

Я. С. БОБОВИЧ и Д. К. АРХИПЕНКО

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 VII 1952)

1. Интенсивность комбинационной линии для свободно ориентирующихся молекул газа или жидкости, как известно (1), определяется выражением

$$I \sim f(T) (5b'^2 + 13g'^2), \quad (1)$$

где b' и g' — соответственно, след и анизотропия тензора изменения поляризуемости $(\partial\alpha_i/\partial Q_i)_0$; $f(T)$ — множитель, характеризующий зависимость интенсивности от температуры. Если учесть долю, вносимую в интенсивность комбинационного рассеяния возбужденными колебательными уровнями, то для стоксовой линии $f(T) = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}$, а для

антистоксовой $f(T) = \frac{1}{e^{h\nu_i/kT} - 1}$. Следовательно, с точки зрения теории мы вправе ожидать небольшого роста интенсивности линии в стоксовой области и значительно более резкого роста в антистоксовой области, не зависящего от агрегатного состояния вещества, от симметрии молекулы и типа колебания.

Экспериментальному исследованию температурной зависимости интенсивностей линий комбинационного рассеяния посвящено довольно много работ (2-10); тем не менее этот вопрос нельзя считать окончательно выясненным. Г. С. Ландсберг и Л. И. Мандельштам (5), измеряя интенсивность линии кварца в интервале температур от 295 до 810°K, установили, помимо известного возрастания антистоксовых линий, некоторое возрастание интенсивности стоксовых линий, которое качественно хорошо согласуется с теоретическими представлениями. Эти результаты противоречили наблюдениям Кришнана (2) и Дадье и Кольрауша (4), которые исследовали жидкости в небольшом температурном интервале. Исследованию жидкостей посвящены также работы Венкатесварлю (8, 9). Почти во всех случаях наблюдалось уменьшение интенсивности линий в стоксовой области. Сопоставляя эти данные с поведением линий в антистоксовой области, автор приходит к выводу о неприменимости теории Плачека при высокой температуре вследствие того, что при больших амплитудах колебаний теряет силу приближение теории поляризуемости.

В последнее время вопросу о характере температурной зависимости линий комбинационного рассеяния была посвящена работа Фишковой (10). Автор применил фотоэлектрическую методику измерений. Исследовано большинство линий бензола, четыреххлористого углерода, хлорбензола и хлороформа. Для различных линий обнаружена различная температурная зависимость интенсивности, не связанная

простым образом с величиной частоты и типом колебания. На основании полученных результатов Фишкова недостаточно обоснованно связывает наблюдаемую аномалию с наличием ассоциаций.

В настоящей работе приводятся данные о температурной зависимости интенсивностей некоторых стоксовых линий комбинационного рассеяния жидкостей: четыреххлористого углерода, хлороформа, нитробензола, *o*-нитротолуола, *m*-нитротолуола, а также *p*-нитротолуола, растворенного в CCl_4 . В последнем случае делается сопоставление с соответствующими данными для вещества в твердом состоянии. Исследована также температурная зависимость интенсивности линии 1380 см^{-1} нафталина в виде расплава.

2. Измерение интенсивностей линий жидкостей и раствора производилось фотоэлектрическим методом* на приборе, описанном ранее⁽¹¹⁾. Выбор условий записи производился для каждого объекта в отдельности. Ввиду большой чувствительности установки для измерения интегральной интенсивности линий оказалось целесообразным применение способа с достаточно узкой входной щелью (0,01—0,03 мм) и широкой выходной щелью (0,5 мм). Так как в работе не сравнивались между собой интенсивности разных линий, полуширина которых могла быть неодинаковой, а в пределах применяемых температур (25—55°) контур одной и той же линии не мог меняться существенным образом, то небольшие отступления от выбора идеальных величин для входной и выходной щелей не имели значения. Требовалось только сохранить ширину входной и выходной щелей одинаковой для всех температурных измерений в пределах одной линии.

Спектр возбуждался синей линией ртути $\lambda = 4358\text{ \AA}$.

