

Е. ГРОСС

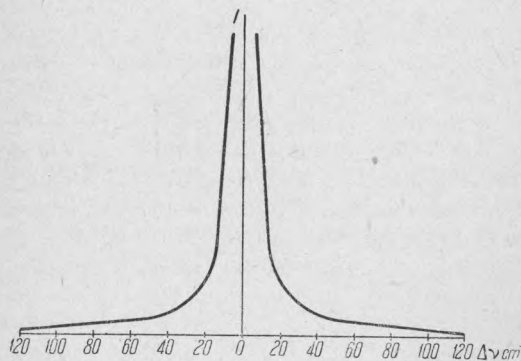
**РАССЕЯНИЕ СВЕТА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ  
В ЖИДКОСТЯХ**

(Представлено академиком Д. С. Рождественским 4 V 1940)

При рассеянии света в жидкостях наблюдается излучение, которое на спектрограмме рассеянного света дает сплошной спектр, простирающийся от линии Рэля почти симметрично в красную и фиолетовую части спектра на расстояние порядка  $100 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом здесь при рассеянии про-

исходит значительное изменение длины волны возбуждающего света. Явление это в той или иной степени является общим для всех жидкостей и известно под названием «крыльев» линии Рэля.

Рядом исследований было показано <sup>(1)</sup>, что распределение интенсивности  $J$  сплошного спектра около линии Рэля, как это можно установить с помощью призмного спектрографа, имеет вид, показанный на фиг. 1\*.



Фиг. 1.

Около самой линии Рэля (представляющей собою триплет, вызванный тепловыми волнами Дебая и неразрешаемый призмным спектрографом) интенсивность непрерывного спектра велика и по мере удаления от линии Рэля быстро падает. Ширина этой части непрерывного спектра незначительна и не превышает обычно нескольких единиц  $\text{см}^{-1}$  (считая в одну сторону от линии Рэля). Для жидкого бензола, например, по измерениям Вейлера, Багавантама и Рао, эта часть непрерывного спектра простирается в обе стороны от линии Рэля на величину порядка  $10-20 \text{ см}^{-1}$ . Я буду в дальнейшем называть эту узкую часть непрерывного спектра рассеяния «фоном линии Рэля» (или просто «фоном»).

По мере удаления от возбуждающей частоты фон линии Рэля переходит на спектрограмме в ту часть непрерывного спектра, интенсивность которой спадает медленнее, и которая простирается от линии Рэля на рас-

\* Как пример на фиг. 1 представлено распределение интенсивности у бензола по данным Вейлера, Багавантама и Рао <sup>(1)</sup>.

стояние порядка  $100 \text{ см}^{-1}$ . «Крыльями линии Рэлея» (или просто «крыльями») я буду в дальнейшем называть только эту вторую широкую внешнюю часть непрерывного спектра рассеяния жидкости, отличая ее от фона линии Рэлея.

Раман и Кришнан <sup>(2)</sup> истолковали крылья линии Рэлея как ротационный спектр рассеяния, вызванный вращением молекул в жидкости. Это объяснение явления стало общепринятым. Однако еще в 1930 г. мною было предложено <sup>(3)</sup> иное объяснение, согласно которому крылья линии Рэлея рассматривались как явление не ротационного, а вибрационного происхождения. Крылья линии Рэлея, согласно этому толкованию, вызываются тепловыми колебаниями молекул в жидкости, и их протяженность на спектрограмме связывалась мною с предельной частотой акустического спектра Дебая.

Исследования влияния температуры на крылья линии Рэлея и изучение спектров рассеяния кристаллов органических веществ, произведенные моими сотрудниками и мною <sup>(4)</sup>, действительно показали, что крылья вызываются в основном не ротацией молекул в жидкости, как в газе, а связаны со спектром рассеяния малых частот кристаллов, который вызывается колебаниями решетки кристалла. Естественно поэтому в крыльях линии Рэлея видеть проявление квазикристаллического строения жидкостей и толковать их как спектр колебаний в тех элементах структуры жидкости, похожих на кристалл, которые остаются в жидкости после плавления кристалла.

