительного расстояния $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$ между двумя ячейками $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$. Подставляя (19) в (21), мы сможем выполнить одно суммирование по $\mathbf{n}$. В результате выпадает также одно суммирование по $\mathbf{k}$, так как имеет место соотношение

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{n}, \mathbf{k} - \mathbf{k}')} = N \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (22)$$

где $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ обозначает известную δ -функцию, т. е. $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 0$ при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ и $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 1$ при $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$. Отсюда непосредственно следует, что для образования частоты смещения Ω должно выполняться следующее правило отбора: комбинируют между собой только такие частоты упругих колебаний, которым соответствует одинаковое значение волнового вектора $\mathbf{k}$.

*) Коэффициенты $\alpha_{\sigma\mathbf{x}}(\mathbf{k}, j)$ представляют собой комплексные смещения атомов «нулевой» ячейки ($\mathbf{n} = 0$) в том случае, когда в решетке возбуждено только одно колебание с частотой $\omega(\mathbf{k}, j)$. Фазы коэффициентов $\alpha_{\sigma\mathbf{x}}(\mathbf{k}, j)$ в этом случае дают относительные фазы движений атомов, которые совершают сложные пространственные периодические движения вокруг положений равновесия.

Итак, в результате в x_2 войдут только произведения нормальных координат с одним и тем же волновым вектором $\mathbf{k}$. Мы получим окончательно:

$$x_2 = \sum_{\mathbf{k}, j, j'} d_{jj'}(\mathbf{k}) q(\mathbf{k}, j) q(\mathbf{k}, j'), \quad (23)$$

где обозначено

$$d_{jj'}(\mathbf{k}) = N^3 \sum_{\mathbf{p}, \alpha, \alpha', x, x'} c_{\mathbf{p}\alpha x \mathbf{k}\alpha' x'} \alpha_{\alpha x}(\mathbf{k}, j) \bar{\alpha}_{\alpha' x'}(\mathbf{k}, j') e^{i(\mathbf{p}\mathbf{k})}. \quad (24)$$

Нормальные координаты $q(\mathbf{k}, j)$ и $q(\mathbf{k}, j')$ соответствуют частотам $\omega(\mathbf{k}, j)$ и $\omega(\mathbf{k}, j')$. Мы видим, следовательно, что в спектре второго порядка проявляются частоты механических колебаний, входящих попарно из двух разных ветвей j и j' (j может равняться j' , и тогда мы имеем либо октавное колебание с удвоенной частотой $2\omega(\mathbf{k}, j)$, либо колебание с нулевой частотой, входящее в состав релеевской линии). При этом соблюдается правило отбора, согласно которому комбинировать могут только колебания с одинаковым волновым вектором $\mathbf{k}$.

Посмотрим теперь, каким образом получается колебание с заданной частотой смещения Ω . В отличие от спектра первого порядка, когда частота смещения должна непременно совпадать с одной из предельных частот оптических ветвей (дискретный спектр), — во втором порядке мы имеем квазисплошной спектр. Действительно, каждое Ω должно состоять из частот $\omega(\mathbf{k}, j)$ и $\omega(\mathbf{k}, j')$, удовлетворяющих уравнению

$$\Omega = \pm \omega(\mathbf{k}, j) \pm \omega(\mathbf{k}, j') \quad (25)$$

с какими-нибудь $\mathbf{k}$, j и j' и с каким-нибудь выбором знаков. Ввиду того, что частоты даже оптических ветвей квазинепрерывно заполняют некоторый промежуток частот (причем ветви часто перекрывают друг друга), уравнение (25) имеет, вообще говоря, несколько решений для Ω , лежащего в промежутке

$$0 < |\Omega| < 2\omega_{\max}, \quad (26)$$

где $\omega_{\max}$ представляет собой наибольшую частоту в упругом спектре кристалла. Вообще, конечно, может случиться, что для некоторых частот в интервале (26) решений уравнений (25) не будет вовсе. Спектр тогда будет состоять из отдельных более или менее широких полос, разделенных промежутками, в которых интенсивность будет равна нулю. Однако если в некоторой области частот какой-нибудь ветви спектра спектр механических колебаний будет весьма интенсивен, т. е. на заданный узкий интервал частот будет приходится весьма большое число нормальных координат, то это

почти неминуемо отразится на форме спектра комбинационного рассеяния второго порядка, где в области октавных частот появятся соответствующий максимум. Точно так же двум таким резким максимумам в области частот $\omega(\mathbf{k}, j)$ и $\omega(\mathbf{k}, j')$ в разных ветвях механического спектра будут большей частью соответствовать более или менее резкие максимумы спектра комбинационного рассеяния в местах, соответствующих составным частотам:

$$\begin{aligned} & \pm (\omega(\mathbf{k}, j) \pm \omega(\mathbf{k}, j')), \} \\ & \pm (\omega(\mathbf{k}, j) - \omega(\mathbf{k}, j')). \} \end{aligned} \quad (27)$$

Вообще же говоря, вне таких резких максимумов или для сравнительно размытого спектра механических частот вопрос об интенсивности спектра 2-го порядка трудно разрешим. Он приводит к сложным соотношениям не только вследствие возможности наложения различных пар ветвей друг на друга, но также из-за неизвестности коэффициентов $d_{j,j'}(\mathbf{k})$ в формуле (23), определяющих интенсивность рассеяния. Поэтому подробное вычисление интенсивности спектра 2-го порядка даже для простых кристаллов представляется в настоящее время крайне трудным*). Можно, однако, отказавшись от теоретического предсказания точной формы спектра, т. е. распределения интенсивности по частотам, получить сведения о зависимости интенсивности спектра рассеяния 2-го порядка от температуры в данной частотной области. Как увидим ниже, определённые заключения о температурной зависимости можно сделать в двух случаях. Во-первых, когда в некоторой частотной области спектра вклад от одной пары ветвей упругого спектра (или октава от одной ветви) столь значительно превосходит вклад от остальных пар ветвей, что можно пренебречь последним и рассматривать только первый. В этом случае мы имеем характерный пик интенсивности, температурное поведение которого мы можем исследовать во всей области температур. Второй случай мы имеем в области достаточно высоких температур, когда соотношения настолько упрощаются, что мы можем вывести общие формулы, касающиеся температурного поведения во всей области спектра. И в том и в другом случае температурное поведение интенсивности спектра второго порядка обнаруживает достаточно характерные особенности, отличающие его от поведения спектра первого порядка. Это обстоятельство оправдывает специальное рассмотрение температурной зависимости спектра второго порядка, что мы делаем в разделе 6.

*) В работе Борна и Бредбёрна¹⁰, о которой будет идти речь в разделе 5, из-за указанных трудностей, для достижения согласия с экспериментом, использовались эмпирические значения коэффициентов.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Экспериментальная техника получения спектров комбинационного рассеяния света первого порядка за 20 лет своего существования хорошо разработана и освоена. Этого нельзя сказать относительно экспериментальной техники получения спектров рассеяния второго порядка, что обусловлено главным образом очень малой интенсивностью спектров второго порядка. Интенсивность спектров рассеяния второго порядка в сотни и тысячи раз меньше интенсивности спектров рассеяния первого порядка. Отсюда совершенно очевидно, какие экспериментальные трудности представляет получение спектров рассеяния второго порядка. Поэтому детальное исследование спектров рассеяния второго порядка может быть осуществлено только при тщательной разработке ряда вопросов экспериментальной техники, связанных главным образом с увеличением светосилы установки и ослаблением паразитного рассеянного света.

Первостепенное значение в этом случае приобретает вопрос об источниках света. Как в экспериментальной технике получения спектра первого порядка, так и для возбуждения спектров второго порядка в качестве источника света используется ртутная лампа. В спектре ртутной лампы имеется ряд интенсивных линий, например, $\lambda 5461 \text{ \AA}$, $\lambda 4358 \text{ \AA}$, $\lambda 4047 \text{ \AA}$, $\lambda 3660 \text{ \AA}$ и $\lambda 2537 \text{ \AA}$, которыми и пользуются для возбуждения спектров рассеяния света. Выбор той или иной возбуждающей радиации зависит от прозрачности исследуемого вещества.

В тех случаях, когда вещество прозрачно для ультрафиолетового света, выгоднее пользоваться для возбуждения спектров второго порядка ультрафиолетовой линией $\lambda 2537 \text{ \AA}$. Как хорошо известно, интенсивность молекулярного рассеяния возрастает обратно пропорционально четвёртой степени длины волны возбуждающего света. Поэтому, например, при возбуждении спектра рассеяния светом длины волны $\lambda 2500 \text{ \AA}$ интенсивность спектра рассеяния будет в 16 раз больше, чем при возбуждении светом $\lambda 5000 \text{ \AA}$. Сильное возрастание интенсивности рассеяния света, при освещении объектов ультрафиолетовым светом, делает возможным наблюдение очень слабого рассеяния второго порядка в кристаллах.

Обычные ртутные лампы, применяемые для возбуждения рассеяния первого порядка, испускают линию $\lambda 2537 \text{ \AA}$ с очень малой интенсивностью из-за её сильного самообращения и поэтому не могут быть использованы как источники света для возбуждения рассеяния второго порядка.

К технике исследования рассеяния второго порядка применяются ртутные лампы специальных конструкций. Чтобы избежать самообращения резонансной линии $\lambda 2537 \text{ \AA}$, они охлаждаются проточной водой и помещаются в магнитное поле. Такая мощная ртутная лампа с водяным охлаждением и магнитным полем применялась и авторами настоящей статьи⁶ при исследовании спектров второго порядка. Она давала очень интенсивное резонансное излучение ртути длины волны $\lambda 2537 \text{ \AA}$, которое по интенсивности составляло примерно 80% от всего спектра лампы.

Для освещения объекта источником света применяются разнообразные методы, сводящиеся в основном к двум типам:

1) метод концентрации света источника на исследуемом объекте с помощью конденсорных линз и 2) так называемый светосильный метод Вуда.

В последнем источник света непосредственно освещает объект при тесном сближении источника и объекта. Первый метод обладает очень малой светосилой, но зато даёт и мало паразитного света. Второй метод, хотя и страдает обилием паразитного света.

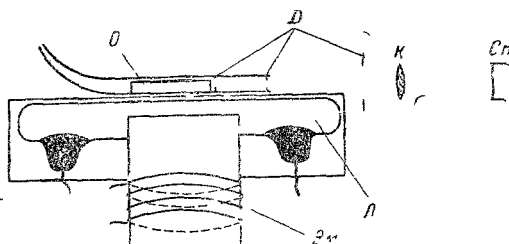


Рис. 1. Схема установки, применяемой при исследованиях спектров рассеяния света второго порядка.

та, обладает большими преимуществами при исследовании слабого рассеяния, так как даёт возможность сильно осветить объект. Поэтому все исследования спектров рассеяния второго порядка были выполнены методом Вуда. Схема установки ртутной лампы и объекта представлена на рис. 1. Сосуд с объектом O помещается над ртутной лампой $Л$ так, чтобы его ось совпадала с оптической осью коллиматора спектрографа. Рассеянный объектом свет, как обычно, собирается на щели спектрографа $Сп$ с помощью линзы $К$.

Значительное усиление освещения объекта даёт применение рефлекторов. Для этого на исследуемый объект, имеющий форму цилиндра, накладывается алюминиевое цилиндрическое зеркало. В таком случае свет от ртутной лампы, проходящий через объект, попадает на зеркало и концентрируется им снова внутри объекта. Точно так же ртутная лампа окружается алюминиевым цилиндрическим зеркалом, дающим возможность за счёт отражения света от зеркала более полно использовать силу света ртутной лампы.

Одним из главных препятствий, мешающих изучению спектров рассеяния второго порядка, является паразитное рассеяние, которое возрастает с возрастанием светосилы установки.

