

Я. С. БОБОВИЧ и Д. Б. ГУРЕВИЧ

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 V 1952)

Точное измерение степени деполяризации линий комбинационного рассеяния света имеет первостепенное значение в структурном молекулярном анализе. Однако решение этой задачи встречает значительные экспериментальные трудности. Они связаны прежде всего с ошибками фотометрирования пластинки при фотографической регистрации спектра, которая почти исключительно применяется в настоящее время. Так как фотометрирование производится к тому же при весьма неблагоприятных условиях (крупное зерно пластинки), а искомые величины могут меняться лишь в узком интервале значений ( $0,6/7$ ), то точность измерений обычно невелика.

Измерение степеней деполяризации  $\rho$  осложняется еще специфическим требованием к апертуре падающего излучения, освещающего кювету с исследуемым веществом: оно должно иметь строго определенное направление. Выполнение этого требования влечет за собой уменьшение светосилы установки по сравнению с установкой для получения качественных съемок более, чем на порядок. Если применять большую апертуру освещения при обычной методике измерения степеней деполяризации, когда обе компоненты получаются одновременно с помощью призмы Волластона или призмы Осипова, помещенной по пути пучка рассеянного света, то хотя при этом светосила установки несколько и увеличивается, однако ценой сокращения и без того узкой области возможных значений для  $\rho$ . В последнее время такой способ скорее оценки, чем измерения, был применен П. П. Шорыгиным (1).

Таким образом, переход от фотографической к фотоэлектрической регистрации наряду с применением методики, позволяющей работать с широкими апертурами падающего излучения, представляет несомненный интерес.

Возможность прямого измерения интенсивностей, скорость и точность получения результатов и другие преимущества фотоэлектрической регистрации спектров по сравнению с фотографической обусловили в последние годы значительное расширение работ в этом направлении, в частности, применительно к спектрам комбинационного рассеяния света (2-6). Что же касается поляризованных спектров, то их фотоэлектрическую регистрацию производил лишь Ренк с сотр. (7). Ограниченное применение фотоэлектрической регистрации в данном случае в основном определяется малостью интенсивностей измеряемых линий, обуславливающей повышенные требования к приемно-усилительной системе. Для устранения этой трудности Ренком и Кагаризом (8) недавно была сделана попытка использовать неограниченную апертуру падающего излучения.

В настоящем сообщении дается описание осуществленной нами установки для фотоэлектрической регистрации поляризационных спектров комбинационного рассеяния света. На данной установке произведены измерения степеней деполяризации в спектрах некоторых ароматических кетонов.

Установка, схематически показанная на рис. 1, состоит из спектрографа-монокроматора С.-М. с дифракционной решеткой, фотоэлектрического приемника Ф. П., записывающего устройства З. У. и осветителя О для возбуждения спектра.

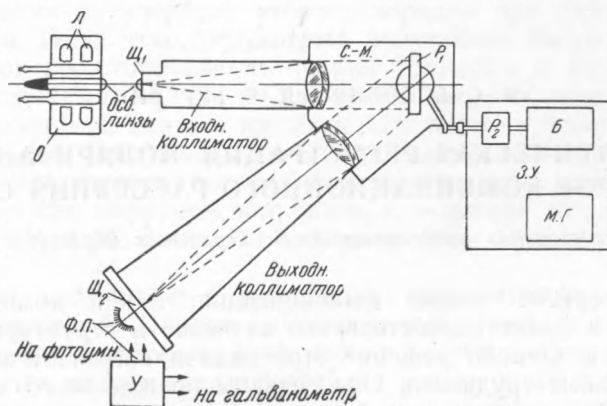


Рис. 1. Схема установки. О — осветитель, Л — лампы АРК-2, Ш<sub>1</sub> — входная щель, Р<sub>1</sub> — дифракционная решетка, Р<sub>2</sub> — редуктор, Б — барабан, М. Г. — мультипликационный гальванометр; Ш<sub>2</sub> — выходная щель, Ф. — фотоумножитель, У — усилитель

Входной коллиматор монохроматора имеет фокусное расстояние 500 мм и диаметр 75 мм, выходной коллиматор — фокусное расстояние 850 мм и диаметр 75 мм. Некоторое увеличение, даваемое прибором, обусловлено случайными параметрами оптики, имевшейся в нашем распоряжении. Нами применена дифракционная решетка отечественного производства; ее нарезанная площадь  $80 \times 75$  мм<sup>2</sup>, число штрихов на миллиметр 600, концентрация энергии в одном из вторых порядков при  $\lambda$  4359 Å составляет 60%\*. Линейная дисперсия прибора во втором порядке спектра (рабочем) равна 8 Å/мм. Высота входной щели 13 мм, выходной 20 мм. Передвижение спектра осуществляется вращением решетки, связанной через редуктор с записывающим устройством.

