

Л. М. ФИШКОВА

## О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 2 X 1950)

Согласно существующей теории, зависимость интенсивности стоксовых и антистоксовых компонент в спектре комбинационного рассеяния определяется числом невозбужденных и возбужденных молекул и имеет вид <sup>(1)</sup>:

$$I_s \sim \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}, \quad I_{as} \sim \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}.$$

С ростом температуры интенсивность как стоксовых, так и антистоксовых компонент должна увеличиваться, причем для первых гораздо медленнее, практически оставаясь постоянной, что связано с уменьшением числа невозбужденных молекул при увеличении температуры.

В ряде работ обнаружены некоторые отступления от указанной зависимости, причем результаты отдельных авторов в значительной степени расходятся. Исследуя спектр комбинационного рассеяния кварца, Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам <sup>(2)</sup> обнаружили совпадения с теорией с точностью до 30%. В то же время Орнштейн и Вент <sup>(3)</sup> и, позднее, Венкатесварлю <sup>(4)</sup> показали, что только отношение  $I_s/I_{as}$  совпадает с теоретически вычисленным, а абсолютная величина  $I_s$  уменьшается с ростом температуры и  $I_{as}$  растет медленнее, чем это следовало бы, причем отступление от теории тем заметнее, чем меньше смещенная частота. Ход температурной зависимости для жидкостей почти не изучен. Кришнан <sup>(5)</sup> Кольрауш <sup>(6)</sup>, Анантакришнан <sup>(7)</sup>, С. А. Ухолин <sup>(8)</sup> и в последнее время Венкатесварлю <sup>(9)</sup> наблюдали уменьшение интенсивности стоксовых компонент с ростом температуры в спектре комбинационного рассеяния  $\text{CCl}_4$ , но в их работах не приведено никаких количественных данных.

Мы исследовали зависимость интенсивности стоксовых компонент в спектре комбинационного рассеяния  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  от температуры, применив фотоэлектрический метод измерения интенсивности линий, который является более точным и надежным для количественных измерений, чем метод фотографической фотометрии, применявшийся предыдущими авторами. Фотоэлектрический метод особенно эффективен при исследовании изменения интенсивности линий, так как устраняются трудности, связанные с большими экспозициями при применении фотографического метода.

Мы воспользовались разработанным в лаборатории фотометрии НИФИ и описанным ранее <sup>(10, 11)</sup> фотоэлектрическим фотометром с

фотоэлектронным умножителем. Измерения производились с монохроматором прямого угла с  $60^\circ$  призмой тяжелого флинта и зеркалом; фокусное расстояние входного и выходного коллиматоров равнялось 750 мм, реальная светосила 1:9, линейная дисперсия 17 Å/мм вблизи линии 4358 Å. Ширина входной и выходной щелей была равна 0,4 и 0,5 мм, соответственно, что составляло 35 и 42 см<sup>-1</sup> по спектру. При такой ширине щелей осуществлялось измерение интегральной интенсивности линий и при определении относительной интенсивности не сказывались различная собственная ширина линий и расширение

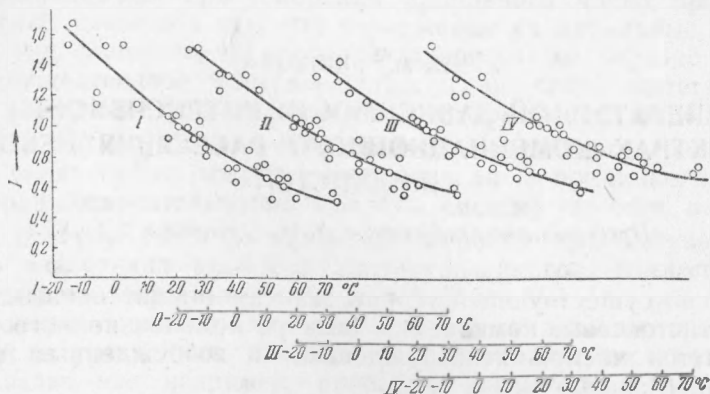


Рис. 1. Зависимость интенсивности стоксовой компоненты  $\text{CCl}_4$  от температуры. I —  $\Delta\nu = 760 - 791 \text{ см}^{-1}$ , II —  $\Delta\nu = 459 \text{ см}^{-1}$ , III —  $\Delta\nu = 313 \text{ см}^{-1}$ , IV —  $\Delta\nu = 217 \text{ см}^{-1}$

линий при нагревании. Точность измерения интенсивности составляла 2,5 — 5%.