Причины появления паразитного света обусловлены наличием макроскопических неоднородностей в объектах и отражением света от стенок сосуда, в который помещается объект, а также отражением от поверхности самих объектов. Даже при очень хороших объектах и тщательной их установке со всеми возможными предосторожностями и приспособлениями (диафрагмы) не удаётся в достаточной мере ослабить паразитный свет от очень интенсивной возбуждающей радиации $\lambda 2537 \text{ \AA}$; этот паразитный свет вызывает вуалирование фотопластинок и сильное переэкспонирование возбуждающей линии, что делает совершенно невозможным изучение малых частот спектра рассеяния.

Очень эффективным средством ослабления возбуждающей частоты в рассеянном свете оказался ртутный фильтр, впервые применённый Ландсбергом и Мандельштамом¹ в опытах с кварцем, а также Разетти² в его опытах по спектрам рассеяния света в газах и по рассеянию второго порядка в каменной соли. Если использовать в качестве возбуждающей частоты линию $\lambda 2537 \text{ \AA}$, то в рассеянном свете её можно поглотить парами ртути. Для этого на пути рассеянного света между объектом и фотографической пластинкой необходимо поместить кварцевый сосуд с парами ртути. В некоторых случаях бывает достаточно для ослабления линии $\lambda 2537 \text{ \AA}$ в камеру спектрографа поставить кювету с открытой поверхностью ртути.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Исследования рассеяния света второго порядка, выполненные к настоящему времени, весьма немногочисленны.

Разетти³ при исследовании спектра рассеяния каменной соли получил чрезвычайно слабый спектр рассеяния, очень характерный по своему виду. По его данным спектр рассеяния каменной соли состоит из сплошной полосы с резкими границами, которая простирается от 165 см^{-1} до 365 см^{-1} . Внутри этой полосы можно отметить достаточно резкую линию с частотой 235 см^{-1} .

В дальнейшем была опубликована совместная работа Ферми и Разетти⁴, в которой сообщаются некоторые подробности о виде спектра рассеяния каменной соли. По их наблюдениям спектр рассеяния NaCl представляет собой сплошной спектр с наиболее интенсивным участком, простирающимся от 165 см^{-1} до 365 см^{-1} , на фоне которого заметны отдельные широкие максимумы интенсивности. С меньшей достоверностью авторы указывают на существование полосы сплошного спектра, непосредственно прилегающей к релеевской линии рассеяния и простирающейся до 60 см^{-1} . В промежутке от 60 см^{-1} до 165 см^{-1} также наблюдается сплошной спектр, но значительно меньшей интенсивности. Все эти

характерные особенности спектра NaCl можно видеть на микрофотограмме рис. 2, заимствованной из работы Ферми и Разетти и качественно дающей распределение интенсивности в спектре рассеяния.

Ферми и Разетти рассматривают полученный спектр, как спектр рассеяния второго порядка и дают ему толкование, исходя из теории кристаллической решётки Борна.

Спустя 10 лет после работы Ферми и Разетти новые исследования спектра рассеяния каменной соли были выполнены в лаборатории Рамана индусским физиком Кришнаном. В своих работах Кришнан⁵ сообщает, что обнаруженный им спектр второго порядка NaCl представляет собой дискретный спектр, состоящий из девяти резких линий, частоты которых расположены в области от 134 см^{-1} до 350 см^{-1} .

По словам автора, он не обнаружил сплошного спектра, на который указали Ферми и Разетти, ни внутри участка от 134 см^{-1} до 350 см^{-1} , ни за его пределами. Автор подчёркивает в своей работе, что обнаруженный им спектр имеет дискретный характер.

Таким образом, уже первые опыты показали, что спектр рассеяния кристалла NaCl имеет очень своеобразный характер, не похожий на обычные комбинационные спектры, и что его нужно рассматривать как спектр комбинационного рассеяния второго порядка.

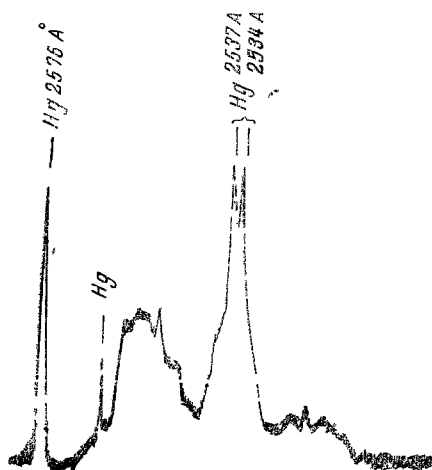


Рис. 2. Микрофотограмма спектра рассеяния второго порядка каменной соли по Ферми и Разетти.

Исследования рассеяния второго порядка, как уже отмечено выше, представляют весьма большой интерес для наиболее полного изучения динамики кристаллической решётки. В связи с этим нами были предприняты систематические исследования спектров комбинационного рассеяния второго порядка ряда кристаллов и в первую очередь кристаллов щёлочногалогенидных солей⁶, как имеющих простую структуру кристаллической решётки. Особый интерес представляло обстоятельное исследование кристалла каменной соли, так как у этого вещества достаточно хорошо известен инфракрасный спектр и кроме того для структуры NaCl были произведены наиболее полные теоретические расчёты спектра собственных упругих колебаний решётки. Сравнительно недавно на основе этих расчётов Борном и Бредбёрн¹⁰ был рассчитан для каменной соли спектр рассеяния второго порядка. Поэтому эксперименталь-

ные исследования спектра рассеяния каменной соли могут быть непосредственно сопоставлены с теоретическим расчётом и дать возможность судить о том, насколько полно и верно истолковывается теорией кристаллической решётки Борна спектр второго порядка кристалла NaCl.

Поставленные нами опыты с несколькими образцами монокристаллов естественной каменной соли позволили более полно изучить её спектр рассеяния. Из своеобразного вида полученного спектра (см. рис. 13, а) с несомненностью можно сделать заключение о непрерывном характере спектра рассеяния второго порядка кристалла каменной соли, на фоне которого можно было различить и измерить 10 максимумов интенсивности. Общее же число максимумов интенсивности в спектре рассеяния каменной соли, по видимому, более десяти. Частоты наблюдаемых максимумов интенсивности и их приблизительная ширина приводятся в таблице I. Наиболее резкий и интенсивный из приведённых максимумов имеет частоту 233 см^{-1} .

За максимумом у 353 см^{-1} интенсивность спектра довольно резко падает; затем спадение интенсивности идёт более медленно. У частоты около 560 см^{-1} интенсивность спектра становится близкой к нулю, т. е. общую протяжённость спектра рассеяния второго порядка каменной соли можно оценить в 560 см^{-1} .

Вблизи релеевской линии также наблюдается участок сплошного спектра, тянущийся до 60 см^{-1} . На конце этой полосы сплошного спектра наблюдается максимум интенсивности с частотой 54 см^{-1} . В области частот от 60 до 200 см^{-1} в спектре рассеяния каменной соли наблюдается резкий провал в интенсивности сплошного спектра.

Недавно в литературе появилась ещё одна работа⁷ по исследованию рассеяния второго порядка каменной соли. Полученные в этой работе результаты совпадают с нашими, за исключением двух дополнительных максимумов с частотами 31 и 415 см^{-1} , которые наблюдали авторы со спектрографом большой дисперсии на сплошном спектре рассеяния каменной соли.

Характерный по своему виду спектр рассеяния каменной соли можно истолковать, исходя из спектра упругих колебаний решётки.

Согласно теории кристаллической решётки Борна, в кристалле должны иметь место $3N$ собственных колебаний кристаллической

Таблица I

Ω в см^{-1}	Ширина максимумов в см^{-1}
54	10
182	37
204	10
233	8
259	10
285	12
301	10
316	10
345	10
353	15

решётки (N — число частиц в кристалле). Спектр упругих колебаний кристалла является, таким образом, квазинепрерывным. Это относится как к акустической, так и к оптической ветвям упругого спектра кристалла.

На рис. 3, *a* представлено вычисленное Келлерманом⁹ для кристалла NaCl распределение собственных частот решётки, которые образуют 6 ветвей упругого спектра кристалла: 3 оптические и 3 акустические. Поперечные колебания в двух взаимноперпендикулярных направлениях мало различаются, поэтому на рис. 3, *a* приведены кривые распределения частот по ветвям лишь для четырёх ветвей: 1) поперечной акустической (*t. a.*), 2) поперечной оптической (*t. o.*), 3) продольной акустической (*l. a.*), 4) продольной оптической (*l. o.*). В результате наложения всех акустических и оптических ветвей получается кривая распределения собственных частот колебаний решётки NaCl, представляющая собою весь упругий спектр кристалла (рис. 3, *б*), протяжённостью 318 см^{-1} .

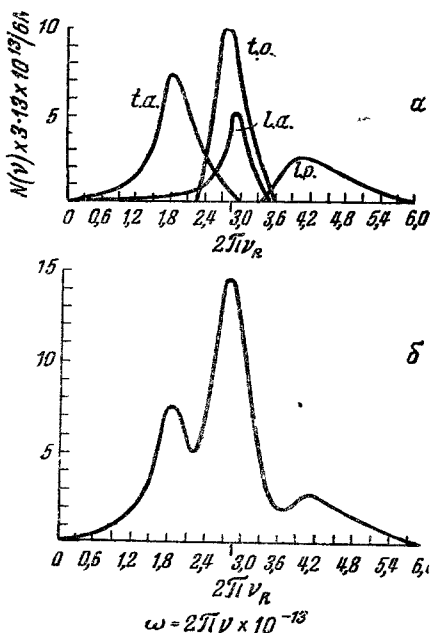


Рис. 3. Упругий спектр кристалла NaCl.

Особенности спектра рассеяния каменной соли, его непрерывный характер и существование максимумов интенсивности можно истолковать⁸ из упругого спектра кристалла NaCl.

Естественно полагать, что места наибольшей плотности колебаний в упругом спектре будут соответствовать максимумам интенсивности в спектре рассеяния кристалла. Максимумы эти, как можно предполагать, будут приблизительно расположены в тех местах спектра, которые соответствуют октавам и комбинациям максимумов упругого спектра. Это предположение, высказанное в такой общей форме, не учитывает того обстоятельства, что не

все комбинации упругих колебаний возможны и что результат взаимодействия упругих колебаний со световой волной при рассеянии будет зависеть от волновых векторов и направлений колебаний.

Поэтому высказанное предположение нужно рассматривать, конечно, только как некоторое приближение к точному решению вопроса о распределении интенсивности в спектре комбинационного рассеяния второго порядка каменной соли. В таблице II представ-

Таблица II

Эксперимент		Вычисленная частота в см^{-1}	Комбинация
ширина в см^{-1}	средняя ча- стота в см^{-1}		
диффузная	60	50	$(\omega_3 - \omega_1)$
		58	$(\omega_2 - \omega_1), (\omega_4 - \omega_2)$
		66	$(\omega_4 - \omega_3)$
	134	116	$(\omega_4 - \omega_1)$
	25	186	$2\omega_1$
	6	237	$(\omega_1 + \omega_3)$
	13	260	$(\omega_1 + \omega_2)$
	15	279	$2\omega_3$
	15	291	$(\omega_2 + \omega_3)$
	15	314	$2\omega_2$
		318	$(\omega_1 + \omega_4)$
	10	368	$(\omega_3 + \omega_4)$
	10	376	$(\omega_2 + \omega_4)$
		434	$2\omega_4$

лены комбинационные частоты, образованные из четырёх частот, отвечающих максимумам упругого спектра. Здесь же приведены экспериментально наблюдаемые частоты максимумов интенсивности спектра рассеяния второго порядка и их ширина в см^{-1} .

