

Г. П. МОТУЛЕВИЧ и И. Л. ФАБЕЛИНСКИЙ

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЖИДКОСТЯХ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 12 I 1952)

I. Статистическая теория рассеяния света в жидкостях приводит к следующему выражению для коэффициента рассеяния:

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \beta_T k T \left(\frac{1 + \Delta}{1 - \gamma_0 \Delta} \right), \quad (1)$$

где λ — длина волны света, β_T — изотермическая сжимаемость, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура и Δ — деполяризация рассеянного света, а $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T$ — изотермическое значение производной оптической диэлектрической проницаемости по плотности.

На протяжении более чем 20 лет выражение (1) подвергалось экспериментальной проверке, причем каждый раз выяснялось, что существует расхождение между экспериментальной величиной R и вычисленной из формулы (1). Использование статических значений $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T$, взятых из измерений разных авторов (¹⁻³), показывает, что экспериментальное значение R меньше вычисленного из (1). Целый ряд попыток применить к расчету необоснованные теоретически и не выполняющиеся на опыте для жидкостей формулы типа Лоренца — Лорентца, Вессо — Кинга и др. также не привел к удовлетворительным результатам. Определение других величин, входящих в (1), делается со значительной точностью и не вызывает сомнений.

II. Решить вопрос о согласии формулы (1) с опытом можно, по нашему мнению, только в том случае, если величина $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T$ будет экспериментально определена из явления, наиболее близкого по своей природе к явлению рассеяния света. Строгое определение $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T$ посредством теоретических расчетов в настоящее время не представляется возможным. Исходя из этого, мы разработали метод определения $\rho \partial \varepsilon / \partial \rho$ из явления дифракции света на ультразвуке. Теория этого метода, описанного ранее (⁴⁻⁶), приводит к выражению:

$$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S = \frac{3,02 h \lambda^2 n^2 \rho v^2}{\pi^2 l} \frac{a}{l} \frac{I_1 / I_0}{F}, \quad (2)$$

где h , a — размеры призмы радиометра (⁵) с углом $120^\circ 30'$; n — показатель преломления; λ — длина волны света; ρ — плотность жидкости; v — скорость звука в жидкости; l — длина звукового «столба» в направлении падающего света; I_1 / I_0 — отношение интенсивностей первого дифракционного максимума к падающему свету; F — сила, действующая на приемник радиометра со стороны звука. В нашей установке призма радиометра была больше l , поэтому $a = l$. Таким образом определение $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_S$ сводится к измерению I_1 / I_0 , F и l .

Адиабатическое значение $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_S$ пересчитывается на изотерми-

ческое *. В окончательном варианте метода I_1/I_0 определялось с помощью электронного умножителя, который позволил значительно увеличить число измерений и повысить точность. В первом варианте метода (4) оказалось неучтенным влияние косых звуковых пучков на измеряемую величину.

В разработанном нами способе контроля акустического поля (6) видно, что применение «интерференционных фильтров направления» почти полностью очищает поле от косых волн. Мы показали также, что когда такое отфильтрование невозможно, влияние косых волн может быть учтено количественно. В наших измерениях мы применили указанный фильтр. С помощью этого же метода оказалось возможным определить значение l . Погрешность наших измерений в худшем случае достигла 2,5%.

Таблица 1

Сравнение динамического и статического значений $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$

Вещество	Динамич.		Статич. $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$	$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}$ из В.—К.	$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}$ из Л.—Л.	n
	$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S$	$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$				
	1	2	3	4	5	6
Вода	0,794	0,796	0,868	0,795	1,005	1,340
Метилловый спирт	0,795	0,796	0,902	0,790	0,998	1,338
Этиловый спирт	0,875	0,898	1,041	0,871	1,125	1,369
Эфир	0,88	0,898	0,989	0,858	1,108	1,362
Бензол	1,46	1,51	1,62	1,325	1,768	1,524
Толуол	1,515	1,533	1,602	1,295	1,851	1,515
Ксилол (смесь орто-, мета- и пара)	1,505	—	—	—	—	1,52

III. Результаты проведенных нами измерений $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S$ для 7 жидкостей приведены в табл. 1, столбец 1. В столбце 2 приведены значения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$, рассчитанные по нашим значениям $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S$. Столбец 3 дает значения $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$, полученные из статических измерений. В столбцах 4 и 5 приводятся значения $\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}$, полученные из формул Вессо — Кинга ($n^2 - 1 = c\rho$) и Лоренца — Лорентца ($\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = c\rho$). В последнем столбце приведен показатель преломления. Все измерения проделаны нами с двумя тщательными выбранными кварцами.