Температурные измерения производились следующим образом: на кювету с исследуемой жидкостью объемом 70 см<sup>3</sup> и диаметром 2,4 см надевался стеклянный цилиндр диаметром 3,4 см, наполненный глицерином. На последний, в свою очередь, вплотную надевался медный цилиндр с окнами и медным отростком. Отросток опускался в электрическую цилиндрическую печь или в дюар с жидким воздухом. Температура регулировалась реостатом в цепи печи при нагревании или уровнем жидкого воздуха в дюаре при охлаждении. Слой глицерина служил для выравнивания температуры. Температура измерялась термопарой медь — константан, опущенной в глицерин. Было установлено, что при стабилизированном температурном режиме температура по всей длине освещаемого слоя жидкости оставалась постоянной с точностью до 0,5—1°C и температура в центре кюветы отличалась от температуры окружающего ее глицерина на 0,5—1°C. Кювета освещалась двумя ртутными дугами ПРК-2, помещенными в стеклянные рубашки, охлаждаемые водой.

При каждой данной температуре снималась кривая распределения интенсивности линий в интересующем нас участке спектра комбинационного рассеяния. Затем измерялась интенсивность несмещенной линии, ослабленная нейтральным светофильтром с известным пропусканием. Кроме того, для контроля интенсивности возбуждающего света в начале и конце каждой серии измерялась интенсивность линии 4358 Å в прямом свете дуг, отраженном от матового экрана и направляемом в монохроматор двумя призмами полного внутреннего отражения через нейтральный фильтр.

В качестве меры интенсивности линии принималась ордината максимума на измеренной спектральной кривой за вычетом среднего арифметического от величины фона справа и слева от линии. На кри-

вых рис. 1 показана измеренная таким образом зависимость абсолютной интегральной интенсивности стоксовых компонент в спектре комбинационного рассеяния  $\text{CCl}_4$  при изменении температуры от  $-15$  до  $+73^\circ\text{C}$ . На рис. 2 показана эта же зависимость для стоксовых компонент в спектре  $\text{C}_6\text{H}_6$  при нагревании от  $+6$  до  $+70^\circ\text{C}$  и на рис. 3 — интенсивность комбинационных линий  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  в интервале от  $+22$  до  $+70^\circ\text{C}$ . Интенсивность при температуре  $24^\circ\text{C}$  принята за единицу.

На основании вышеизложенного основным результатом настоящей работы является то обстоятельство, что интенсивность стоксовых компонент  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  заметно уменьшается с ростом температуры, причем величина уменьшения для  $\text{CCl}_4$  больше, чем для  $\text{C}_6\text{H}_6$ , и неодинакова для отдельных компонент. Интенсивность линий  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  практически остается постоянной в измеренном интервале.

В табл. 1 приведена величина отношения интенсивностей различных линий в начале и конце исследованного интервала температур.

Затем было исследовано измерение интенсивности несмещенной линии в данном интервале температур. Как и следовало ожидать, она изменяется пропорционально абсолютной температуре: при  $T_1/T_2 = 1,17$  (где  $T_1 = 292^\circ\text{K}$  и  $T_2 = 343^\circ\text{K}$ ) мы получили  $I_1/I_2 = 1,11$  (для несмещенной линии в спектре  $\text{C}_6\text{H}_6$ ); как видно из этих чисел, совпадение достаточно хорошее. Так как нами измерялась абсолютная интенсивность комбинационных линий, а не отношение интенсивностей смещенной и несмещенной линии, то изменение интенсивности последней, происходящее в сторону, обратную наблюдаемому эффекту, не могло повлиять на результат.