Как видно из таблицы, каждой комбинации частот $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ и ω_4 действительно соответствуют максимумы интенсивности в спектре второго порядка каменной соли. Наиболее полный теоретический расчёт спектра рассеяния второго порядка каменной соли был выполнен Борном и Бредбёрн¹⁰. При этом они использовали данные Келлермана⁹ об упругом спектре решётки NaCl. На рис. 4, заимствованном из работы Борна и Бредбёрн, жирной линией

показана вычисленная суммарная кривая распределения интенсивности в спектре рассеяния второго порядка кристаллом NaCl. Пунктирными линиями показан вклад в рассеяние от различных пар ветвей упругого спектра. Для сравнения авторы приводят экспериментальную кривую распределения интенсивности в спектре рассеяния второго порядка каменной соли, взятую из работы Кришнана (сплошная тонкая линия). Как видно из рис. 4, рассчитанный спектр второго порядка каменной соли представляет собой сплошной спектр, протяжённостью от релеевской линии до 500 см^{-1} , максимумы интенсивности которого представлены в виде небольших и широких пиков на кривой и лежат у частот: 12, 50, 206, 252, 300, 350 см^{-1} .

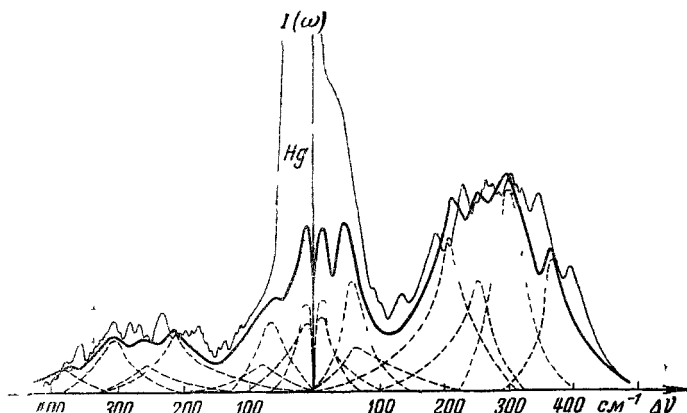


Рис. 4. Теоретическая и экспериментальная кривые распределения интенсивности в спектре рассеяния второго порядка кристалла NaCl по Борну и Бредбёрну.

Сравнение данных о виде спектра рассеяния каменной соли, полученных в наших опытах, с вышеприведёнными теоретическими расчётами показывает, что теоретическая кривая в общих чертах правильно описывает спектр второго порядка каменной соли. Она с несомненностью говорит о спектре второго порядка каменной соли, как о непрерывном спектре с максимумами интенсивности, частоты которых достаточно хорошо совпадают с некоторыми из наблюдаемых на опыте. Однако теоретическая кривая распределения интенсивности в спектре второго порядка NaCl недостаточно полно передаёт детали спектра рассеяния. Наблюдаемое нами число максимумов интенсивности более 10, тогда как число пиков на теоретической кривой только 6. Наиболее интенсивный максимум с частотой 233 см^{-1} вовсе отсутствует. Вычисленная протяжённость всего спектра равна 500 см^{-1} , наблюдаемая же на опыте протяжённость спектра более 560 см^{-1} . Это

объясняется, повидимому, некоторой недостаточностью приближений принятых Борном и Бредбёрн при расчётах спектра второго порядка. Вместо рассмотрения 36 возможных комбинаций ветвей упругого спектра ими были приняты в расчёт только 18.

Наряду с тщательными исследованиями спектра рассеяния второго порядка каменной соли подробно был исследован ^{6, 11, 12} также спектр рассеяния хлористого калия — сильвина. На рис. 5 приведена микрофотограмма, которая даёт наглядное представление о распределении интенсивности в спектре рассеяния KCl.

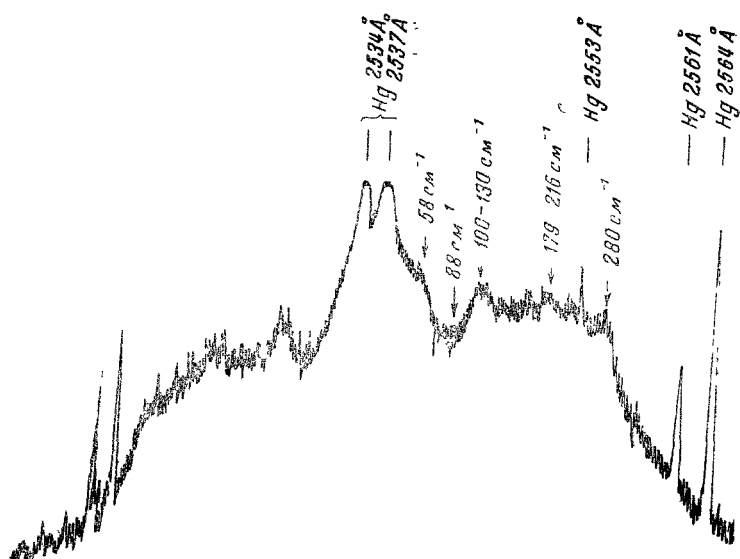


Рис. 5. Микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния второго порядка кристалла KCl.

В спектре рассеяния сильвина особенно сильно выступает сплошной спектр с широкими тремя максимумами интенсивности. Один из них, сравнительно узкий, лежит около частоты 280 см^{-1} ; два других, более широких, расположены в области частот $100\text{—}130\text{ см}^{-1}$ и $179\text{—}216\text{ см}^{-1}$. Вблизи релеевской линии в спектре KCl наблюдается сплошная полоса, протяжённостью в 58 см^{-1} . Протяжённость всего спектра рассеяния около 450 см^{-1} .

Из-за отсутствия теоретических расчётов спектра рассеяния второго порядка KCl в настоящее время не представляется возможным во всех деталях интерпретировать полученную картину. Можно лишь попытаться истолковать её, исходя из упругого спектра кристалла так, как это было сделано при разборе спектра рассеяния второго порядка каменной соли.

По вычислениям Иона¹³, которые были сделаны на основе борновской теории кристаллической решётки, упругий спектр кристалла KCl представляет собой, как это видно из рис. 6, квазинепрерывный спектр частот с четырьмя максимумами. Два из них, резкие, имеют частоты $\omega_3 = 87 \text{ см}^{-1}$, $\omega_4 = 140 \text{ см}^{-1}$ и два, гораздо менее отчётливо выраженные, лежат у частот $\omega_1 = 43 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_2 = 67 \text{ см}^{-1}$. Общая протяжённость упругого спектра KCl около 250 см^{-1} .

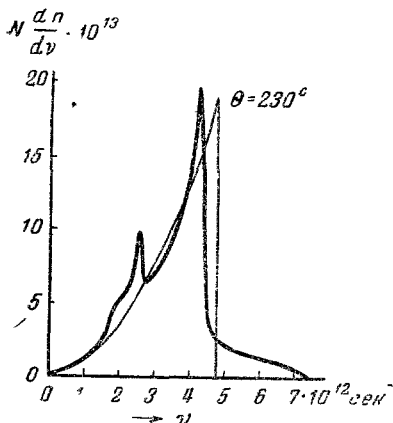


Рис. 6. Упругий спектр кристалла KCl.

На рис. 6 приведена также кривая распределения собственных частот у дебаевского континуума, для которого число колебаний в данной частотной области пропорционально квадрату частоты.

Как уже указывалось выше, спектр второго порядка воспроизводит, в виде спектра октав и комбинационных частот, весь упругий спектр кристалла. Поэтому для интерпретации спектра нужно составить комбинации из частот максимумов, отвечающих наи-

большим плотностям колебаний в упругом спектре кристалла KCl. Полученные комбинационные частоты должны соответствовать максимумам интенсивности в спектре рассеяния KCl. Такие вычисления максимумов спектра рассеяния KCl представлены в табл. III.

В первом столбце таблицы указаны возможные комбинации частот максимумов упругого спектра KCl; во втором столбце — частоты этих комбинаций, в третьем — наблюдаемые на опыте границы максимумов интенсивности спектра второго порядка. В четвертом столбце приводится измеренная ширина максимумов.

Сравнивая наблюдаемые и вычисленные значения частот, можно истолковать полосу протяжённостью в 58 см^{-1} как результат наложения разностных комбинационных частот упругого спектра. Максимум интенсивности, лежащей у частоты 280 см^{-1} , является октавой наибольшей плотности колебаний в упругом спектре кристалла. Два других максимума интенсивности в спектре рассеяния KCl с границами $100\text{—}130$ и $179\text{—}216 \text{ см}^{-1}$, повидимому, появились в спектре рассеяния вследствие наложения нескольких пар комбинационных частот упругого спектра (см. табл. III).

Определённая из упругого спектра кристалла протяжённость всего спектра рассеяния (как октава максимальной частоты в упру-

Таблица III

Комбинации	Вычисленные частоты в см^{-1}	Наблюдаемые границы максимумов в см^{-1}	Ширина максимума в см^{-1}
$\omega_3 - \omega_2$	20	От 0 до 58	58
$\omega_2 - \omega_1$	24		
$\omega_3 - \omega_1$	44		
$\omega_4 - \omega_3$	53		
$\omega_4 - \omega_2$	73		
$2\omega_1$	86	88	
$\omega_4 - \omega_1$	97		
$\omega_2 + \omega_1$	110	100—130	30
$\omega_3 + \omega_1$	130		
$2\omega_2$	134		
$\omega_3 + \omega_2$	154		
$2\omega_3$	174	179—216	37
$\omega_4 + \omega_1$	183		
$\omega_4 + \omega_2$	207		
$\omega_4 + \omega_3$	227		
$2\omega_4$	280		
		280	21

гом спектре KCl) оказалась равной 500 см^{-1} . Эта величина находится в согласии с измеренной величиной 450 см^{-1} .

Таким образом, исходя из упругого спектра кристалла, вычисленного на основе борновской теории кристаллической решётки, можно истолковать наблюдаемые спектры рассеяния второго порядка кристаллов каменной соли и сильвина.

Кроме описанных здесь спектров рассеяния второго порядка кристаллов NaCl и KCl, были также исследованы ^{6, 14} спектры рассеяния кристаллов NaBr, KBr и KI. Микрофотограммы этих спектров приведены на рис. 7, 8, 9. Не-
трудно видеть, что непрерывный характер спектра второго порядка проявляется и у этих кристаллов, однако наблюдаемые максимумы интенсивности резче, чем в спектрах NaCl и KCl.

Таблица IV

Кристаллы	Частоты в см^{-1}	Протяжённость спектра рассеяния в см^{-1}
NaBr	31, 64, 152, 181, 254	400
KBr	79, 119, 164, 217, 272	380
KI	63, 91, 105, 172, 255	300

В табл. IV приводятся частоты максимумов интенсивности в спектрах рассеяния кристаллов NaBr, KBr и KI и протяжённости всего спектра рассеяния.

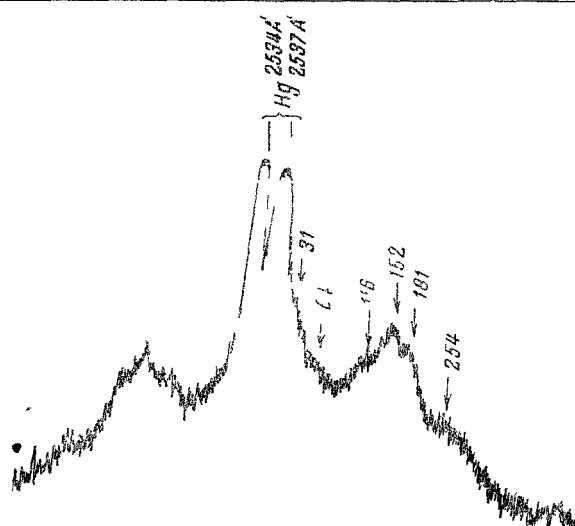


Рис. 7. Микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния второго порядка кристалла NaBr.