Бензол изучался на частоте $2,903 \cdot 10^6$ герц, все остальные жидкости на частоте $1,094$ и $1,064 \cdot 10^7$ герц. Длина волны света, использованного в этом опыте, $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Измерение в бензоле на более низкой частоте сделано, чтобы не вносить чрезвычайно большую поправку на поглощение звука в жидкости. На частоте $3 \cdot 10^6$ герц поглощение

* Пересчет $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S$ на изотермическое значение производится по термодинамическому соотношению, справедливому для жидкостей: $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T - \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S = -\frac{K}{1 + K} \left[\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\rho + \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_S \right]$, где $K = \frac{T\alpha^2}{c_p \beta_S \rho}$. Здесь α — коэффициент теплового расширения, β_S — адиабатическая сжимаемость и c_p — теплоемкость при постоянном давлении. В предшествующей работе (4) мы произвели пересчет по формуле, справедливой для газов, что для рассчитанного там случая воды совершенно не меняет наших выводов, однако для жидкостей нужно пользоваться приведенной здесь формулой.

бензола такого же порядка, как в толуоле на частоте $1 \cdot 10^7$ герц. Статические измерения относятся к D -линии натрия (^{1,2}) и к $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ (³). Для бензола и толуола нами было выполнено измерение $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_S$ для разных длин волн света. В бензоле $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_S$ определялось для $\lambda = 4358$ и 5461 \AA , в толуоле — для $\lambda = 4047, 4358$ и 5461 \AA . Было получено, что для бензола $\frac{(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_{\lambda=5461 \text{ \AA}}}{(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_{\lambda=4358 \text{ \AA}}} = 0,99$. Тот же результат для этих длин волн получится в толуоле. Кроме того, в толуоле получено отношение $\frac{(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_{\lambda=4047 \text{ \AA}}}{(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_{\lambda=4358 \text{ \AA}}} = 1,01$.

Точность наших измерений отношений $\rho \partial \varepsilon / \partial \rho$ для разных длин волн выше точности определения абсолютного значения $\rho \partial \varepsilon / \partial \rho$. Полученный нами результат хорошо согласуется с результатами статических опытов (¹⁻³). Таким образом, дисперсия $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)^2$ для бензола порядка 25%, на которую указывал Тернер (⁷), не наблюдается.

Из сопоставления данных табл. 1 следует, что динамические и статические значения $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T$ расходятся на величину, выходящую за пределы точности измерений обоих методов. Точность статических измерений особенно велика и составляет 0,1%.

Таблица 2

Сравнение теоретического и экспериментального значений коэффициента рассеяния

Вещество	$R \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}, T = 293^\circ \text{ К}$				
	экспериментальное *	вычисленное **			
		по динамич. $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$	по статич. $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T$	по В.—К.	по Л.—Л.
1	2	3	4	5	
Вода	1,94	1,925	2,26	1,92	3,08
Метилловый спирт	5,11	4,92	6,32	4,84	7,74
Этиловый спирт	6,4	5,5	7,36	5,15	8,60
Эфир	9,75	9,55	11,6	8,71	14,6
Бензол	32,8	32,7	37,6	25,1	44,7
Толуол	37,8	38,3	41,9	27,4	55,8
Ксилол	43,9	38,3***	—	—	—

* Приведенные экспериментальные данные являются средними из измерений разных авторов: вода (¹⁰⁻¹²), метилловый спирт (^{10, 11}), этиловый спирт (^{10, 11}), эфир (^{8, 11}), бензол (^{8, 10}), толуол (¹⁰), ксилол (¹⁰).

** Для вычисления данных, помещенных в столбцах 2—5, использованы следующие значения изотермической сжимаемости: вода $45,7 \cdot 10^{-12} \text{ бар}^{-1}$, метилловый спирт $127,1 \cdot 10^{-12}$, этиловый спирт $109,5 \cdot 10^{-12}$, эфир $184,2 \cdot 10^{-12}$, бензол $93,6 \cdot 10^{-12}$, толуол $88,4 \cdot 10^{-12}$, ксилол $83,1 \cdot 10^{-12}$.