В качестве приемника применяется фотоумножитель ФЭУ-17 в сочетании с усилителем постоянного тока. Фотоумножители этого типа по сравнению с фотоумножителями системы Кубецкого в среднем более чувствительны, имеют меньший темновой ток и удобнее в эксплуатационном отношении. Интегральная чувствительность применяемого нами экземпляра ФЭУ-17 при напряжении питания 1000 в составляет около 30 а/люм., а темновой ток  $2,2 \cdot 10^{-9}$  а. Питание фотоумножителя осуществляется через высоковольтный выпрямитель с феррорезонансным стабилизатором от сети переменного тока.

Для усиления фототоков применен усилитель постоянного тока, построенный по мостовой схеме на лампе 6Ж1Ж (см. рис. 2). В ряде работ (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>) для этой цели употребляется усилитель переменного тока. Мы, однако, считаем, что в лабораторных условиях целесообразнее пользоваться усилителем постоянного тока. Он прост, устойчив в эксплуатации, позволяет непосредственно промерять величину фототока и легко компенсировать фон. Последнее обстоятельство особенно существенно

\* Авторы благодарят Ф. М. Герасимова, любезно предоставившего решетку.

как раз при регистрации спектров комбинационного рассеяния, имеющих, как известно, некоторый сплошной фон.

Записи спектра производятся на фотографической бумаге зеркальцем гальванометра. Чувствительность гальванометра  $4 \cdot 10^{-8}$  а.

Для увеличения светосилы установки при поляризационных измерениях мы применили метод последовательного получения параллельной и перпендикулярной компонент при освещении кюветы поляризованным светом. Поляризация света достигается с помощью поляроидных пленок, свернутых в виде трубок, которые надеваются на рабочую кювету. Для получения параллельной компоненты берется трубка, поляризующая свет в направлении своей образующей, для перпендикулярной компоненты — трубка, поляризующая свет в направлении, касательном к своему сечению.

Такой метод получения поляризационного спектра позволяет увеличить светосилу установки благодаря возможности всестороннего освещения кюветы. Дальнейшее увеличение светосилы в нашей установке достигнуто увеличением апертуры освещения кюветы в направлении ее оси. В данном случае это не связано с сокращением масштаба измеряемых значений степени деполяризации. В самом деле, такое увеличение апертуры влечет за собой лишь увеличение интенсивности параллельной компоненты поляризации. Перпендикулярная же компонента, очевидно, остается постоянной. Поэтому их отношение, дающее степень деполяризации рассматриваемой линии, превышает правильное значение на некоторую постоянную величину, не зависящую от

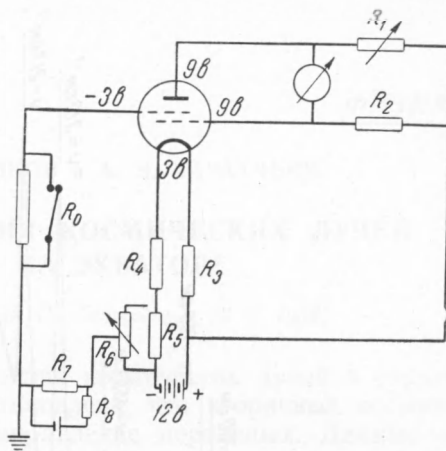


Рис. 2. Схема усилителя.  $R_0 = 2 \cdot 10^8 \Omega$ ,  $R_1 = 5 \text{ к}\Omega$ ,  $R_2 = 900 \Omega$ ,  $R_3 = 85 \Omega$ ,  $R_4 = 20 \Omega$ ,  $R_5 = 10 \Omega$ ,  $R_6 = 2 \text{ к}\Omega$ ,  $R_7 = 20 \Omega$ ,  $R_8 = 3 \text{ к}\Omega$

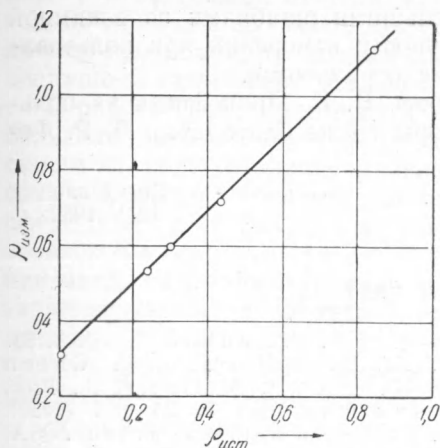


Рис. 3. Градуированная прямая

состояния поляризации линии. Следовательно, зная правильные значения степеней деполяризации каких-то линий, легко проградуировать установку и получать правильные значения этих величин для неизвестных линий. Точность измерений в принципе определяется лишь точностью градуировки.