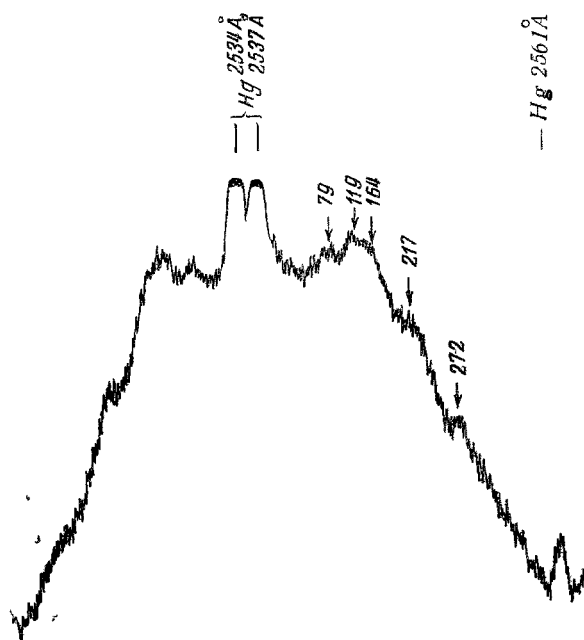


Рис. 8. Микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния второго порядка кристалла KBr.

Для кристаллов NaBr, KBr и KI в настоящее время не существует каких-либо теоретических расчётов, которые можно было бы сопоставить с полученными спектрами второго порядка. Но, принимая во внимание однотипность решётки этих кристаллов с решётками NaCl и KCl, естественно ожидать, что и упругие спектры у них будут сходными.

Действительно, это подтверждают все полученные спектры рассеяния кристаллов щёлочногалогидных солей, которые оказались спектрами одного типа: сплошными, с широкими максимумами

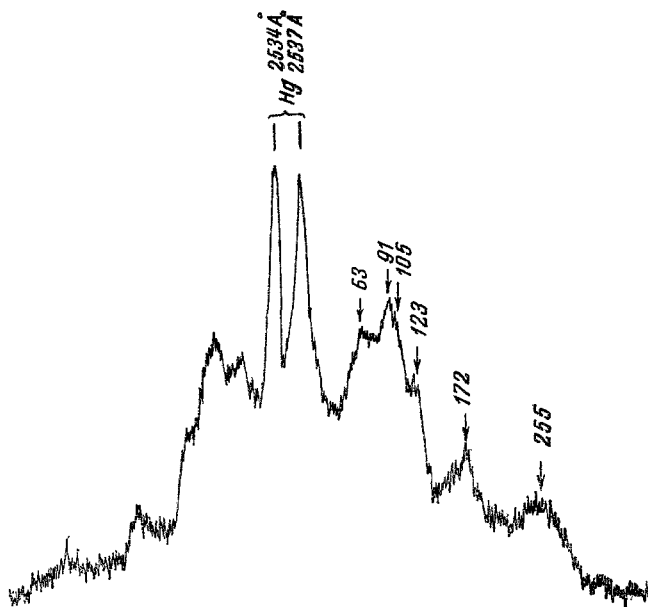


Рис. 9. Микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния второго порядка кристалла KI.

интенсивности, что указывает несомненно на квазинепрерывный характер их упругих спектров. Однако из сравнения спектров рассеяния исследованных кристаллов видно, что при сохранении общего характера спектры различаются и по своей протяжённости и по распределению интенсивности. Это показывает, что упругие спектры кристаллов щёлочногалогидных солей должны отличаться по своему виду.

Таким образом, изучение спектров рассеяния второго порядка может дать некоторые сведения о распределении собственных частот в упругом спектре кристаллов.

Представляло также интерес изучить спектры рассеяния второго порядка фтористых соединений, в частности LiF и NaF.

Однако, несмотря на неоднократные попытки и сравнительно большие экспозиции (54 часа при высокой температуре), получить спектры рассеяния кристаллов LiF и NaF нам не удалось. Это, повидимому, связано с чрезвычайно малой интенсивностью спектров второго порядка фтористых соединений.

Крайне слабое рассеяние фтористых соединений становится понятным, если обратиться к рассмотрению поляризуемости ионов, величина которой приводится в табл. V по данным Паулинга¹⁶ и Майеров¹⁸.

Таблица V

Галлоид	$\alpha \cdot 10^{24}$	Металл	$\alpha \cdot 10^{24}$
F	0,99	Li	0,025
Cl	3,05	Na	0,17
Br	4,17	K	0,8
I	6,28		

Из этой таблицы видно, что поляризуемость иона фтора в 3,1 раза меньше, чем иона хлора, в 4,2 раза меньше, чем иона брома, и в 6,3 раза меньше по сравнению с ионом иода. Далее, поляризуемость ионов галлоидов больше чем ионов металлов иногда во много раз. Так, поляризуемость иона фтора в 40 раз больше поляризуемости иона лития.

Интенсивность рассеяния второго порядка определяется квадратом второй производной поляризуемости кристалла по нормальным координатам.

Можно полагать, что большими значениями поляризуемости будут соответствовать большие значения её второй производной. Поэтому на основании табл. V, повидимому, можно считать, что наибольший вклад в интенсивности спектра рассеяния второго порядка рассмотренных кристаллов щёлочногаллоидных солей вносят отрицательные ионы кристалла.

С этой точки зрения становится понятной неудача опытов с кристаллами LiF и NaF. Эти представления подтверждаются исследованиями спектров других кристаллов: NaCl, NaBr, KCl, KBr и KI. В этих кристаллах интенсивности спектров второго порядка, если делать их оценку по времени экспозиции, располагаются в следующие ряды: $I_{KI} > I_{KBr} > I_{KCl}$ и $I_{NaBr} > I_{NaCl}$, т. е. убывают с уменьшением величины поляризуемости галлоида.

Очень малая интенсивность спектров рассеяния LiF и NaF, вытекающая из наших опытов, находится в согласии с измерениями интенсивности молекулярного рассеяния кристалла NaF, выполненными Матулевич¹⁷.

В связи с исследованиями спектров рассеяния кристаллов щёлочногалогенидных солей представляется интересным сопоставить результаты, полученные из спектров второго порядка, с данными исследования инфракрасных спектров поглощения этих кристаллов.

Как известно ^{18, 19, 20}, кристаллы щёлочногалогенидных солей имеют в далёкой инфракрасной области спектра (от 20 до 150 μ) полосы поглощения, обусловленные колебанием ионов в кристаллической решётке друг относительно друга. Частоты этих колебаний являются собственными частотами решётки, характерными для каждого ионного кристалла. Наряду с существованием у этих кристаллов основного максимума поглощения $\omega_{\text{ост}}$ (остаточные лучи) у них наблюдается ещё ряд побочных максимумов.

Несмотря на важность вопроса о существовании побочных максимумов в инфракрасных спектрах поглощения для теории кристаллической решётки, в настоящее время ещё не существует удовлетворительного объяснения их происхождения. Борн ²¹ считает их комбинационными частотами.

При сравнении спектров комбинационного рассеяния второго порядка и инфракрасных спектров поглощения кристаллов щёлочногалогенидных солей, прежде всего, существенно попытаться установить присутствие в спектре рассеяния октавы главного максимума поглощения инфракрасного спектра. С этой целью в табл. VI для всех исследованных кристаллов приводятся октавы главного максимума поглощения ($2\omega_{\text{ост}}$) и частоты максимумов интенсивности Ω , наблюдаемые в спектрах рассеяния второго порядка кристаллов, которые по величине близки к ним.

Таблица VI

Кристаллы	$2 \omega_{\text{ост}} \text{ см}^{-1}$	$\Omega \text{ в см}^{-1}$
NaCl	328	316
NaBr	268	254
KCl	282	280
KBr	226	217
KI	196	188

Принимая во внимание сравнительно невысокую точность измерений в далёкой инфракрасной области спектра, совпадение частот, приведённых в табл. VI, достаточно хорошее. Это, повидимому, даёт возможность отождествить некоторые максимумы спектра второго порядка с октавами главных максимумов инфракрасного спектра поглощения.

Побочные максимумы поглощения в инфракрасном спектре также могут найти своё отражение в рассеянии второго порядка. Исходя из предположения Борна ²¹, что они принадлежат к типу комбинационных, можно было бы искать их среди максимумов в спектре второго порядка.

В табл. VII приводится сравнение частот побочных максимумов $\omega_{пб}$ с частотами максимумов интенсивности Ω спектра рассеяния второго порядка для исследованных кристаллов щёлочногалогенидных солей. Частоты $\omega_{пб}$ и Ω выражены в $см^{-1}$.

Таблица VII

NaCl		NaBr		KCl		KBr		KI	
$\omega_{пб}$	Ω	$\omega_{пб}$	Ω	$\omega_{пб}$	Ω	$\omega_{пб}$	Ω	$\omega_{пб}$	Ω
25	полоса	149	152	167	—	286	272	96	93
196	204			213	204	119	122	100	—
247	259			235	—			110	—
294	301			244	—				
				303	—				

Как показывает табл. VII, действительно, частотам побочных максимумов можно сопоставить некоторые частоты максимумов интенсивности в спектре рассеяния второго порядка. Для KCl из пяти побочных максимумов удастся отождествить в спектре рассеяния только один. Это, возможно, связано с размытым характером спектра второго порядка KCl, в котором сплошной спектр проявляется особенно сильно.

При сопоставлении максимумов интенсивности спектра рассеяния с побочными максимумами инфракрасного спектра, ввиду неясности природы последних, можно было бы рассмотреть и другую возможность появления их в спектре второго порядка, считая, что они являются собственными частотами колебания решётки. Это допущение поставило бы под сомнение точность вычисления упругих спектров NaCl и KCl и, повидимому, мало вероятно. Во всяком случае дальнейшие исследования спектров рассеяния второго порядка и их сопоставление с инфракрасными спектрами может в значительной мере способствовать выяснению природы побочных максимумов и, таким образом, дать ценные сведения о колебании кристаллической решётки.

Кратко резюмируя вышеизложенные результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света второго порядка кристаллов щёлочногалогенидных солей, можно с несомненностью сделать заключение, что по своему характеру их спектры являются непрерывными с отдельными широкими и размытыми максимумами интенсивности. Протяжённость спектров и распределение интенсивности у всех исследованных кристаллов различные. Спектры рассеяния кристаллов могут быть объяснены теорией кристаллической решётки Борна, но из-за крайней трудности теоретических

расчётов в настоящее время ещё нет достаточно полной теории спектров второго порядка даже для таких простейших решёток, как решётки щёлочногалоидных солей.

Наряду с исследованиями спектров комбинационного рассеяния света в кристаллах щёлочногалоидных солей в литературе известны также исследования спектров рассеяния и других кристаллов. Так в последнее время Кришнаном²² изучались спектры рассеяния кристаллов кварца, барита, гипса, кальцита и алмаза. Используя в своих опытах светосильную установку при больших временах экспозиции (порядка нескольких дней), Кришнану удалось получить наиболее полные спектры рассеяния этих кристаллов. Обнаруженные им спектры рассеяния состоят из большого числа отдельных сравнительно резких линий. Некоторые малоинтенсивные линии в спектре этих кристаллов были истолкованы Кришнаном, как октавы и суммовые комбинационные частоты некоторых других линий, наблюдающихся в спектре рассеяния, и отнесены им к спектру второго порядка.

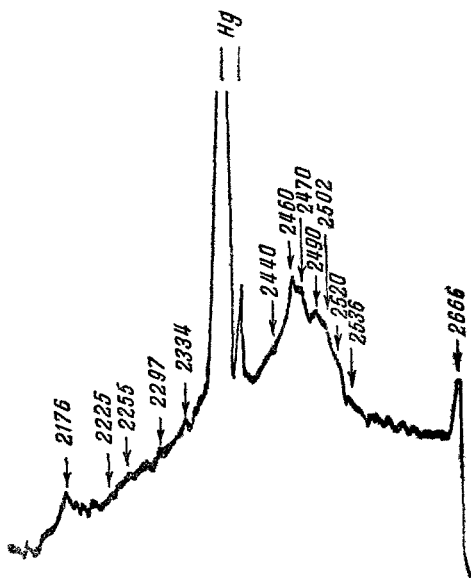


Рис. 10. Микрофотограмма спектра рассеяния второго порядка кристалла алмаза по Кришнану.