*** Рассчитано по адиабатическому значению $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_S$.

В табл. 2 приведены коэффициенты рассеяния R , измеренные экспериментально (столбец 1) и вычисленные из соотношения (1). В столбце 2 этой таблицы приводятся значения R , вычисленные из (1) с использованием наших измерений $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T$. В столбце 3 аналогично используются значения статических измерений $(\rho \partial \varepsilon / \partial \rho)_T$. Столбцы 4 и 5 относятся к расчетам с использованием формул Вессо — Кинга и Лоренца — Лорентца. Совпадение коэффициента рассеяния, вычислен-

ного по нашим данным, с определенным экспериментально из рассеяния света нужно признать хорошим во всех случаях, кроме ксилола, для которого отсутствуют нужные данные для расчета изотермического значения производной; кроме того, мы измеряли смесь орто-, мета- и пара-ксилолов, а в данных по рассеянию света есть измерения для каждой компоненты в отдельности. Расхождение между экспериментально полученным R и вычисленным из (1) при использовании статических значений $(\rho d\epsilon/d\rho)_T$ значительно, причем знак этого расхождения таков, что его нельзя отнести за счет погрешностей при измерении интенсивности рассеянного света.

R , вычисленное из (1) и формулы Вессо — Кинга, в некоторых случаях дает хорошее совпадение с опытом, в других — большое расхождение. Были сделаны некоторые попытки обосновать формулу Вессо — Кинга для расчета R , однако они не исчерпывают проблемы, поскольку вычисление действующего внутреннего поля для жидкостей в настоящее время провести не удастся. Успех применения формул Лоренца — Лорентца или Вессо — Кинга для решения нашей задачи может иметь лишь случайный характер. Поэтому согласие или расхождение R , вычисленного по Лоренцу — Лорентцу или Вессо — Кингу, с измеренным не может служить критерием правильности или неправильности формулы (1). Мы полагаем, что нами найден адекватный способ измерения $\rho d\epsilon/d\rho$. Среди 7 измеренных жидкостей есть достаточное разнообразие веществ, чтобы сделать общее заключение о справедливости соотношения (1), если пользоваться $(\rho d\epsilon/d\rho)_T$, измеренными на частоте ультразвука $\sim 10^7$ герц. Опираясь на это исследование, можно думать, что в пределах довольно малых погрешностей эксперимента формула (1), полученная Эйнштейном и затем дополненная поправкой на анизотропное рассеяние, находится в хорошем согласии с опытом.

В последнее время в литературе появились сообщения^(8,9), в которых расхождение вычисленного коэффициента рассеяния из соотношения (1) и формулы Вессо — Кинга с экспериментально полученным объясняется тем, что в теории Эйнштейна не учтены медленные флуктуации, дающие свой вклад в интенсивность центральной компоненты тонкой структуры линии рассеяния. Не останавливаясь здесь на критике этих теоретических соображений, можно, на основании нашего исследования, утверждать, что эти соображения не соответствуют действительности.

В заключение мы хотим указать на расхождение между статическими и динамическими значениями $(\rho d\epsilon/d\rho)_T$. Физические причины этого расхождения нам неясны, и мы полагаем, что нужны дополнительные эксперименты, чтобы прояснить этот вопрос, не связанный, однако, с общей проблемой рассеяния света.

Выражаем благодарность Г. С. Ландсбергу за постоянный интерес к нашей работе и многочисленные интересные дискуссии.

Поступило
10 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. C. Röntgen u. L. Zehnder, Ann. d. Phys. u. Chem., 44, No. 9, 24 (1891). ² C. V. Raman and K. S. Venkataraman, Proc. Roy. Soc., A, 171, 137 (1939). ³ J. Eisele, Ann. Phys., Lpz., 76, 396 (1925). ⁴ Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, № 4, 542 (1950). ⁵ Г. П. Мотулевич, И. Л. Фабелинский и Л. Н. Штейнгауз, ДАН, 70, 29 (1950). ⁶ Г. П. Мотулевич и И. Л. Фабелинский, ДАН, 81, № 5 (1951). ⁷ A. F. Turner, Diss., Berlin, 1935. ⁸ G. Vauculeur, C. R., 229, 35 (1949). ⁹ J. Rocard, C. R., 229, 1137 (1949). ¹⁰ P. Pegrot, Ann. de Phys., 9, 335 (1938). ¹¹ K. Sunanda Bai, Proc. Ind. Acad. Sci., 15, 388 (1942). ¹² W. H. Martin, Journ. Phys. Chem., 26, 471 (1922).