

света, ω' , n' — то же для рассеянного света, S_{k1} — матричный элемент перехода $1 \rightarrow k$, причём

$$S_{k1} = \sum_l \left[\frac{(\epsilon \mathbf{P}_{l1})(\epsilon' \mathbf{P}_{k1})}{\omega_l - \omega - iq_l} + \frac{(\epsilon' \mathbf{P}_{l1})(\epsilon \mathbf{P}_{k1})}{\omega_l + \omega' - iq_l} \right], \quad (6)$$

где \mathbf{P} — полный электрический момент системы, ϵ , ϵ' — единичные векторы, указывающие направление поляризации соответственно падающей и рассеянной волн, $\hbar \omega_l^e$ — энергия и q_l — ширина l -го виртуального электронного состояния. Умножая вероятность перехода на $\hbar \omega'$ и число рассеивающих молекул $N = N_0 dx$, где N_0 — число молекул в единице объёма, dx — толщина рассеивающего слоя, получим соответствующее рассматриваемому процессу приращение интенсивности dI' в слое dx . Принимая во внимание, кроме того, что произведение $\hbar \omega$ представляет собой интенсивность возбуждающей линии I , находим

$$dI' = \frac{(2\pi)^2 I \omega'^2 N_0}{\hbar^2} |S_{k1}|^2 \left[\frac{I'}{\hbar \omega'} + \frac{\omega'^2}{(2\pi c)^2} \right] dx. \quad (7)$$

Соотношения (6) и (7) связывают интенсивность линии К. р. с. с параметрами электронно-колебательной структуры уровней молекулы. При значительном удалении частоты возбуждающего света от частоты электронного поглощения молекулы, т. е. при $\omega \ll \omega_l^e$, и в пренебрежении первым членом в скобках в ф-ле (7) имеем

$$I' = a I \omega'^4 N. \quad (8)$$

По мере приближения ω к полосе электронного поглощения молекулы (на расстояниях 20 000—30 000 cm^{-1} от максимума поглощения и ближе) согласно (6) происходит быстрый рост вероятности К. р. с. с частотой, причём этот рост тем более значителен, чем ближе частота возбуждающего света подходит к полосе поглощения и чем интенсивнее эта полоса. Соответственно интенсивность К. р. с. возрастает быстрее, чем это следует из (8). В нек-рых случаях удаётся наблюдать К. р. с. и при возбуждении светом, частота к-рого попадает в область полосы поглощения вещества (резонансное К. р. с.). Возникающий при этом спектр, сохраняя типичные особенности К. р. с., отличается необычайно высокими значениями молярной интенсивности линий К. р. с. В нек-рых случаях наблюдается также несколько обертонаов [5].

Квантовая теория объясняет различие интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий К. р. с. Поскольку вероятность рассеяния пропорциональна числу рассеивающих молекул, интенсивности $I_{\text{ст}}$ и $I_{\text{аст}}$ определяются населённостями нулевого и 1-го колебательных уровней молекул. При не очень высоких темп-рах населённость 1-го колебат. уровня невелика (напр., при комнатной темп-ре при колебат. частоте 1000 cm^{-1} на 1-м уровне находится 0,7% всех молекул), поэтому $I_{\text{аст}}$ мала. С повышением темп-ры населённость возбуждённого колебат. уровня возрастает и $I_{\text{аст}}$ увеличивается. Населённость уровней определяется Больцмана распределением молекул по колебательной энергии, в соответствии с к-рым

$$I_{\text{ст}}/I_{\text{аст}} = [(\omega - \omega_k)/(\omega + \omega_k)]^4 \exp(\hbar \omega_k/kT). \quad (9)$$

Согласно (7), приращение интенсивности I' К. р. с. зависит от уже достигнутого уровня этой величины, однако поправочный член в правой части ф-лы (7), пропорциональный I' , в обычных условиях опыта столь мал, что им можно пренебречь. В импульсных лазерных установках легко достигаются мощности 10^6 — 10^8 Вт, при к-рых рассматриваемый член становится преобладающим. Наблюдаемое в этих условиях К. р. с. наз. в вынужденным К. р. с. (сокращённо — ВКР). Интенсивность линий ВКР экспоненциально зависит от интенсивности возбуждающей линии и числа молекул в рассеивающем объёме вещества (см. Вынужденное рассеяние света).

