

А. И. СТЕХАНОВ

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛА ГИПСА

(Представлен академиком А. Ф. Иоффе 19 VII 1954)

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ нами были опубликованы результаты исследования области высоких частот спектра комбинационного рассеяния света кристалла гипса. Там же приводились некоторые данные о спектре рассеяния гипса в области малых частот.

В настоящей работе мы предприняли тщательное исследование спектра комбинационного рассеяния гипса с целью изучить распределение интенсивности в области малых частот спектра рассеяния при температурах 20 и —196°. В этой работе поставлены также предварительные опыты по изучению состояния поляризации линий и влияния ориентации кристалла на спектр малых частот.

Исследованию спектра комбинационного рассеяния гипса посвящено довольно много работ ^(2, 3), однако температурная зависимость интенсивности спектра не изучалась. А между тем эти исследования имеют очень важное значение для теории температурной зависимости интенсивности спектра комбинационного рассеяния. Не изучалась также поляризация линий, лежащих в области малых частот спектра рассеяния, в то время как такого рода опыты могут дать ценные сведения о характере колебаний кристалла.

В наших опытах с кристаллом гипса применялась установка, позволявшая получать четкие спектры комбинационного рассеяния от резонансной линии ртути 2537 Å при сравнительно небольших экспозициях. Фотографирование спектра производилось при помощи кварцевого спектрографа фирмы Цейсс (Q-24), имеющего дисперсию в области малых частот 7,8 Å/мм. Ширина щели спектрографа бралась равной 0,02—0,03 мм.

На рис. 1 А представлен участок спектра рассеяния гипса, прилегающий к релеевской линии. На этом же рисунке представлена микрофотограмма, снятая со спектра, дающая наглядное представление о распределении интенсивности в спектре рассеяния гипса при температуре кристалла 20°. Кристалл в этом случае устанавливался таким образом, что его ось симметрии (ось *b* направлена перпендикулярно плоскостям спайности) была перпендикулярна оси пучка возбуждающего света.

Как видно из рис. 1 А, в спектре рассеяния гипса в области малых частот наблюдаются совершенно отчетливо 7 резких линий с частотами: 110; 122; 132; 146; 164; 180 и 210 см⁻¹. При более длительных экспозициях в спектре проявляются еще 4 линии с частотами: 35; 52; 92 и 172 см⁻¹. Широкая линия 172 см⁻¹ ранее не наблюдалась. Из ряда линий, наблюдаемых в области малых частот, особое внимание обращает на себя группа из 4 линий: 110; 122; 132 и 145 см⁻¹. Интенсивность этих линий убывает по мере увеличения частоты. Наибольшую интенсивность имеет линия 110 см⁻¹, наименьшую линия 146 см⁻¹.

Охлаждение кристалла гипса до температуры жидкого азота (-196°) приводит к значительному перераспределению интенсивности в группе из 4 линий (см. рис. 1 Б). При температуре 20° интенсивность линий уменьшается по мере увеличения частоты, а при -196° , наоборот, интенсивность линий увеличивается с частотой. Еще сильнее зависят от температуры линии 210 и 219 см^{-1} ; последняя ранее не наблюдалась в спектре рассеяния гипса и обнаружена впервые нами при низких температурах. Как видно из рис. 1 А, линия 210 см^{-1} имеет очень малую интенсивность, а линия 219 см^{-1} вообще не видна даже на негативе; рис. 1 Б обе линии совершенно отчетливо проявляются в спектре.

Таким образом, с понижением температуры кристалла до -196° в спектре комбинационного рассеяния гипса в области малых частот наблюдается перераспределение интенсивности в группе из 4 линий и сильное возрастание интенсивности линий 210 и 219 см^{-1} .

Для выяснения вопроса о влиянии ориентации кристалла на интенсивность линий спектра малых частот спектр рассеяния гипса снимался также и при такой ориентации кристалла, когда ось b была параллельна оси пучка возбуждающего света. Спектр рассеяния гипса, полученный при этой ориентации кристалла, представлен на рис. 2. На приведенной спектрограмме ясно видно, что в группе из 4 линий наиболее интенсивной является линия 122 см^{-1} ; линии 110 и 132 см^{-1} имеют приблизительно одинаковую интенсивность. Линия 146 см^{-1} при этой ориентации кристалла сильно ослаблена. Приблизительно одной интенсивности здесь линии 163 и 180 см^{-1} .