На интенсивность комбинационных линий могло повлиять уменьшение плотности жидкости при нагревании, так как интенсивность комбинационных линий пропорциональна числу рассеивающих центров в единице объема. Однако уменьшение плотности в данном интервале температур не превышает  $9-6\%$  для  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , соответственно, что много меньше изменения интенсивности и лежит в пределах ошибки эксперимента. Соответственно и величина изменения показателя преломления от

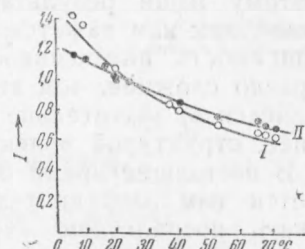


Рис. 2. Зависимость интенсивности стоксовых компонент  $\text{C}_6\text{H}_6$  от температуры. I —  $\Delta\nu = 992 \text{ см}^{-1}$ , II —  $\Delta\nu = 3060 \text{ см}^{-1}$

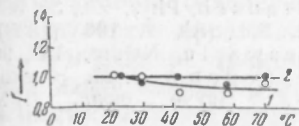


Рис. 3. Зависимость интенсивности стоксовых компонент  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  от температуры. I —  $\Delta\nu = 1004 \text{ см}^{-1}$ , II —  $\Delta\nu = 3066 \text{ см}^{-1}$

температуры в данном интервале настолько мала, что ее влиянием можно пренебречь.

Таблица 1

$\text{CCl}_4$		$\text{C}_6\text{H}_6$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	
$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$I_{-15^\circ\text{C}}/I_{+73^\circ\text{C}}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$I_{6^\circ\text{C}}/I_{70^\circ\text{C}}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$I_{22^\circ\text{C}}/I_{70^\circ\text{C}}$
760—791	3,16	3060	1,47	3066	1,00
459	2,56	992	1,58	1004	1,05
313	2,36	—	—		
217	2,16	—	—		

Таким образом, оба последних обстоятельства, а также тот факт, что степень уменьшения интенсивности зависит от величины смещенной частоты и строения молекулы исследуемого вещества, повидимому, свидетельствуют о том, что мы имеем дело не с явлением макроскопического характера, связанным с изменениями плотности, показателя преломления и т. п.

К сожалению, очень малая светосила установки не дала нам возможности исследовать интенсивность антистоксовых компонент, поэтому наши результаты носят односторонний характер. Тем не менее, как нам кажется, они дают возможность судить о том, что зависимость интенсивности комбинационных линий от температуры гораздо сложнее, чем это вытекает из существующей теории, и определяется в значительно большей степени, чем это предполагалось ранее, структурой молекулы данного вещества.

В настоящее время объяснение наблюдаемого явления представляется нам затруднительным. Это объяснение, возможно, следует искать посредством учета наличия ассоциативных образований в жидкости, число которых, а стало быть, и рассеяние света, могут меняться. С другой стороны, обратная связь величины наблюдаемого эффекта с дипольным моментом, обнаруженная нами, кроме  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и хлорбензола, еще и на случае хлороформа, свидетельствует, повидимому, о тесной связи эффекта со структурой молекулы.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. С. Ф. Родионову, под руководством которого выполнялась эта работа.

Научно-исследовательский физический институт  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
20 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1949. <sup>2</sup> Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам, *Zs. f. Phys.*, **60**, 364 (1930). <sup>3</sup> L. S. Ornstein and J. J. Went, *Physica*, **2**, No. 5, 503 (1935). <sup>4</sup> K. Venkateswarlu, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **14**, (A), 529 (1941). <sup>5</sup> Krishnan, *Nature*, **122**, 650 (1928). <sup>6</sup> A. Dadieu и K. W. F. Kohlrausch, *Phys. Zs.*, **30**, 384 (1929). <sup>7</sup> R. Ananthakrishnan, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, (A), **7**, 196 (1938). <sup>8</sup> С. А. Ухолин, *ДАН*, **14**, 271 (1937). <sup>9</sup> K. Venkateswarlu, *Nature*, **159**, 96 (1947). <sup>10</sup> А. Л. Ошерович, Е. Н. Павлова, С. Ф. Родионов и Л. М. Фишкова, *ЖТФ*, **19**, 184 (1949). <sup>11</sup> Л. М. Фишкова, *Научн. бюлл. ЛГУ им. А. А. Жданова*, № 24, 3 (1949).