ВКР обладает рядом особенностей. В спектре ВКР проявляется обычно лишь одна колебат. частота ω_k .

В спектре с большой интенсивностью проявляются обертоны с частотами $2(\omega - \omega_k)$, $3(\omega - \omega_k)$ и т. д., а также антистоксовые частоты. Излучение первой стоксовой компоненты по ширине линии и углу распределению « повторяет » возбуждающее излучение, т. е. распространяется по оси возбуждающего луча. Излучение антистоксовых и высших стоксовых компонент частично распространяется по оси, частично в узких конусах под определ. углом к оси, зависящим от свойств рассеивающего вещества и кратности компоненты. Особенности ВКР в основном объясняются тем, что это когерентный процесс, удовлетворяющий определ. фазовым соотношениям [6].

Исследования состава и строения вещества по спектрам К. р. с. Основой анализич. применений К. р. с. является то, что каждое хим. соединение имеет свой специфич. спектр К. р. с. Поэтому эти спектры могут служить для идентификации данного соединения и обнаружения его в смесях (см. Спектральный анализ). Параметры нек-рых линий в спектрах К. р. с. сохраняются при переходе от одного соединения к другому, содержащему тот же структурный элемент, напр. связи C—H, C=C, N—H и др. Такая характеристичность параметров линий К. р. с. лежит в основе структурного анализа молекул с неизвестным строением [2]. Ряд заключений о строении молекулы можно сделать, сопоставляя её спектр К. р. с. и ИК-спектр. Такое сопоставление позволяет судить о симметрии нормальных колебаний и, следовательно, о симметрии молекулы. Применение указанных методов особенно успешно при их сочетании с расчётом частот нормальных колебаний молекул [7].

Большое и всё возрастающее значение приобретает К. р. с. при исследовании кристаллов [8]. Для К. р. с. оси значение имеет оптическая ветвь колебаний кристалла. Метод К. р. с. стал основным при изучении динамики кристаллических решёток, изучении разл. квазичастиц (фононов, поляритонов, магнонов и др.), а также исследованиях мягкой моды. Вместе с тем разработаны эф. методы анализа по спектрам К. р. с. кристаллов микроскопич. размеров и кристаллических порошков [2; 9].

Лит.: 1) Фабелинский И. Л., Открытие комбинационного рассеяния света, «УФН», 1978, т. 128, с. 124; 2) Сущинский М. М., Комбинационное рассеяние света и строение вещества, М., 1981; 3) Плачек Г., Релеевское рассеяние и Раман-эффект, пер. с нем., Хар.-К., 1935; 4) Сущинский М. М., Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М., 1969; 5) Шоргин П. П., Овандер Л. Н., Резонансное комбинационное рассеяние света молекулами и кристаллами, в кн.: Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света, М., 1978; 6) Сущинский М. М., Вынужденное рассеяние света, М., 1985; 7) Колебания молекул, 2 изд., М., 1972; 8) Рассеяние света в твердых телах, под ред. М. Кордона, Г. Гюнтеродта, пер. с англ., в. 1—4, М., 1979—86; 9) Сущинский М. М., Резонансное неупругое рассеяние света в кристаллах, «УФН», 1988, т. 154, в. 3, с. 353.

КОМБИНАЦИОННЫЕ ТОНА — тона, возникающие в нелинейной акустич. системе при наличии двух или неск. синусоидальных звуковых колебаний. Если ω_1 и ω_2 — частоты двух первичных синусоидальных тонов, то К. т. имеют частоты $n\omega_1 \pm m\omega_2$, где n и m — любые целые числа. Амплитуда К. т. представляет собой произведение амплитуд первичных тонов, и поэтому К. т. становятся заметными только при достаточно большой интенсивности звука. К. т., возникающие в слуховом аппарате человека при воздействии на него звука большой интенсивности, наз. субъективными (т. н. тона Тартини). Теория этого явления впервые была дана Гельмгольцем, к-рый объяснил появление К. т. лишь нелинейностью механической системы слухового аппарата, а именно — барабанной перепонки. Новейшие представления о восприятии звука приводят к заключению, что сам нервный аппарат восприятия является существенно нелинейным, что, по-видимому, служит основной причиной образования субъективных К. т.

Практически наиб. значение имеет разностный субъективный тон с частотой $\omega_1 - \omega_2$. Наличием его можно