Настоящее сообщение я хочу посвятить той части непрерывного спектра рассеяния жидкости, которую я назвал выше фоном линии Рэлея. Природа этого явления оставалась еще невыясненной.

Наблюдения показывают, что причины возникновения фона и крыльев линии Рэлея различны. Опытами Вукса и автора было установлено <sup>(5)</sup>, что крыльям линии Рэлея в жидкости всегда соответствует лежащий в той же спектральной области спектр решетки кристалла (спектр малых частот). Напротив, еще не удалось отметить с несомненностью явления в кристалле, соответствующего фону линии Рэлея. Это явление, повидимому, характерно для жидкого состояния. Далее, нашими с Вуксом опытами было показано <sup>(6)</sup>, что при повышении температуры жидкости крылья линии Рэлея заметно не изменяются, а фон линии Рэлея увеличивается в интенсивности и распространяется дальше от возбуждающей частоты.

Фон линии Рэлея несомненно является непосредственным продолжением того непрерывного спектра, который я мог обнаружить <sup>(7)</sup> с помощью спектральных приборов большой разрешающей силы, на фоне которого расположены компоненты линии Рэлея, вызванные тепловыми волнами Дебая. В интенсивности обоих явлений, тесно связанной с оптической анизотропией молекул жидкости, наблюдается параллелизм. Оба спектра обычно очень интенсивны у жидкостей с большой оптической анизотропией. Будучи по существу одним и тем же явлением, они несомненно имеют одинаковое происхождение. Какова же природа этого явления?

Некоторые авторы <sup>(8)</sup> пытаются и эту часть непрерывного спектра около линии Рэлея отнести к свободной ротации молекул в жидкости. Мне кажется, с этим нельзя согласиться. Ни по распределению интенсивности, ни по величине ее фон линии Рэлея нельзя отождествить с ротационным спектром Рамана. Механизму его возникновения, мне думается, нужно давать другое объяснение, которое заключается в следующем.

Как известно, «когерентное» рассеяние света в чистой жидкости вызывают главным образом два явления: флюктуации плотности и флюктуации ориентации анизотропных молекул в жидкости. Интенсивность рассеянного света, вызванного флюктуациями ориентации, зависит от оптической

анизотропии молекул жидкости. Для очень анизотропных молекул это рассеяние может составлять значительную часть общей интенсивности рассеянного света. Флюктуации ориентации молекул в жидкости не постоянны, а меняются во времени вследствие теплового движения. Изменение флюктуаций ориентации во время процесса рассеяния света должно вызывать изменение частоты рассеянного света\*, которое, как мне представляется, и дает на спектрограмме рассеянного света фон линии Рэлея.

Существование у жидкостей структуры линии Рэлея, вызванной тепловыми волнами, показывает, что представления Дебая о тепловом движении твердых тел как суперпозиции упругих колебаний в значительной степени оправдывается и для жидкого состояния. Молекулы в жидкости представляют собой обычно вытянутые или плоские по форме образования. Поэтому естественно предположить, что одновременно с трансляционными перемещениями будут происходить и повороты таких молекул. При прохождении сжатия упругой волны молекулы будут стремиться поворачиваться в одну сторону, при разрежении — в обратную. Таким образом при прохождении тепловой волны Дебая некоторой частоты, молекулы жидкости одновременно с трансляционными колебаниями будут совершать и вращательные качания с той же частотой. Подобные вращательные качания молекул будут происходить в такт со всеми упругими тепловыми волнами акустического спектра жидкости. В жидкости поэтому существует целый спектр вращательных качаний всевозможных частот, тождественный с акустическим спектром Дебая.