Сравнение спектрограмм, соответствующих двум различным ориентациям кристалла рис. 1 А и рис. 2, показывает, что интенсивность линий спектра рассеяния малых частот меняется с ориентацией кристалла. В зависимости от ориентации кристалла спектры рассеяния значительно отличаются и по своей интенсивности. Наиболее интенсивный спектр получается в том случае, когда падающий луч направлен перпендикулярно оси b кристалла.

При исследовании состояния поляризации спектра рассеяния гипса мы пользовались установкой, которая применялась в изложенных выше опытах, с тем изменением, что перед щелью спектрографа помещался кристалл исландского шпата; такое расположение поляризатора давало возможность одновременно освещать щель спектрографа двумя резко разделенными пучками рассеянного света, поляризованными в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Освещение кристалла в этих опытах производилось через специальные диафрагмы узкоугольными пучками света.

На рис. 3 приводятся спектры рассеяния кристалла гипса, относящиеся к двум различным компонентам поляризованного рассеянного света. Из рассмотрения этих спектрограмм следует, что распределение интенсивности в спектрах обеих компонент различно, что, несомненно, указывает на различное состояние поляризации комбинационных линий спектра малых частот.

Рассмотрим возможные объяснения наблюдаемым здесь явлениям. Прежде всего обратимся к теории температурной зависимости интенсивности спектра комбинационного рассеяния света. Как показывает теория⁽⁵⁻⁷⁾, интенсивность стоксовых и антистоксовых линий спектра рассеяния первого порядка определяется, соответственно, температурными множителями

$$Q_S^{(1)} = \frac{1}{1 - e^{\hbar\Omega/kT}}, \quad Q_A^{(1)} = \frac{1}{e^{\hbar\Omega/kT} - 1},$$

где Ω — частота смещений линии в спектре рассеяния.

Из приведенных формул следует, что при низких температурах ($kT \ll \hbar\Omega$) интенсивность стоксовых линий должна очень медленно

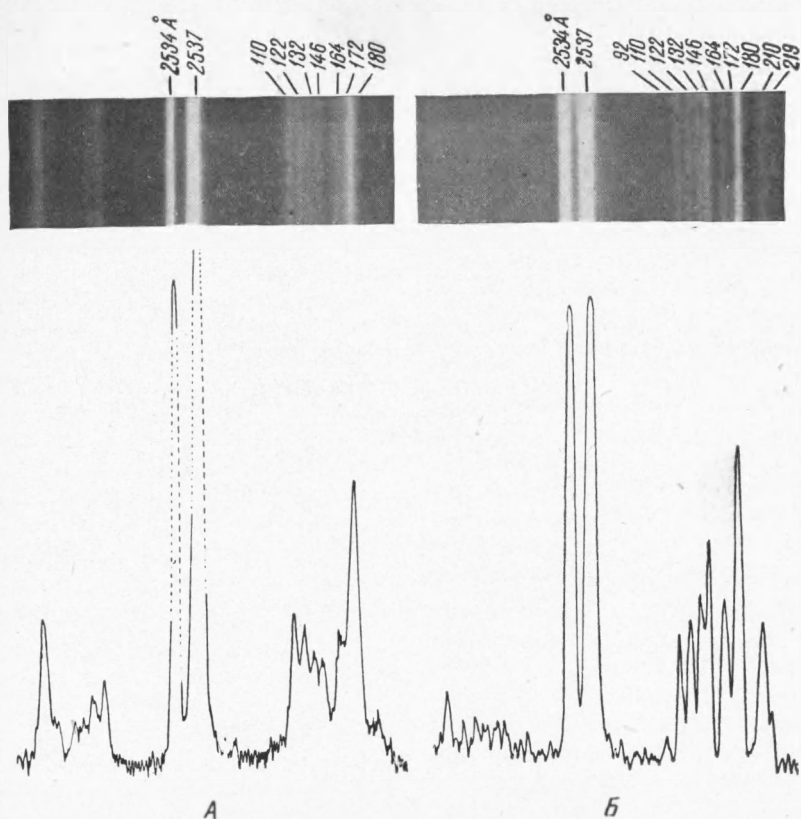


Рис. 1. Спектры и микрофотограммы спектров комбинационного рассеяния гипса. А — при 20° , Б — при -196°

