

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. Е. Мовсесян

Действие внешнего электрического поля на спектры комбинационного рассеяния дипольных молекул

Действие внешнего электрического поля на спектры комбинационного рассеяния исследовано экспериментально рядом авторов [1-5]. Полученные результаты очень противоречивы. Вопрос действия внешнего электрического поля очень интересный, так как изменения в спектре комбинационного рассеяния дадут возможность более глубоко исследовать строение самой молекулы и излучение света молекулой.

Цель настоящей работы — рассчитать теоретически изменения распределения (индикатрисы) интенсивностей линий в спектре комбинационного рассеяния из-за ориентирующего действия внешнего электрического поля.

Для расчета выбран способ нахождения интенсивностей линий комбинационного рассеяния, примененный в работах [6, 7]. Пусть направление наблюдения в пространственно неподвижной системе координат  $x, y, z$  совпадает с  $x$ , а направление возбуждающего света лежит в плоскости  $x, y$  и составляет угол  $\varphi$  с направлением  $x$ . В молекулярно неподвижной системе координат  $\zeta, \eta, \xi$  индуцированный дипольный момент, под действием электрического поля световой волны, равен

$$P_{\zeta} = \alpha_{\zeta} E_{\zeta}, \quad P_{\eta} = \alpha_{\eta} E_{\eta}, \quad P_{\xi} = \alpha_{\xi} E_{\xi},$$

где  $\alpha_{\zeta}, \alpha_{\eta}, \alpha_{\xi}$  — поляризуемости молекул по главным направлениям,  $E_{\zeta}, E_{\eta}, E_{\xi}$  — составляющие светового электрического вектора.

$$E_{\zeta} = E_x \cos(\zeta x) + E_y \cos(\zeta y) + E_z \cos(\zeta z),$$

$$E_{\eta} = E_x \cos(\eta x) + E_y \cos(\eta y) + E_z \cos(\eta z),$$

$$E_{\xi} = E_x \cos(\xi x) + E_y \cos(\xi y) + E_z \cos(\xi z).$$

Излучение по направлению  $x$  связано с составляющими дипольного момента  $P_y$  и  $P_z$ :

$$P_y = P_{\zeta} \cos(y\zeta) + P_{\eta} \cos(y\eta) + P_{\xi} \cos(y\xi),$$

$$P_z = P_{\zeta} \cos(z\zeta) + P_{\eta} \cos(z\eta) + P_{\xi} \cos(z\xi).$$

Интенсивность рассеянного света от одной молекулы пропорциональна квадрату амплитуды дипольного момента, для нахождения которой необходимо усреднить  $P_y^2$  и  $P_z^2$  по всем возможным направлениям  $E$ ,

а для нахождения полной интенсивности надо усреднить по всем ориентациям молекулярно неподвижной системы координат, относительно пространственно неподвижной системы координат.

Первое усреднение даст те же результаты, что и в работе [7]. При усреднении по всем ориентациям надо, в нашем случае, учесть ориентирующее действие внешнего электрического поля. Для этого при усреднении  $P_y^2$ ,  $P_z^2$  необходимо ввести весовую функцию

$$\Phi = C e^{-\frac{W}{kT}},$$

где  $W = PF \cos \theta$  — потенциальная энергия взаимодействия внешнего электрического поля  $F$  и дипольного момента  $P$  молекулы,  $\theta$  — угол между  $F$  и  $P$ .  $C$  — постоянная, которая определяется из условий нормировки

$$\int C e^{-\frac{W}{kT}} d\Omega = 1.$$

Пусть внешнее электрическое поле направлено по  $z$   $F = F_z$ . Если разложим функцию  $\Phi$  в ряд и ограничимся членами, пропорциональными второй степени относительно внешнего электрического поля [8], получим

$$\begin{aligned} \Phi = \frac{1}{8\pi^2} \left\{ 1 + \frac{F}{kT} \sum_{\sigma} P_{\sigma}^{(0)} \cos(\sigma z) + \right. \\ \left. + \frac{F^2}{2kT} \left[ \sum_{\sigma, \tau} \left( \alpha_{\sigma\tau}^{(0)} + \frac{1}{kT} P_{\sigma}^{(0)} P_{\tau}^{(0)} \right) \cos(\sigma z) \cos(\tau z) - \frac{1}{3} \sum_{\sigma} \left( \alpha_{\sigma\sigma}^{(0)} + \frac{1}{kT} P_{\sigma}^{(0)2} \right) \right] \right\} \\ \sigma, \tau = \zeta, \eta, \xi. \end{aligned}$$