Так как молекулы оптически анизотропны, амплитуда света, рассеянного отдельной молекулой, зависит от взаимной ориентации оси молекулы и вектора возбуждающего света. Поэтому вращательные качания анизотропных молекул, вызывая периодические изменения амплитуды рассеянного света, будут изменять частоту возбуждающего света.

Флюктуации ориентации осей молекул в жидкости распределены беспорядочно и независимы друг от друга. Компоненты деполаризованного света, рассеянного качающимися молекулами, не будут когерентны для отдельных флюктуаций ориентации\*\*. Поэтому изменение частоты падающего света будет наблюдаться от всего спектра вращательных качаний молекул согласно соотношению:

$$\nu = \nu_0 \pm \omega_i,$$

где  $\nu_0$  — частота возбуждающего света,  $\nu$  — частота рассеянного света,  $\omega_i$  — частота вращательного качания молекулы.

Вследствие этого на спектрограмме рассеянного света должен наблюдаться деполаризованный непрерывный спектр, начинающийся от несмещенной линии и простирающийся от линии Рэлея в сторону длинных и коротких волн. Этот спектр и есть тот непрерывный спектр, который я назвал выше фоном линии Рэлея. Протяженность этого спектра, считая

\* Подобно тому как изменение флюктуаций плотности во времени вследствие теплового движения приводит к появлению структуры линии Рэлея.

\*\* В отличие от компонент поляризованного света, рассеянного флюктуациями плотности, вызванными суперпозицией тепловых волн Дебая. Световые волны, рассеянные периодически расположенными флюктуациями плотности, образующими отдельный пучок тепловых волн определенной частоты и направления, согласованы по фазам и поэтому могут интерферировать друг с другом. Поэтому только те тепловые волны дают заметное рассеяние света, длины волн которых находятся в определенном соотношении с длиной волны света (условие Брэгга для пространственной решетки). Отсюда получаются дискретные компоненты линии Рэлея в спектре рассеянного света.

Это ограничение отпадает в случае рассеяния, вызванного флюктуациями ориентации молекул. Благодаря вращательным качаниям молекул в рассеянном свете может проявиться весь комплекс тепловых волн акустического спектра Дебая (ограничение здесь, как выясняется ниже, определяется релаксационными явлениями в жидкости).

от линии Рэлея, будет определяться релаксационными явлениями в жидкости. При вращательных качаниях молекул под действием тепловых волн в каждый данный момент будет существовать некоторое распределение осей молекул в жидкости. Для установления нового распределения осей молекул потребуется известное время, зависящее от трения в жидкости. Процесс установления некоторой ориентации молекул жидкости при их качаниях под действием тепловых волн можно характеризовать поэтому некоторым временем релаксации  $\tau$ .

Вследствие этого в спектре вращательных качаний молекул жидкости могут существовать не все частоты.

При прохождении тех тепловых волн с периодом  $T$ , для которых  $T \gg \tau$ , молекулы жидкости будут успевать устанавливаться в промежутки времени между последовательными фазами упругой волны. Поэтому вращательные качания с периодом  $T \gg \tau$  будут происходить в жидкости. Оси молекул при вращательных качаниях будут тогда успевать поворачиваться на значительную величину. При таких частотах качаний амплитуда света, рассеянного молекулами жидкости, будет периодически меняться, и изменение частоты падающего света будет наблюдаться.

При прохождении тепловых волн с периодом  $T \ll \tau$  оси молекул не будут успевать поворачиваться на заметную величину и следовать за колебаниями в упругой волне. В спектре вращательных качаний молекул жидкости качания с периодом  $T \ll \tau$  не будут присутствовать с достаточной интенсивностью. Амплитуда света, рассеянного молекулами, изменяться при этом не будет, и поэтому рассеянный свет измененной частоты не будет наблюдаться.

Промежуточный случай будет иметь место для колебаний с периодами  $T \approx \tau$ . В спектре вращательных качаний молекул, качания с частотами, лежащими в этой области, уже начинают становиться малыми по мере возрастания частоты. Поэтому амплитуда рассеянного света при таких частотах вращательных качаний молекул меняется мало.