Очень подробно исследовался Кришнаном²³ спектр рассеяния алмаза. В спектре рассеяния алмаза наблюдается одна резкая линия с частотой 1332 см^{-1} и широкая полоса, лежащая в области спектра от 2176 до 2666 см^{-1} . Линия с частотой 1332 см^{-1} относится к комбинационному рассеянию первого порядка и наблюдалась ранее²⁴. Расположенная в высокочастотной части спектра полоса $2176\text{—}2666\text{ см}^{-1}$ по Кришнану состоит из 13 резких линий, которые рассматриваются им, как комбинационное рассеяние второго порядка. На рис. 10 приведена микрофотограмма этой полосы, заимствованная из работы Кришнана. Кришнан утверждает, что в своих опытах с алмазом, как и с другими кристаллами, он не наблюдал спектр рассеяния второго порядка в виде сплошного спектра.

Как указано выше, согласно нашим опытам, непрерывность спектра с отдельными максимумами интенсивности на нём является характерной особенностью для спектра второго порядка всех исследованных нами кристаллов щёлочногалогенидных солей.

Обращаясь к результатам для алмаза, мы считаем, что сплошной характер спектра рассеяния второго порядка ясно выражен

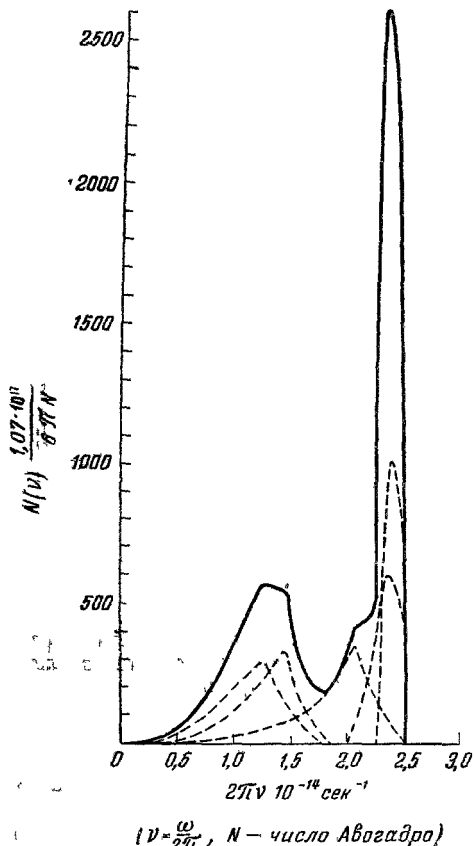


Рис. 11. Упругий спектр кристалла алмаза.

на спектрограмме Кришнана. В общих чертах этот спектр очень сходен со спектрами второго порядка кристаллов щёлочногалогенидных солей. Чтобы в этом убедиться, достаточно посмотреть на микрофотограмму спектра алмаза (рис. 10) и сравнить её со спектром, например, NaCl при комнатной температуре (рис. 13). При этом надо принять ещё во внимание, что из-за высоких упругих констант алмаза его спектр рассеяния, вызванный оптическими ветвями упругих колебаний, расположен в области больших частот и находится поэтому гораздо дальше от линии Релея, чем спектры второго порядка щёлочногалогенидных кристаллов.

Высказанные замечания о виде спектра второго порядка алмаза подтверждаются теоретическими расчетами упругого спектра алмаза и осно-

ванными на этом вычислении расчётами формы спектра рассеяния второго порядка алмаза, выполненными Н. Смит²⁵. На рис. 11 мы приводим теоретически вычисленную кривую плотности распределения собственных частот механических колебаний решётки алмаза. Сплошной линией показана результирующая плотность частот всех шести ветвей спектра механических колебаний алмаза; пунктирные линии соответствуют плотности

собственных частот, принадлежащих к отдельным ветвям спектра. Характерной особенностью этого спектра является малая протяжённость и почти одинаковая частота максимумов оптических ветвей, которые все вместе образуют очень высокий сравнительно узкий пик интенсивности упругого спектра в области частоты 1332 см^{-1} , дающей характерную для алмаза частоту интенсивной

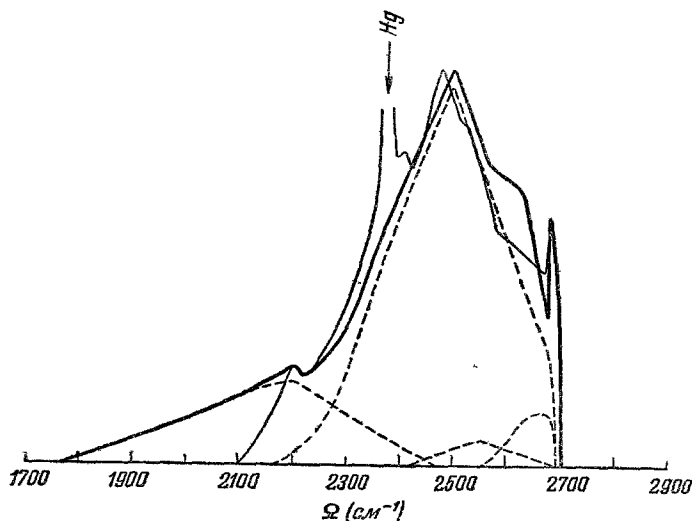


Рис. 12. Теоретическая и экспериментальная кривые распределения интенсивности в спектре рассеяния второго порядка кристалла алмаза по ²⁵.

линии в спектре рассеяния первого порядка. На основании общей теории спектра второго порядка можно ожидать воспроизведения этого пика упругого спектра в области приблизительно удвоенных частот, около частоты 2660 см^{-1} , где должны располагаться октавы и суммовые частоты оптических ветвей упругого спектра.

Этот ожидаемый теоретически пик интенсивности в спектре второго порядка алмаза хорошо виден на экспериментальной кривой Кришнана (рис. 10) у частоты 2666 см^{-1} .

Далее, вычисления распределения интенсивности в спектре второго порядка алмаза, произведённые Смит для области частот от 1800 до 2700 см^{-1} , хорошо согласуются с опытом. Действительно, на рис. 12, заимствованном из работы Смита и изображающем расчёты, распределения интенсивности в спектре второго порядка алмаза, видно, что в области от 2200 до 2700 см^{-1}

теоретическая кривая интенсивности (жирная линия) довольно хорошо совпадает с экспериментальной кривой Кришнана (тонкая линия). Пунктирными линиями на рис. 12 схематически намечен вклад отдельных пар ветвей упругого спектра алмаза в интенсивность его спектра рассеяния.

6. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Как уже указано выше, хорошо известно^{26, 27, 28}, что комбинационное рассеяние первого порядка имеет явно выраженную зависимость от температуры рассеивающего тела.

Возникает вопрос о характере температурной зависимости интенсивности рассеяния второго порядка. Каково будет поведение суммовых и разностных комбинационных частот? Будут ли соотношения между интенсивностями стоксовых и антистоксовых частот второго порядка такими же, как и для спектра первого порядка?

Уже первоначальные наши исследования с несомненностью показали, что закономерности для второго и первого порядков будут различными.

Рассеяние света второго порядка возрастает с температурой значительно быстрее, чем по линейному закону, характерному для первого порядка. Приближенная оценка возрастания интенсивности показала, что зависимость для второго порядка близка к квадратичной.

Кроме сильного общего возрастания интенсивности, в спектре второго порядка нагретых кристаллов были установлены изменения в распределении интенсивности²⁹.

На рис. 13 представлены микрофотограммы спектров рассеяния второго порядка кристалла каменной соли, нагретого до температур от 30 до 800°С. Область частот от 60 до 200 см^{-1} резко возрастает в интенсивности при возрастании температуры кристаллов.

Обратимся к истолкованию этих опытов. Рассмотрение простых схем возникновения спектра рассеяния второго порядка сразу же показывает, что поведение суммовых и разностных частот в спектре при изменении температуры должно быть различным. Энергетические переходы, имеющие место в кристаллической решетке и приводящие к образованию суммовых и разностных частот в спектре второго порядка, иллюстрируются схемами, показанными на рис. 14 и 15. При возникновении спектра рассеяния второго порядка падающее излучение частоты ω_0 (возбуждающий квант $\hbar\omega_0$) взаимодействует одновременно с двумя собственными колебаниями решетки с частотами ω_i и ω_k . Обмен энергиями между квантом света и обоими колебаниями решетки может приводить к стоксовому или антистоксовому смещению в рассеянном свете

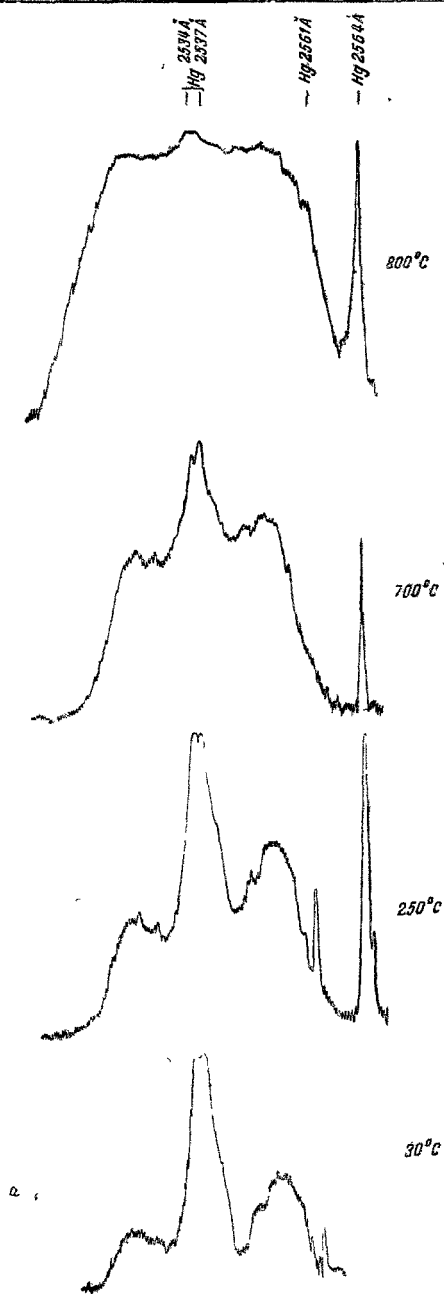
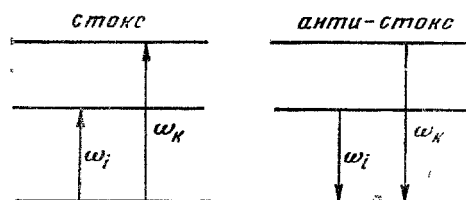


Рис. 13. микрофотограммы спектров рассеяния второго порядка нагретого кристалла NaCl.

Как известно, антистоксовые линии в спектре первого порядка значительно более чувствительны к изменениям температуры, чем стоксовые. Появление антистоксовых линий обусловлено существованием возбуждённых колебательных состояний в кристаллической решётке (или в молекуле) и поэтому их интенсивность про-

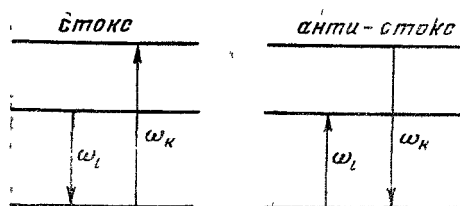
порциональна выражению $e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}$.

Для суммовых комбинационных линий спектра рассеяния второго порядка должны наблюдаться соотношения интенсивности,



$$\omega' = \omega_0 \pm (\omega_K + \omega_i)$$

Рис. 14. Схема образования суммовых комбинационных частот в спектре рассеяния второго порядка.



$$\omega' = \omega_0 \pm (\omega_K - \omega_i)$$

Рис. 15. Схема образования разностных комбинационных частот в спектре рассеяния второго порядка.

ных состояний решётки. Поэтому для разностных частот температурная зависимость стоксовых линий в спектре рассея-

ния будет определяться множителем $e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}$, который обычно характеризует температурную зависимость только антистоксовых линий. Вследствие этого интенсивность стоксовых разностных линий возрастает с температурой очень сильно.

Интенсивность антистоксовых разностных частот спектра второго порядка будет несколько сильнее зависеть от температуры, чем для линий обычного спектра рассеяния первого порядка, имеющих ту же частоту.