Термостатирование исследуемого вещества производилось проточным жидким фильтром (водный раствор NiSO_4) при помощи турбинки. Температура контролировалась на выходе рабочей кюветы и в сосуде турбинки и поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ$. Прямыми измерениями было показано, что в пределах точности измерений ($\pm 1-2\%$) свойства данного фильтра при нагревании не меняются.

Для получения спектров твердого *p*-нитротолуола и нафталина мы применили метод с дополнительными фильтрами, выбрав для возбуждения зеленую линию ртути $\lambda = 5461\text{ \AA}$. Исследование велось в диффузно рассеянном свете. Возбуждение спектра зеленой линией целесообразно потому, что для этой спектральной области легко подобрать два дополнительных светофильтра с резким и большим поглощением, следовательно, легко получить спектр совершенно свободным от сплошного фона (по крайней мере, в области интересующих нас частот). Наблюдение комбинационного спектра в отраженном свете позволило простым образом решить вопрос термостатирования вещества.

Так как сурьмянно-цезиевый фотокатод фотоумножителя малочувствителен в области около 6000 \AA , то спектры от твердых веществ были получены фотографическим методом. Фотографирование производилось на трехпризменном спектрографе с малой камерой (светосила 1:2). Осветитель — одноламповый, эллиптический. В первичном пучке света ставились два сложенных вместе стеклянных фильтра для выделения линии $\lambda = 5461\text{ \AA}$, перед щелью спектрографа — стеклянный фильтр для выделения области $\lambda = 5760-5790\text{ \AA}$.

В каждом случае измерения производились для двух — трех температур. Для каждой точки бралось среднее из нескольких измерений, произведенных при разных направлениях изменения температуры.

3. Данные, полученные для жидкостей и растворенного в CCl_4

* Авторы весьма признательны Д. Б. Гуревич за помощь при фотоэлектрическом измерении интенсивностей.

n-нитротолуола, помещены в табл. 1. Мы видим, что интенсивность всех трех линий CCl_4 с повышением температуры убывает, однако неодинаковым образом. Поведение релеевской линии качественно не противоречит теории. В отличие от CCl_4 , линии хлороформа 366 и 1215 см^{-1} при нагревании до той же температуры не испытывают заметных изменений, интенсивность же линии 667 см^{-1} в этом же интервале температур уменьшается. Таким образом, результаты, полученные нами для этих веществ, совпадают с данными Фишковой⁽¹⁰⁾.

Таблица 1

Температурное изменение интенсивностей комбинационных линий некоторых веществ

Вещество	Частота линий в см^{-1}	Измеренная интенсивность I		$\frac{I_{t_2}}{I_{t_1}}$	$\frac{I_{\text{рел } t_1}}{I_{\text{рел } t_2}}$		
		т-ра t_1	т-ра t_2				
Четыреххлористый углерод CCl_4	217	27°	{ 78,5 87 102	50°	{ 64,5 77,5 86,5	0,83 0,88 0,84	1,12
	313						
	459						
Хлороформ CHCl_3	366	27°	{ 45,5 39 49	50°	{ 45 30,5 49,5	1 0,8 1	
	667						
	1215						
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1345	23°	64	51°	27	0,42	0,41
<i>n</i> -нитротолуол $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$	1105	27°	{ 26 66 36	50°	{ 16 40,5 26	0,6 0,6 0,72	
	1334						
	1586						
<i>m</i> -нитротолуол $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$	1334	25,5°	{ 92,5 23,5	55°	{ 40,5 7,5	0,43 0,3	0,5
	1580						

Изучение нитросоединений было осложнено изменением их собственного поглощения при нагревании. Поэтому в этих случаях точная количественная оценка интенсивностей затруднена: оказалось лишь возможным оценить качественно направление изменения интенсивности (в табл. 1 приведены данные без учета поглощения). Учитывалось поглощение следующим образом: наряду с записью комбинационных линий регистрировалась также релеевская линия $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ и измерялись коэффициенты поглощения веществ в требуемой области для соответствующих температур*. Так например, для *m*-нитротолуола в области релеевской линии (436 $\text{м}\mu$) при изменении температуры от 20 до 50° коэффициент поглощения меняется от 0,495 до 0,680, в области же комбинационной линии (460 $\text{м}\mu$) практически остается неизменным. Это находит отражение в кажущемся уменьшении интенсивности релеевской линии. На самом деле, однако, при небольшом повышении температуры релеевское рассеяние должно несколько возрасти ($\sim T$). Если к тому же учесть, что ослабление комбинационной линии обусловлено поглощением не всей толщей вещества, как в случае релеевской линии, то ясен суммарный эффект температуры — интенсивность комбинационных линий и у этих веществ при повышении температуры уменьшается.