Отсюда следует, что интенсивность фона линии Рэлея должна сильно уменьшаться и становиться очень малой на расстояниях от линии Рэлея, соответствующих частотам вращательных качаний порядка  $\frac{1}{\tau}$  и больших этого значения.

Из изложенного выше видно, что процессы, связанные с поворотом осей молекул при прохождении тепловых волн, аналогичны явлениям в полярных жидкостях, связанным с поворотом полярных молекул под влиянием ориентирующего действия электрического поля высокой частоты. Поэтому время релаксации  $\tau$ , играющее роль в этих процессах, будет тем временем релаксации, которое ввел Дебай при построении теории диэлектрических свойств жидкостей в полях высокой частоты, т. е.

$$\tau = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT} \quad (1)$$

где  $\eta$ —вязкость жидкости,  $a$ —радиус молекулы,  $T$ —абсолютная температура,  $k$ —постоянная Больцмана.

Таким образом интенсивность фона будет зависеть от оптической анизотропии молекул, а его протяженность на спектрограмме рассеянного света будет, кроме того, определяться вязкостью, температурой и размерами молекул жидкости. Изложенное выше толкование природы фона линии Рэлея у жидкостей подтверждается экспериментальными наблюдениями. Все известные до сих пор свойства фона линии Рэлея становятся понятными с этой точки зрения. Большая интенсивность явления у жидкостей с молекулами, обладающими большой оптической анизотропией,

непосредственно следует из изложенных выше соображений. У кристаллов фон линии Рэлея не наблюдается вследствие отсутствия независимых друг от друга флюктуаций ориентации молекул в решетке.

Новую точку зрения на происхождение фона линии Рэлея подтверждают результаты опытов по влиянию температуры на фон линии Рэлея, которые и сами одновременно получают объяснение. Как показали мои опыты с ксилолом, подтвержденные затем опытами с дифениловым эфиром и бензофеноном, проведенными Вуксом и мною<sup>(9)</sup>, при нагревании этих жидкостей наблюдается заметное расширение фона линии Рэлея (повышение интенсивности на «краях» фона). Такое распространение фона дальше от линии Рэлея есть следствие уменьшения времени релаксации молекул жидкости с повышением температуры. Как показывает формула (1),  $\tau$  зависит от температуры  $T$  двояко: от  $T$  непосредственно и через вязкость  $\eta$ . Поэтому при повышении температуры и происходящем при этом уменьшении вязкости жидкости, «края» фона перемещаются дальше от линии Рэлея в соответствии с усилением в жидкости вращательных качаний молекул более высоких частот.

При увеличении вязкости жидкости фон линии Рэлея должен сужаться и его «края» приближаться к линии Рэлея. Для тех вязких жидкостей, для которых  $\tau$  достаточно велико, фон линии Рэлея вовсе не должен наблюдаться с помощью призменного спектрографа средней дисперсии. Действительно, у таких жидкостей, как бензиловый спирт, вязкость которого довольно велика, я не мог с помощью призменного спектрографа обнаружить заметного фона линии Рэлея.

В смесях жидкостей и в растворах распространение фона также будет определяться вязкостью раствора. Растворы веществ с анизотропными молекулами в невязких растворителях должны обладать заметным фоном линии Рэлея. У растворов таких веществ в достаточно вязких растворителях фон не должен наблюдаться.

«Края» фона линии Рэлея, где интенсивность его на спектрограмме делается малой, будут соответствовать, как указано выше, частотам  $\nu$  спектра вращательных качаний, определяемым соотношением:

$$\nu \approx \frac{2kT}{8\pi\eta a^3} = \frac{1}{\tau}$$

Таким образом, определяя положение «края» фона линии Рэлея на спектрограмме\*, можно произвести оценку времени релаксации молекул жидкости.