соотношения интенсивности, близкие к соотношениям интенсивности в спектре рассеяния первого порядка. Интенсивность стоксовых суммовых линий должна мало меняться с температурой (однако сильнее, чем для стоксовых линий той же частоты спектра рассеяния первого порядка). Антистоксовые линии суммовых частот будут сильно зависеть от температуры (хотя несколько иначе, чем в спектре рассеяния первого порядка).

Стоксовые разностные частоты по температурной зависимости резко отличаются от стоксовых суммовых частот спектра второго порядка. Как видно из рисунка 15, для разностных частот появление даже стоксовых линий связано с существованием возбуждённых состояний решётки.

Эти простые наглядные представления показывают, что распределение интенсивности в спектре должно будет меняться при повышении температуры вследствие различной температурной зависимости суммовых и разностных частот.

Изложенные качественные рассуждения справедливы, конечно, при условии, что $kT < \hbar\tilde{\omega}$, где $\tilde{\omega}$ обозначает наименьшую из частот упругого спектра, из которых составлены рассматриваемые разностные (или суммовые) частоты. В большой степени эти рассуждения применимы к кристаллам с высокочастотным упругим спектром, как, например, алмаз, оптические ветви упругого спектра которого лежат в области частот выше 1000 см^{-1} . Для таких кристаллов, даже при температурах около 1000°K , $kT < \hbar\tilde{\omega}$, и температурная зависимость спектра второго порядка будет определяться вышеизложенными соображениями.

Для кристаллов щёлочногалогенидных солей эти качественные рассуждения применимы при невысоких температурах, так как упругий спектр этих кристаллов не простирается дальше 300 см^{-1}

и выполнение неравенства $kT < \hbar\tilde{\omega}$ осуществляется при температурах не выше 400°K (т. е. 100°C).

Наши опыты с нагревом кристаллов каменной соли производились, однако, при более высоких температурах ($T > 400^\circ \text{K}$), когда вышеупомянутое неравенство не было выполнено; наоборот, было выполнено противоположное неравенство $kT > \hbar\tilde{\omega}$. Поэтому как наблюдавшееся сильное возрастание интенсивности всего спектра, так и изменения распределения интенсивности в спектре рассеяния каменной соли при высоких температурах требует для своего объяснения более глубокого теоретического исследования.

Теория позволяет однозначно определить температурную зависимость спектра комбинационного рассеяния второго порядка³⁰ в области достаточно высоких температур, при которых производились указанные выше эксперименты. Для этого мы должны сначала составить выражение для интенсивности рассеянного света. С помощью формулы (23) мы можем найти величину проекции электрического момента $\mathbf{P}$ среды на направление $\mathbf{e}$ поляризации кванта рассеянного света. Вектор $\mathbf{P}$ вызван действием электрического поля падающей световой волны $\mathbf{E}^0 = \mathbf{e}^0 E^0$. Единичный вектор $\mathbf{e}^0$ обозначает поляризацию кванта падающего света. Мы получаем для проекции $(\mathbf{P}, \mathbf{e})$ электрического момента выражение

$$(\mathbf{P}, \mathbf{e}) = \left(\sum_{x, y} \chi_2^{xy} e_x e_y^0 \right) E^0, \quad (28)$$

где χ_2^{xy} определяется формулой (23), причём мы теперь выписываем

явно тензорные значки x, y . Для нахождения интенсивности спектра при данной температуре мы должны вычислить матричный элемент от (28) и взять от него среднее по тепловому движению. Мы получим в результате, с точностью до постоянных множителей, следующее выражение для интенсивности спектра в области смещённой частоты света $\omega' = \omega_0 + \Omega$:

$$I(\omega') \sim \omega'^4 \sum_{j, j'} \left| \sum_{x, y} d_{jj'}^{xy} e_x e_y^0 \right|^2 \overline{|q(\mathbf{k}, j)|^3 |q(\mathbf{k}, j')|^2}. \quad (29)$$

причём $q(\mathbf{k}, j)$ здесь сокращённо обозначает матричный элемент нормальной координаты и чертой обозначено статистическое усреднение. Частота смещения Ω определяется формулой (25). При этом мы имеем в виду, что знак плюс перед $\omega(\mathbf{k}, j)$ в (25) соответствует испусканию решёткой кванта колебания частоты $\omega(\mathbf{k}, j)$, а знак минус соответствует поглощению кванта той же частоты. Положительные частоты Ω соответствуют, таким образом, наблюдению смещённой частоты в стоксовой, а отрицательные частоты Ω — наблюдению в антистоксовой областях спектра (частоты Ω в обоих случаях могут быть как суммовые, так и разностные). Чтобы определить в каждом случае величину матричных элементов нормальных координат $q(\mathbf{k}, j)$ в (29), мы должны использовать следующие два возможные значения квадратов модулей матричных элементов переходов:

$$|q_{n, n-1}(\mathbf{k}, j)|^2 = \frac{\hbar}{m\omega(\mathbf{k}, j)} n \quad (\text{переход с поглощением кванта колебания}), \quad (30)$$

$$|q_{n, n+1}(\mathbf{k}, j)|^2 = \frac{\hbar}{m\omega(\mathbf{k}, j)} (n+1) \quad (\text{переход с испусканием кванта колебания}), \quad (30')$$

где $n \equiv n(\mathbf{k}, j)$ — число квантов колебания, приходящихся на нормальную координату $q(\mathbf{k}, j)$ в начальном состоянии решётки, m — средняя масса атомов решётки и $\omega(\mathbf{k}, j)$ — частота, входящая в (25). Мы можем объединить оба случая (30) и (30') и связать их с выбором знаков в формуле (25) следующим образом. Запишем формулу (25) в виде

$$\Omega = (-1)^{\delta_j} \omega(\mathbf{k}, j) + (-1)^{\delta_{j'}} \omega(\mathbf{k}, j'), \quad (25')$$

где будем считать δ_j и $\delta_{j'}$ равными нулю или единице. Таким образом, если $\delta_j = 0$, то мы будем иметь перед $\omega(\mathbf{k}, j)$ знак плюс в (25) и одновременно должны использовать формулу (30'), так как квант $\hbar\omega(\mathbf{k}, j)$ испускается решёткой. Противоположный случай $\delta_j = 1$ требует использования формулы (30) для поглощения кванта решёткой. Поэтому, если состав частоты Ω задан форму-

лой (25'), то для матричного элемента $|q(\mathbf{k}, j)|^2$ в (29) мы должны брать выражение

$$|q(\mathbf{k}, j)|^2 = \frac{\hbar}{m\omega(\mathbf{k}, j)} (n(\mathbf{k}, j) + 1 - \delta_j) \quad (31)$$

и для $|q(\mathbf{k}, j')|^2$ — соответствующее выражение с заменой j на j' . При усреднении по тепловому движению мы получим, как известно,

$$\overline{n(\mathbf{k}, j)} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, j)}{kT}} - 1}. \quad (32)$$

Полная интенсивность спектра в области смещенной частоты ω' , согласно (29), (31) и (32), запишется в виде:

$$I(\omega') \sim \omega'^4 \sum_{jj'} B_{jj'} (\bar{n}_j + 1 - \delta_j) (\bar{n}_{j'} + 1 - \delta_{j'}), \quad (33)$$

где $\bar{n}_j \equiv \overline{n(\mathbf{k}, j)}$ определено формулой (32). Коэффициенты $B_{jj'}$ связаны с $d_{jj'}$ соотношением:

$$B_{jj'} = \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 \frac{1}{\omega_j \omega_{j'}} \left| \sum_{x,y} d_{jj'}^{xy} e_x e_y^0 \right|^2. \quad (34)$$

Эти коэффициенты не зависят от температуры, которая входит в (33) только через посредство $\bar{n}_j$ и $\bar{n}_{j'}$.

Формула (33) даёт полное описание температурного поведения интенсивности спектра комбинационного рассеяния второго порядка. Однако в общем виде эта формула не может быть использована, так как коэффициенты $B_{jj'}$ неизвестны и вычисление их практически невозможно. Мы покажем, что, тем не менее, формула (33) даёт асимптотический закон для температурной зависимости, справедливый в достаточно широкой области температур и не зависящий от величин коэффициентов $B_{jj'}$. Для этого мы рассмотрим сначала отношение $\frac{I_a}{I_c}$ интенсивностей антистоксовых и стоксовых компонент, соответствующих одной и той же составной частоте $|\Omega|$. Как легко показать из анализа формулы (33) (см. также (36)), это отношение одинаково для температурных множителей

$$R_{jj'} = (\bar{n}_j + 1 - \delta_j)(\bar{n}_{j'} + 1 - \delta_{j'}) \quad (35)$$

при всех членах формулы (33). Оно характеризует весь спектр, независимо от численных значений коэффициентов $B_{jj'}$. Это отношение для всего спектра оказывается равным

$$\frac{I_a}{I_c} = \left(\frac{\omega_0 + |\Omega|}{\omega_0 - |\Omega|} \right)^4 e^{-\frac{\hbar|\Omega|}{kT}}, \quad (36)$$

где $|\Omega|$ — частота смещения для линии рассеяния. Отношение (36) совпадает с хорошо известной формулой для спектра первого порядка.

Мы видим отсюда, что отношение интенсивностей антистоксовых и стоксовых компонент с одной и той же частотой смещения $|\Omega|$ для спектра второго порядка равно соответствующему отношению для спектра первого порядка. (Как показано в ³⁰, это положение можно распространить на случай спектра любого порядка.) Целесообразно, поэтому, вместо рассмотрения частных температурных множителей $R_{JJ'}$ спектра второго порядка, характерных для каждой пары ветвей спектра упругих колебаний, выделить общий для всех них температурный множитель спектра первого порядка, соответственно равный:

$$R_c^{(1)} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar \Omega}{kT}}} \quad \text{для стоксовой компоненты} \quad (37)$$

или

$$R_a^{(1)} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar |\Omega|}{kT}} - 1} \quad \text{для антистоксовой компоненты} \quad (38)$$

частоты Ω . Мы можем, затем, образовать точный температурный множитель (35) при помощи умножения $R_c^{(1)}$ или $R_a^{(1)}$ на один и тот же добавочный множитель $R_{JJ'}^*$:

$$R_{JJ'}^c = R_c^{(1)} R_{JJ'}^* \quad \text{для стоксовой компоненты} (\Omega > 0),$$

$$R_{JJ'}^a = R_a^{(1)} R_{JJ'}^* \quad \text{для антистоксовой компоненты} (\Omega < 0).$$

Преимущество такого способа записи видно из следующего. Легко показать, что

$$R_{JJ'}^* = \frac{1}{2} \frac{\text{sh} \frac{\hbar |\Omega|}{2kT}}{\text{sh} \frac{\hbar \omega_J}{2kT} \cdot \text{sh} \frac{\hbar \omega_{J'}}{2kT}}. \quad (39)$$

При высоких температурах мы можем разложить величину $R_{JJ'}^*$ по степеням $\frac{1}{T}$. Выписывая явно только первый член разложения, мы получим:

$$R_{JJ'}^* = \frac{|\Omega|}{\omega_J \omega_{J'}} \frac{kT}{\hbar} + O\left(\frac{1}{T}\right). \quad (40)$$

Таким образом, при высоких температурах добавочный температурный множитель становится пропорциональным абсолютной

температуре. Это также имеет место и для $R_c^{(1)}$ и $R_a^{(1)}$:

$$R_c^{(1)} = \frac{kT}{\hbar\Omega} + \frac{1}{2} + O\left(\frac{1}{T}\right); \quad R_a^{(1)} = \frac{kT}{\hbar|\Omega|} - \frac{1}{2} + O\left(\frac{1}{T}\right). \quad (41)$$

Однако при конечном T остаточный член формулы (40) имеет порядок величины T^{-1} и стремится к нулю при $T \rightarrow \infty$, тогда как остаток формулы (41) имеет конечное значение. Поэтому мы можем со значительно большей точностью и в большем интервале температур *) аппроксимировать $R_{JJ'}^*$ его предельной формулой (40):

$$R_{JJ'}^* \cong \frac{|\Omega|}{\omega_J \omega_{J'}} \frac{kT}{\hbar}. \quad (40a)$$

чем это мы могли бы сделать для выражений $R_c^{(1)}$ и $R_a^{(1)}$, а следовательно, и для всего интересующего нас выражения (35). Мы видим поэтому, что для кристаллов с мало протяжённым упругим спектром, как, например, NaCl, существует довольно широкий интервал температур, в котором температурная зависимость всего спектра второго порядка определяется температурными множителями:

$$\left. \begin{aligned} R_{JJ'}^c &\sim TR_c^{(1)} \text{ для стоксовой компоненты и} \\ R_{JJ'}^a &\sim TR_a^{(1)} \text{ для антистоксовой компоненты,} \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

но не зависит от детальной структуры кристалла.