Предположим, что постоянный дипольный момент направлен по  $z$ :  $P^{(0)} = P_{\xi}^{(0)}$  и  $\alpha_{\sigma\tau}^{(0)} = \alpha_{\sigma\tau}^{(0)} \delta_{\sigma\tau}$ . Для дипольных молекул  $\alpha_{\sigma\sigma}^{(0)} \ll \frac{1}{kT} P_{\xi}^{(0)2}$ , так что

$$\Phi = \frac{1}{8\pi^2} \left\{ 1 + \frac{F}{kT} P_{\xi}^{(0)} \cos(\xi z) + \frac{F^2}{2k^2 T^2} P_{\xi}^{(0)2} \left[ \cos^2(\xi z) - \frac{1}{3} \right] \right\}.$$

При усреднении первый член этой весовой функции  $\Phi$  дает интенсивность без внешнего электрического поля. Второй член (пропорциональный  $F$ ) отпадает, так как все интегралы равняются нулю. Третий член, пропорциональный  $F^2$ , отличен от нуля и показывает изменение интенсивности света из-за внешнего поля, в нашем приближении.

Для получения интенсивности комбинационного рассеяния необходимо заменить тензор  $\alpha$  тензором производной поляризуемости по нормальной координате

$$\frac{d\alpha}{dQ_i} (Q_i)_{v_i \pm 1, v_i},$$

где  $(Q_i)_{v_i \pm 1, v_i}$  — матричные элементы соответствующей нормальной

координаты  $Q_i$  между конечным и начальным колебательными состояниями с квантовыми числами  $\nu_i \pm 1$ ,  $\nu_i$ .

Рассмотрим два случая:

1. Падающий свет естественный.

В этом случае усреднения дают для изменения компонентов интенсивностей  $J_y$ ,  $J_z$ , для которых  $E$  направлено соответственно по  $y$  и по  $z$ , следующие результаты:

$$\Delta J_y \sim J_0 K \{ [(a_z^2 - a_z^2) + (a_y^2 - a_z^2) + 2(a_z a_z - a_z a_y) + 2(a_y a_z - a_z a_y) + 4(a_z^2 - a_z^2) + 4(a_y^2 - a_z^2) + 6(a_z a_y - a_z a_z) + 6(a_z a_y - a_y a_z)] \cos^2 \varphi \},$$

$$\Delta J_z \sim J_0 K \{ [13(a_z^2 - a_z^2) + 13(a_z^2 - a_y^2) + 2(a_z a_z - a_z a_y) + (a_y a_z - a_z a_y)] \},$$

где  $K = \frac{1}{5 \cdot 7 \cdot 9} \frac{\rho^{(0)2} f^2}{2k^2 T^2}$ ,  $J_0$  — интенсивность возбуждающего света.

Изменение полной интенсивности будет

$$\Delta J = \Delta J_y + \Delta J_z \sim J_0 K \{ [12(a_z^2 - a_z^2) + 12(a_z^2 - a_y^2) + 4(a_z a_z - a_z a_y) + 4(a_y a_z - a_z a_y)] + [4(a_z^2 - a_z^2) + 4(a_y^2 - a_z^2) + 6(a_z a_y - a_z a_z) + 6(a_z a_y - a_y a_z)] \cos^2 \varphi \}.$$

Если  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ , что соответствует обычным установкам для комбинационного рассеяния, то

$$\Delta J_y \sim J_0 K \{ [(a_z^2 - a_z^2) + (a_y^2 - a_z^2) + 2(a_z a_z - a_z a_y) + 2(a_y a_z - a_z a_y)] \},$$

$$\Delta J_z \sim J_0 K \{ [13(a_z^2 - a_z^2) + 13(a_z^2 - a_y^2) + 2(a_z a_z - a_z a_y) + 2(a_y a_z - a_z a_y)] \}.$$

Этот результат для  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  совпадает с выражениями, полученными в работе [9].

Если еще предположим, что  $a_z \gg a_z$ ,  $a_y$ , то получим

$$\Delta J_y \sim J_0 K (-2a_z^2),$$

$$\Delta J_z \sim J_0 K (26 a_z^2).$$

2. Падающий свет плоскополяризованный.