В следующей таблице приведены значения времени релаксации молекул некоторых жидкостей, определенных мною из наблюдений фона линии Рэлея. Здесь же сопоставлены значения времен релаксации, определенные из наблюдений диэлектрических свойств жидкостей на основании теории Дебая<sup>(10)</sup>.

Вещество	Рассеяние света $\tau \cdot 10^{11}$	Теория Дебая $\tau \cdot 10^{11}$
Хлорбензол . . . . .	0,2	0,64
o-Дихлорбензол . . . . .	0,3	1,03
Бензол . . . . .	0,15	—

Из таблицы видно, что оценка времени релаксации из наблюдений фона линии Рэлея приводит к значениям того же порядка, какой дает теория Дебая.

\* Это определение могло быть сделано, конечно, лишь весьма приблизительно, ибо «края» фона на спектрограмме неопределены. К тому же на края фона линии Рэлея обычно частично налагаются крылья. При измерениях за «край» фона принималось то место на спектрограмме, где интенсивность фона не отличалась от интенсивности крыльев и фон сливался с крыльями. Более точное определение  $\tau$  из наблюдений фона линии Рэлея может быть сделано после изучения кривой спада интенсивности к краям фона, которое будет произведено нами в дальнейших исследованиях.

Из изложенного выше следует, что предложенное здесь объяснение происхождения фона линии Рэлея подтверждается результатами опытов. Исследование фона линии Рэлея дает новый спектроскопический метод определения времени релаксации молекул жидкости, пригодный и для неполярных жидкостей.

Физический институт  
Ленинградского государственного университета

Поступило  
16 VII 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Gerlach, *Ann. Phys.*, **1**, 301 (1929); J. Weiler, *ZS. f. Phys.*, **68**, 782 (1931); S. P. Ranganadham, *Ind. Journ. of Phys.*, **7**, 353 (1932); Bhagavantam a. A. V. Rao, *Ind. Journ. of Phys.*, **8**, 437 (1933); *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **1**, 419 (1935); A. V. Rao, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **1**, 274 (1934); S. Bhagavantam, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **2**, 342 (1935); W. Trumphy, *Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forh.*, **5**, 183 (1933); **6**, 169 (1933); A. Rousset, *Journ. de Phys. et le Radium*, **6**, 507 (1935). <sup>2</sup> C. V. Raman a. R. S. Krishnan, *Nature*, **122**, 278, 882 (1928); *Proc. Roy. Soc., A.*, **122**, 23 (1929). <sup>3</sup> E. Gross, *Nature*, **126**, 400, 603 (1930). <sup>4</sup> E. Gross et M. Vuks, *Journ. de Phys. et le Radium*, **6**, 457 (1935); **7**, 113 (1936); *Acta Physicochimica URSS*, **9**, 209 (1938); E. Gross a. A. Raskin, *ДАН*, **XXIV**, 126 (1939); E. Gross a. A. Korshunov, *ДАН*, **XXIV**, 328 (1939); E. Gross a. E. Komarov, *Acta physicochimica URSS*, **6**, 637 (1937); M. Vuks, *Acta physicochimica URSS*, **6**, 11, 327 (1937); A. I. Sidорова, *Acta physicochimica URSS*, **7**, 193 (1937). <sup>5</sup> E. Gross et M. Vuks, *Journ. de Phys. et le Radium*, **7**, 113 (1936). <sup>6</sup> E. Gross et M. Vuks, *Journ. de Phys. et le Radium*, **6**, 457 (1935). <sup>7</sup> E. Gross, *Nature*, **126**, 400 (1930). <sup>8</sup> e. g. A. Rousset, *Journ. de Phys. et le Radium*, **6**, 507 (1933). <sup>9</sup> E. Gross et M. Vuks, *Journ. de Phys. et le Radium*, **6**, 457 (1935). <sup>10</sup> E. Fischer u. Klagas, *Phys. ZS.*, **40**, 721 (1939).