При исследовании порошков мы не ставили задачи точного измерения температурного эффекта. Важно было только установить, в каком направлении меняется интенсивность исследуемых линий, если она вообще меняется. Поэтому марки интенсивностей не наносились

* Измерение поглощения произведено А. Л. Песькиной на спектрофотометре Бекмана. Авторы весьма признательны А. Л. Песькиной за оказанную помощь.

вовсе, а оценка производилась по изменению почернения линий, измеренного на визуальном микрофотометре. Величина почернения выбиралась такой, чтобы приблизительно соблюдалась пропорциональность интенсивности. Результаты измерений сведены в табл. 2. Мы видим, что интенсивность линий исследованных веществ, взятых в виде расплава, при повышении температуры увеличивается, т. е. качественно удовлетворяет теоретическим требованиям.

Таблица 2

Температурное изменение интенсивностей комбинационных линий *l*-нитротолуола и нафталина в твердом состоянии (оценка по почернениям на фотопленке)

Вещество	Частота линий в см ⁻¹	Почернение S		$\frac{S_{t_2}}{S_{t_1}}$		
		т-ра t_1	т-ра t_2			
<i>l</i> -нитротолуол	1334	15°	0,365	55°	0,480	1,32
			0,365		0,475	1,30
			0,445		0,549	1,23
			0,365		0,478	1,31
Нафталин	1380	11°	0,418	50°	0,490	1,17
			0,202		0,272	1,35
			0,175		0,258	1,49
			0,165		0,272	1,6

4. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1) Соображения, выдвинутые Венкатесварлю^(8,9) о влиянии на ход интенсивности ангармоничности, повидимому, неправильны и не объясняют наблюдаемых аномалий. Этому противоречит различное поведение твердого и растворенного в жидкости *l*-нитротолуола.

2) Различная температурная зависимость интенсивности комбинационных линий жидкости и твердого вещества доказывает межмолекулярный характер аномалии.

Аномалия в характере изменения интенсивности, повидимому, объясняется свойством среды — наличием определенной упорядоченности (ближнего порядка) в жидкости и в твердом расплаве, который мешает свободной ориентации молекул. Поэтому выражение (1) для интенсивности не является строгим. Различное поведение жидкости и расплава можно было бы объяснить большей вязкостью последнего, в силу чего преимущественная ориентация молекул, обусловленная наличием ближнего порядка, при повышении температуры расстраивается медленнее.

Авторы искренне благодарят В. К. Прокофьева и М. В. Волькенштейна за критическое рассмотрение экспериментальных данных.

Поступило
16 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, 1949. ² Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам, Zs. f. Phys., 50, 769 (1928). ³ K. S. Krishnan, Nature, 122, 650 (1928). ⁴ A. Dadiou, K. W. Kohlrusch, Phys. Zs., 30, 384 (1929). ⁵ Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам, Zs. f. Phys., 60, 364 (1930). ⁶ L. S. Ornstein, J. J. Went, Physica, 2, 503 (1935). ⁷ R. Ananthakrishnan, Ind. Acad. Sci. Proc., A, 7, № 3, 196 (1938). ⁸ K. Venkateswarlu, Curr. Sci., 16, 1 (1947). ⁹ K. Venkateswarlu, Curr. Sci., 16, 15 (1947). ¹⁰ Л. М. Фишкова, ДАН, 75, № 4 (1950). ¹¹ Я. С. Бобович, Д. Б. Гуревич, ДАН, 85, № 3 (1952).