При очень высоких температурах ($kT \gg \hbar|\Omega|$) оба выражения (42) становятся пропорциональными T^2 . Для каменной соли, упругий спектр которой не простирается дальше 300 см^{-1} , можно приближённо пользоваться формулой (42) уже при температурах порядка и выше 400°K .

Резюмируя, мы можем сказать, что если выполнено условие, при котором справедлива формула (42), то форма спектра второго порядка при повышении температуры должна меняться незначительно. Её температурная зависимость определяется множителями $R_c^{(1)}$ и $R_a^{(1)}$, входящими в формулу (42), т. е. температурными множителями для спектра первого порядка, которые мало зависят от частоты при достаточно высоких температурах. При очень высоких

*) Этому способствует также то обстоятельство, что в разложении $\text{sh } x = x - \frac{x^3}{6} + \dots$ входит коэффициент $\frac{1}{6}$, а также то, что в (39) в знаменателе входит $2kT$ вместо kT . Мы можем поэтому приближённо применять формулу (42), если выполнены неравенства: $kT > \hbar|\omega_{J'}|_{\text{макс}}$ и $kT > \hbar|\Omega|$. Мы могли бы также, отказавшись от разложения $\text{sh } \frac{\hbar|\Omega|}{2kT}$ и от последнего неравенства, вывести слегка изменённую формулу для более точной оценки на концах спектра, где $|\Omega| \sim 2\omega_{J, \text{макс}}$.

Интенсивность спектра здесь, как показывают приведённые в таблицах VIII и IX измерения, возрастает пропорционально T^2 , и форма этой части кривой интенсивности остаётся при повышении температуры себе подобной, что видно для NaCl из рис. 13. С меньшей достоверностью это наблюдается также и для малых частот спектра в области от релеевской линии до 60 см^{-1} .

Что касается результатов для KBr и NaBr (таблицы X и XI), то для них наблюдается систематическое уменьшение отношения $\frac{I_{T_2}}{I_{T_1}}$ при увеличении частоты. Это объясняется тем, что температуры, при которых производились измерения, здесь были ниже, чем для случая NaCl и KCl. При таких температурах закон T^2 ещё не выполняется, так как температурный множитель первого порядка $R_c^{(1)}$ ещё не достиг асимптотического значения $\frac{kT}{\hbar\Omega}$.

Для вычисления здесь следует применить формулу (42), где следует брать точное значение для $R_c^{(1)}$ по формуле (10). Эти вычисления приведены в третьем столбце табл. X и XI.

Аномальное поведение кривой интенсивности спектра рассеяния второго порядка наблюдается у NaCl в области $60\text{--}200 \text{ см}^{-1}$, где интенсивность спектра возрастает быстрее, чем по закону T^2 , и форма кривой сильно меняется при нагревании кристалла до 700°C (см. табл. VIII и рис. 13). Возрастание интенсивности здесь не укладывается в рамки теоретической зависимости спектра второго порядка от температуры.

Общая форма спектра при частотах, превышающих 200 см^{-1} , меняется настолько незначительно, что мы можем считать аномалию локализованной в области до 200 см^{-1} . Отсюда, повидимому, можно заключить, что на спектр второго порядка при нагревании кристалла налагается другое явление, которое зависит от температуры сильнее, чем явление рассеяния второго порядка, что и приводит к отступлению от закона T^2 в области частот от 60 до 200 см^{-1} для NaCl.

В настоящее время пока ещё трудно сделать какие-либо определённые заключения о природе этого явления.

Мы считаем возможным следующий механизм наблюденной нами аномалии. Как известно, в спектре рассеяния щелочногалоидных кристаллов должен отсутствовать спектр рассеяния первого порядка. Однако соображение о неактивности спектра рассеяния первого порядка, как следствии структуры, справедливо только для идеальной кристаллической решетки. Но в действительности мы всегда имеем дело с реальной решёткой, которая имеет разные, беспорядочно расположенные дефекты структуры, нарушающие правильное строение идеальной решётки. В данном случае для нас существенны те из дефектов кристаллической решетки, которые сильно зависят от температуры. Эти дефекты вносят

свою долю в поляризуемость и делают возможным появление спектра рассеяния первого порядка. Действительно, вследствие беспорядочного расположения этих дефектов снимаются правила запрета, так как в местах таких дефектов решётка должна сильно отличаться от идеальной. Симметрия ячеек решётки будет нарушена, что отразится на локальной поляризуемости. При усреднении по всему кристаллу эти локальные изменения поляризуемости могут не привести, в отличие от идеальной решётки, к исчезновению спектра рассеяния первого порядка.

Таким образом, мы склонны истолковать наблюдаемое сильное возрастание интенсивности в области малых частот в спектре рассеяния второго порядка рассеянием первого порядка, вызванным дефектными местами в решётке каменной соли. Действительно, спектр рассеяния первого порядка должен быть расположен (если бы он наблюдался) как раз в той области спектра, в которой наблюдается аномальное возрастание интенсивности при нагревании кристалла. Интенсивность спектра рассеяния первого порядка должна тогда определяться числом дефектов кристаллической решётки и, следовательно, должна сильно возрастать с температурой параллельно с возрастанием числа дефектов*).

Очевидно, вид спектра рассеяния первого порядка в этом случае должен сильно отличаться от обычных спектров рассеяния первого порядка кристаллов, в которых наблюдаются только предельные частоты упругого спектра кристалла. Спектр рассеяния от дефектов кристаллической решётки должен иметь характер сплошного спектра, так как он должен воспроизводить в значительной степени весь упругий спектр кристалла. Форма этого спектра, может, однако, несколько отличаться от формы упругого спектра бездефектной решётки.

Мы замечаем, в частности, что протяжённость спектра с аномальной температурой зависимостью несколько меньше, чем протяжённость упругого спектра кристалла. Так например, для NaCl область аномального спектра простирается приблизительно от 60 до 200 см^{-1} , в то время как упругий спектр NaCl простирается от 0 до 300 см^{-1} . Аналогичное наблюдение можно сделать и для других кристаллов. Сравнение с данными Келлермана для NaCl показывает, что в областях спектра упругих колебаний, не представленных в области аномалии в спектре рассеяния, расположены частоты длинноволновых колебаний акустических ветвей и продольной оптической ветви. Это обстоятельство, как нам кажется, нуждается в теоретической интерпретации. Возможно, что здесь могут проявляться те же свойства отражательной

*) Появление дефектов в решётке, вызывающих спектр рассеяния первого порядка, может быть обусловлено не только температурой, но и самим освещением или комбинированным действием обеих этих причин.

симметрии кристаллов щёлочногоалонидных соединений, благодаря которым длинноволновый спектр предельных частот, обычно наблюдающийся в комбинационном рассеянии первого порядка в кристаллах, в данном случае оказывается запрещённым. Весьма интересные дополнительные сведения об этом явлении могло бы дать наблюдение поляризации.

7. ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЕКТРА РАССЕЯНИЯ ВТОРОГО ПОРЯДКА КРИСТАЛЛА КАМЕННОЙ СОЛИ

Изучение состояния поляризации для спектров второго порядка представляет значительный интерес, особенно в связи с обнаруженным при высоких температурах аномальным возрастанием интенсивности в спектре рассеяния каменной соли в области частот от 60 до 200 см^{-1} .

Если здесь имеет место рассеяние первого порядка, то поляризация в этой области частот должна отличаться от поляризации в остальной части спектра рассеяния, вследствие различий в поляризации рассеяния первого и второго порядка.

При исследовании состояния поляризации спектра рассеяния второго порядка кристалла каменной соли мы пользовались установкой, которая описана выше, с тем изменением, что, рассеянный свет собирался с помощью флюоритовой линзы и пропускался через кристалл исландского шпата, установленный перед щелью спектрографа. Такое расположение поляризатора давало возможность одновременно освещать щель спектрографа двумя резко разделенными пучками рассеянного света, поляризованными в двух взаимно-перпендикулярных направлениях.

Вследствие очень слабой интенсивности рассеяния второго порядка, не представлялось возможным пользоваться освещением узкоугольным пучком, направленным на рассеивающий объект под определенным углом, как это всегда делается в поляризационных исследованиях. Такая установка, по необходимости малосветосильная, увеличила бы трудности опыта и сильно удлинила бы экспозиции при съемке спектра. Поэтому на настоящей стадии опытов для освещения объекта использовались широкоугольные пучки света, падающие под разными углами, как это имеет место в установке, обычно употребляемой для изучения спектра второго порядка в неполяризованном свете.

При этих условиях опыта полученные результаты³¹ могут быть рассматриваемы только как предварительные, дающие приблизительное представление о состоянии поляризации спектра рассеяния второго порядка нагретого кристалла каменной соли.

На рис. 16 представлены микрофотограммы спектров рассеяния второго порядка кристалла каменной соли, нагретой до 500° , относящиеся к двум различным компонентам поляризован-

ного рассеянного света. Из рассмотрения этих микрофотограмм следует, что спектр рассеяния второго порядка кристалла каменной соли поляризован. Спектр компоненты с электрическим вектором, направленным перпендикулярно к оси рассеиваемого пучка света, более интенсивен, чем спектр компоненты с электрическим вектором, направленным параллельно оси рассеиваемого пучка. Распределение интенсивности в спектрах обеих компонент различное, что, несомненно, указывает на различное состояние поляризации различных участков спектра рассеяния второго порядка кристалла каменной соли. По своему характеру спектр перпендикулярной компоненты мало отличается от спектра, получающегося с неполяризованным светом

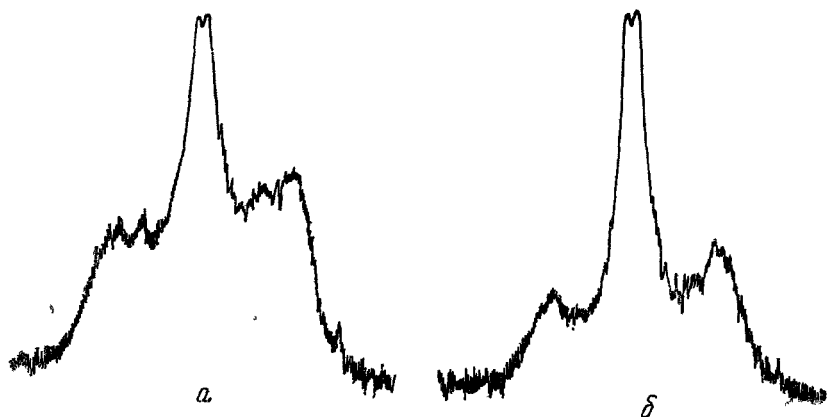


Рис. 16. Микрофотограммы спектров поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях компонент света, рассеянного кристаллом NaCl. *a*—электрический вектор перпендикулярен к оси пучка рассеиваемого света; *б*—электрический вектор параллелен оси пучка.

при высокой температуре. Спектр параллельной компоненты, наоборот, сходен со спектром, получающимся в опытах с неполяризованным светом при низких температурах.