Мы применили герпатитовую поляроидную пленку, пропускающую около 30% падающего естественного света и поляризующую его практически сполна в требуемой спектральной области. Возбуждение спектра производилось двумя дугообразными лампами АРК-2 в осветителе. Емкость рабочей кюветы около  $10 \text{ см}^3$ .

Для градуировки установки были использованы значения степеней деполяризации для комбинационных линий  $\text{CCl}_4$   $\nu = 313 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 459 \text{ см}^{-1}$ , а также для линии полностью симметричного валентного колебания нитро-группы в паранитрофеноле, паранитротолуоле и метанитротолуоле, полученные ранее одним из нас (9).

Градуировочная прямая, а также некоторые записи показаны на рис. 3 и 4. Каждая из точек является средним большого числа измерений. Мы видим, что все точки хорошо ложатся на прямую при условии, если  $\rho$  линии  $\nu = 459 \text{ см}^{-1}$  считать близким к нулю. Такое предположение соответствует последним измерениям этой величины, произведенным при весьма малой апертуре освещения<sup>(10)</sup>. Нескольким неожиданным является небольшой наклон градуировочной прямой к биссектрисе гра-

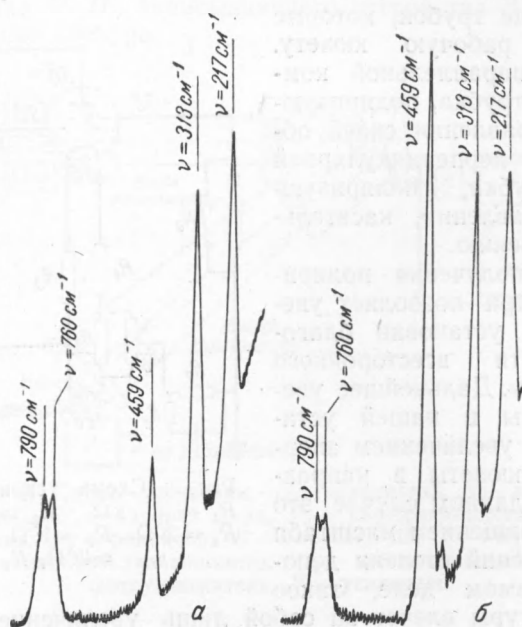


Рис. 4. Поляризационный спектр четыреххлористого углерода, а — параллельная компонента, б — перпендикулярная компонента

фика. Повидимому, он обусловлен небольшими ошибками во взаимной ориентации поляроидных трубок. На точности измерений при пользовании данной градуировкой эти ошибки не отражаются.

В заключение авторы благодарят проф. В. К. Прокофьева за большое внимание к настоящей работе. Авторы также благодарят Л. Р. Федорича за ряд ценных советов.

Поступило  
12 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. П. Шорыгин, ДАН, **58**, № 3, 469 (1951).
- <sup>2</sup> D. H. Rank et al., JOSA, **32**, 390 (1942).
- <sup>3</sup> D. H. Rank and C. Wiegand, JOSA, **36**, 325 (1946).
- <sup>4</sup> J. V. Chien and P. Bender, J. Chem. Phys., **15**, 376 (1947).
- <sup>5</sup> C. H. Miller et al., Proc. Phys. Soc., A, **62**, 401 (1949).
- <sup>6</sup> М. М. Сушинский, ЖЭТФ, **20**, 304 (1950).
- <sup>7</sup> D. H. Rank et al., **33**, 31 (1943).
- <sup>8</sup> D. H. Rank and R. E. Kagaris, JOSA, **40**, 89 (1950).
- <sup>9</sup> Я. С. Бобович и М. В. Волькенштейн, ДАН, **71**, 1045 (1950).
- <sup>10</sup> A. E. Douglas and D. H. Rank, JOSA, **38**, 281 (1948).