Предположим, что направление  $E$  составляет угол  $\theta$  с осью  $z$ . Для изменений компонентов интенсивностей из-за внешнего электрического поля получим

$$\Delta J_y \sim J_0 K \{ [2(a_z^2 - a_z^2) + 2(a_y^2 - a_z^2) + 2(a_z a_z - a_z a_y) + 2(a_y a_z - a_z a_y)] \sin^2 \theta + [4(a_z^2 - a_z^2) + 4(a_y^2 - a_z^2) + 6(a_z a_y - a_z a_z) + 6(a_z a_y - a_y a_z)] \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + [(a_z^2 - a_z^2) + (a_z^2 - a_y^2) + 2(a_z a_y - a_z a_z) + 2(a_z a_y - a_y a_z)] \cos^2 \theta \},$$

$$\Delta J_z \sim J_0 K \{[(\alpha_z^2 - \alpha_x^2) + (\alpha_z^2 - \alpha_y^2) + 2(\alpha_z \alpha_x - \alpha_z \alpha_y) + 2(\alpha_x \alpha_y - \alpha_x \alpha_z)] + \\ + [11(\alpha_z^2 - \alpha_x^2) + 11(\alpha_z^2 - \alpha_y^2) + 6(\alpha_z \alpha_x - \alpha_x \alpha_y) + 6(\alpha_x \alpha_z - \alpha_x \alpha_y)] \cos^2 \theta\},$$

где  $K = \frac{1}{5 \cdot 7 \cdot 9} \frac{F^2 p^2}{2k^2 T^2}$ .

Рассмотрим некоторые частные случаи:

а) пусть

$$\varphi = \frac{\pi}{2}, \quad \theta = 0, \quad \alpha_z \gg \alpha_x, \quad \alpha_y,$$

тогда

$$\Delta J_y \sim J_0 K (2\alpha_z^2),$$

$$\Delta J_z \sim J_0 K (24\alpha_z^2);$$

б)

$$\varphi = \frac{\pi}{2}, \quad \theta = \frac{\pi}{2}, \quad \alpha_z \gg \alpha_x, \quad \alpha_y,$$

$$\Delta J_y \sim J_0 K (-4\alpha_z^2),$$

$$\Delta J_z \sim J_0 K (2\alpha_z^2).$$

Интересно, что в случае а) из-за внешнего поля усиливаются оба компонента ( $J_y$  и  $J_z$ ). Формулы а) и б) совместно дают вышеполученные формулы для естественного возбуждающего света.

Ереванский государственный  
университет

Поступила 27 IX 1963

Մ. Ե. Մովսեսյան

ԱՐՏԱՔԻՆ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԴԱՇՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԴԻՊՈԼԱՅԻՆ ՍՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԿՈՄՔԻՆԱՑԻՈՆ ՑՐՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում տեսականորեն հաշվված է դիպոլային մոլեկուլների կոմբինացիոն ցրման սպեկտրայ գծերի բնաենարվությունների փոփոխությունը, կրկա արտաքին էլեկտրական դաշտ: Ստացված բանաձևերը տալիս են բնաենարվության փոփոխությունը՝ կախված զրգոսղ լույսի անկման և ցրվող լույսի դիման փոխադարձ ուղղություններից: Քննարկված է նրկու դեպք՝ ա) կրկ ցրվող լույսը բնական է և բ) կրկ զրգոսղ լույսը հարթ բնաացված է:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sirkar S. C. The Effect of Electric Field on the Polarisation of Raman Lines. Ind. Journ. Phys., 8, 377, 1933.
2. Langenberg V. R. Die elektrische Beeinflussung der Polarisation der Raman Linien. Ann. der Physik, 5, 132, 1937.

3. *Douglas A. E.* The Influence of an Electric Field on the Depolarisation Factors of Raman Lines, *J. Chem. Phys.*, **16**, 849, 1948.
4. *Singh I.* On the Effect of Strong Electrostatic Field on Scattering. *Proc. Phys. Soc.*, **66**, 309 sec A, 1953.
5. *Gheorghita-Oancea C.* L'influence d'un champ électrique sur le spectre Raman du nitrobenzène. *Rev. Phys. Ac. RPR*, **4**, 1959, 69.
6. *Волькенштейн М. В., Ельшиевич М. А., Степанов Б. И.* Колебания молекул, том II. Гостехиздат, М.—Л., 1949.
7. *Кондиленко И. И., Коротков П. А., Стрижевский В. Л.* Индикатриса комбинационного рассеяния света. *Оптика и спектроскопия*, **8**, № 4, 1960, 471.
8. *Волькенштейн М. В.* Молекулярная оптика. Гостехиздат, М.—Л., 1951.
9. *Сидоров И. К.* Теория молекулярного и комбинационного рассеяния света газами, помещенными в электростатическое поле. *Rev. Phys. Ac. RPR*, **6**, 1961, 5—12.