Полученные результаты поляризационных исследований спектра рассеяния каменной соли при высоких температурах свидетельствуют, что наиболее поляризованной частью спектра является область малых частот от 60 до 200 см^{-1} , на аномальное температурное поведение которой указывалось выше.

Таким образом, оказывается, что область спектра рассеяния кристалла каменной соли, аномально возрастающая с температурой (сильнее, чем по закону T^2), отличается и по состоянию поляризации от остальной части спектра, а именно, степень поляризации в этой области выше, чем в остальной части спектра. Это наблюдение также говорит в пользу предположения, что в области спектра рассеяния кристалла каменной соли от 60 до 200 см^{-1} накладывается рассеяние света, отличное от рассеяния второго порядка.

В последнее время было опубликовано ещё одно исследование¹² состояния поляризации спектров рассеяния второго порядка кристаллов щёлочногалогидных солей, которое не внесло ничего существенно нового в состояние вопроса, распространив лишь поляризационные исследования на кристаллы KCl и KBr .

8. ОБЕРТОНЫ В КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ ЖИДКОСТЕЙ

Выше мы рассмотрели комбинационное рассеяние второго порядка в кристаллах. Исследование температурной зависимости в кристаллах щёлочногалогидных солей и обнаруженный закон температурной зависимости интенсивности спектра — пропорциональность квадрату абсолютной температуры (закон T^2) — с несомненностью доказали, что наблюдающийся в этих кристаллах спектр вызван комбинационным рассеянием второго порядка.

Наблюдается ли рассеяние второго порядка в жидкостях?

В некоторых случаях в спектрах комбинационного рассеяния жидкостей при больших экспозициях наблюдались слабые линии, частоты которых можно было интерпретировать как суммовые и разностные частоты других наблюдающихся в спектре более интенсивных линий. Так, Орнштейн и Вент³² наблюдали в жидком CCl_4 интенсивный обертон с частотой 1550 см^{-1} , который интерпретируется как обертон дублета с частотами $760\text{—}775\text{ см}^{-1}$.

Анантакришнан³³ расширил эти опыты и кроме CCl_4 исследовал ещё $SiCl_4$. Им были обнаружены две новые линии в жидком CCl_4 , с частотами 434 см^{-1} и 145 см^{-1} . Первая линия интерпретируется как обертон основной частоты 217 см^{-1} . Вторая линия приписывается разностной комбинации основных линий 459 см^{-1} и 314 см^{-1} . В жидком $SiCl_4$ Анантакришнан наблюдал частоту 440 см^{-1} , которая была истолкована им как обертон линии 221 см^{-1} .

Более детальные исследования спектров рассеяния в жидких CCl_4 и $SnBr_4$ были выполнены Ландсбергом и Малышевым³⁴. Они наблюдали в этих веществах ряд новых обертонов и составных частот.

Наиболее полное к настоящему времени исследование с жидкостями в этом направлении было выполнено Вельшем, Кроуфордом и Скоттом³⁵. В ниже приведённых таблицах (см. табл. XII, XIII и XIV) даётся сводка наблюдаемых этими авторами частот спектров жидких CCl_4 , $SnCl_4$ и $SnBr_4$ и интерпретация этих частот.

Как показывают все эти немногочисленные исследования, интенсивность наблюдаемых обертонов и составных частот очень мала. Ландсберг и Малышев оценивают интенсивность таких линий величинами порядка нескольких тысячных долей ($3 \cdot 10^{-3}$) от интенсивности линий первого порядка.

Таблица XII

SnBr₄

	Частота (см ⁻¹)		Пик интенсив- ности
	измеренная	вычислен- ная	
$\nu_3 - \nu_2$	—	20	—
$\nu_4 - \nu_1$	—	59	—
ν_3	68	—	370
ν_3	88	—	560
$\nu_1 - \nu_3$	134	133	—
$2\nu_2$	—	136	3,5
$\nu_1 - \nu_3$	151	153	—
$\nu_2 + \nu_3$	—	—	1,5
$2\nu_3$	176	156	—
$\nu_4 - \nu_3$	193	176	0,7
$\nu_4 - \nu_2$	—	192	6,5
ν_1	221	213	—
ν_4	280	—	1000
$\nu_1 + \nu_2$	—	—	180
$\nu_1 + \nu_3$	303	289	—
$\nu_2 + \nu_4$	—	309	—
$\nu_3 + \nu_4$	367	348	—
$2\nu_1$	442	368	1,5
$\nu_1 + \nu_4$	502	442	2,5
$2\nu_4$	565	501	0,9
		560	0,1

Таблица XIII

SnCl₄

	Частота (см ⁻¹)		Пик интенсив- ности
	измеренная	вычислен- ная	
$\nu_3 - \nu_2$	—	25	—
$\nu_4 - \nu_1$	—	35	—
ν_2	106	—	475
ν_3	131	—	520
$2\nu_2$	213	212	—
$\nu_1 - \nu_3$	241	237	—
$\nu_3 + \nu_3$	—	237	—
$2\nu_3$	—	262	—
$\nu_1 - \nu_2$	—	262	—
$\nu_4 - \nu_3$	—	272	—
$\nu_4 - \nu_2$	—	297	—
ν_1	368	—	1000
ν_4	403	—	265
$\nu_1 + \nu_2$	475	473	0,9
$\nu_1 + \nu_3$	—	499	—
$\nu_2 + \nu_4$	502	—	0,4
$\nu_3 + \nu_4$	—	509	—
$\nu_3 + \nu_4$	534	534	0,8
$2\nu_1$	737	736	0,6
$\nu_1 + \nu_4$	773	771	0,5
$2\nu_4$	814 ³	806	0,05?

Таблица XIV

 CCl_4

	Частота (см^{-1})		Пик интенсив- ности
	измеренная	вычислен- ная	
$\nu_3 - \nu_2$	94	96	—
$\nu_1 - \nu_3$	143	145	—
ν_2	218	—	890
$\nu_1 - \nu_2$	—	241	—
ν_3	314	—	915
$2\nu_3$	—	436	—
ν_1	459	—	1000
$\nu_2 + \nu_3$	535	532	0,7
$\nu_4' - \nu_2$	—	544	—
$\nu_4'' - \nu_2^{\text{с}}$	580	572	—
$2\nu_3$	630	628	0,7
$\nu_1 + \nu_2$	673	677	0,4
ν_4'	762	—	210
ν_4''	790	—	210
$2\nu_1$	915	918	0,1
$\nu_2 + \nu_4'$	989	980	0,1
$\nu_2 + \nu_4''$	—	1008	—
$\nu_3 + \nu_4'$	1072	1076	0,5
$\nu_3 + \nu_4''$	1110	1104	0,6
$\nu_1 + \nu_4'$	1221	1221	0,3
$\nu_1 + \nu_4''$	1250	1249	0,3
$\left. \begin{array}{l} \\ \\ 2\nu_4 \end{array} \right\}$		1524	—
	1540	1552	17
		1580	—
$\nu_2 + 2\nu_4$	1749	1758	0,03
$\nu_3 + 2\nu_4$	1860	1854	0,03
$\nu_1 + 2\nu_4$	1995	1999	0,04

В работе Вельша, Кроуфорда и Скотта в общем подтверждается эта оценка. В этой работе также производится весьма интересная теоретическая оценка влияния механической ангармоничности на интенсивность обертонов. По их расчётам интенсивность первого обертона составляет около 1:2000 от интенсивности основного тона. Указанные авторы в своих расчётах базируются на работах М. В. Волькенштейна⁸⁶ и широко используют его теорию интенсивностей линий комбинационного рассеяния, основанную на предположении об аддитивности поляризуемости химических связей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ландсберг и Л. Мандельштам, *Naturwiss.*, **13**, 557 (1928).
2. F. Rasetti, *Phys. Rev.*, **34**, 367 (1929).
3. F. Rasetti, *Nature*, **127**, 626 (1931).
4. E. Fermi und F. Rasetti, *Zeits. f. Physik*, **71**, 689 (1931).
5. R. S. Krishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci., A*, **18**, 298 (1943); *Proc. Roy. Soc., A*, **187**, 188 (1946); *Nature*, **159**, 266 (1947); *Proc. Ind. Acad. Sci., A*, **26**, 419 (1947); *Nature*, **157**, 623 (1946).
6. Е. Гросс и А. Стеханов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **11**, 364 (1947).
7. H. L. Welsh, M. F. Crawford and W. J. Stapp, *Nature*, **164**, 737 (1949).
8. Е. Гросс, *ДАН*, **54**, 787 (1946).
9. E. W. Kellermann, *Phys. Trans. Roy. Soc.*, **238**, 513 (1940); *Proc. Roy. Soc., A*, **178**, 17 (1941).
10. M. Born and M. Bradburn, *Nature*, **156**, 567 (1945); M. Born and M. Bradburn, *Proc. Roy. Soc., A*, **188**, 161 (1947).
11. А. Стеханов, *ЖЭТФ*, **20**, 330 (1950).
12. C. Menzies and J. Skinner, *J. phys. et radium*, **9**, 93 (1948); *Proc. Phys. Soc.*, **60**, 498 (1948).
13. M. Jona, *Phys. Rev.*, **60**, 824 (1941).
14. А. Стеханов и М. Петрова, *ЖЭТФ*, **19**, 1108 (1949).
15. L. Pauling, *Proc. Roy. Soc., A*, **114**, 181 (1927).
16. J. E. Mayer und M. Göppert-Mayer, *Phys. Rev.*, **43**, 605 (1933).
17. Г. Мотулевич, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **11**, 390 (1947).
18. M. Czerny, *Zeits. f. Physik*, **65**, 600 (1930).
19. R. B. Barnes, *Zeits. f. Physik*, **72**, 447 (1931); *Zeits. f. Physik*, **75**, 723 (1932).
20. A. Mentzel, *Zeits. f. Physik*, **88**, 178 (1934).
21. M. Born und M. Blackman, *Zeits. f. Physik*, **82**, 551 (1933).
22. R. S. Krishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci., A*, **22**, 274 (1945); **22**, 329 (1945); *Nature*, **155**, 452 (1945); *Proc. Ind. Acad. Sci., A*, **24**, 25, 40 (1946); **23**, 288 (1946).
23. R. S. Krishnan, *Nature*, **155**, 171 (1945); **160**, 230 (1947); *Proc. Ind. Acad. Sci., A*, **24**, 25, 45 (1946); *Proc. Ind. Acad. Sci., A*, **26**, 399 (1947).
24. Robertson and Fox, *Nature*, **125**, 704 (1930); Robertson, Fox and Martin, *Phil. Trans. Roy. Soc., A*, **232**, 463 (1934).
25. H. M. J. Smith, *Phil. Trans. Roy. Soc., A*, **241**, 105 (1948).
26. Г. Ландсберг и Л. Мандельштам, *Zeits. f. Physik*, **50**, 769 (1928).
27. Л. Мандельштам, Г. Ландсберг и М. Леонтович, *Zeits. f. Physik*, **60**, 334 (1930).

28. И. Тамм, *Zeits. f. Physik*, **60**, 345 (1930).
 29. Е. Гросс и А. Стеханов, *ЖЭТФ*, **17**, 947 (1947).
 30. Е. Гросс, П. Павинский и А. Стеханов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **12**, 711 (1948).
 31. Е. Гросс, П. Павинский и А. Стеханов, *ДАН*, **68**, 27 (1949).
 32. L. S. Ornstein and J. J. Went, *Proc. Amst. Acad. Sci.*, **35**, 1204 (1932); A. Carrelli and J. J. Went, *Zeits. f. Physik*, **76**, 236 (1932).
 33. R. Anantakrishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **2**, 425 (1935).
 34. Г. Ландсберг и В. Малышев, *ДАН*, **3**, 365 (1936).
 35. H. L. Welsh, M. F. Crawford and G. D. Scott. *J. Chem. Phys.* **16**, 97 (1948).
 36. М. Волькенштейн, *J. Phys. USSR* **5**, 185 (1941); М. Волькенштейн, М. Ельяшевич и Б. Степанов, *Колебание молекул*, т. I и II, Гостехиздат, 1949.
-