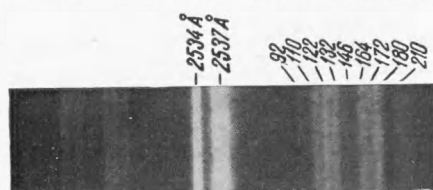


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния гипса; ось b кристалла параллельна оси пучка возбуждающего света

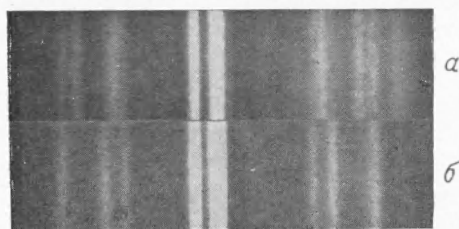


Рис. 3. Компоненты поляризованного света с электрическими векторами: a — параллельным и b — перпендикулярным оси пучка возбуждающего света

расти с температурой, в то время как интенсивность антистоксовых линий возрастает с температурой значительно сильнее.

Исследованию температурной зависимости интенсивности спектров рассеяния кристаллов посвящен ряд экспериментальных работ. В известной работе Г. С. Ландсберга и Л. И. Мандельштама ⁽⁵⁾ с кристаллом кварца приводятся данные о возрастании интенсивности стоксовых линий при повышении температуры кристалла от 295 до 810° К, которые достаточно хорошо совпадают с теоретическими значениями. Позднее Орнштейн и Вен ⁽⁸⁾, а также Венкатесварлю ⁽⁹⁾ в опытах с несколькими кристаллами, включая кварц и кальцит, наблюдали, наоборот, уменьшение интенсивности стоксовых линий с повышением температуры.

В наших опытах с кристаллом гипса, как это следует из изложенного выше, изменение температуры кристалла приводит к перераспределению интенсивности в спектре малых частот (рис. 1). Эта температурная зависимость никак не укладывается в рамки теоретической зависимости интенсивности спектра рассеяния от температуры.

Группа из 4 линий, лежащих в области малых частот спектра рассеяния гипса, по своему характеру напоминает набор ангармонических линий, которые возникают в результате переходов между быстро сходящимися колебательными уровнями энергии. Если допустить возможность такой интерпретации этих линий, то изменение температуры кристалла должно приводить к перераспределению интенсивности в группе согласно закону $e^{-\hbar\Omega/kT}$. Однако наши опыты показывают несоответствие распределения интенсивности в характерной группе линий закону Больцмана (рис. 1 А).

Для выяснения природы наблюдаемой группы линий важное значение имеют исследования состояния поляризации линий спектра и зависимость их интенсивности от ориентации кристалла. В спектре, возникающем вследствие большой ангармоничности колебаний, все линии должны быть одинаково поляризованы и одинаково меняться по интенсивности с изменением ориентации кристалла. Между тем, опыты с ориентированными кристаллами гипса показывают (рис. 1 А и 2), что распределение интенсивности в группе линий меняется в зависимости от ориентации кристалла, а поляризационные исследования (рис. 3) указывают на разное состояние поляризации линий. Таким образом, характерную группу из 4 линий нельзя рассматривать как набор ангармонических линий.

В настоящее время пока еще трудно сделать какие-либо определенные заключения о причинах обнаруженного нами явления. Нам кажется, что наблюдаемую температурную зависимость линий спектра малых частот гипса нужно связывать со структурой решетки реального кристалла.

Как известно, интенсивность линий спектра комбинационного рассеяния определяется из теории поляризуемости; при этом обычно исходят из структуры идеального кристалла, в котором центры тяжести молекул образуют идеально правильную пространственную решетку при строго определенной ориентации осей молекул. Между тем, упорядоченное расположение молекул имеет место только при температуре абсолютного нуля. При нагревании кристалла правильное строение решетки нарушается. Особенно заметное нарушение будет при значительной ангармоничности колебаний, которая возрастает с температурой. Из теоретических исследований Я. И. Френкеля ⁽¹⁰⁾ ориентационного порядка в кристаллах также следует, что с повышением температуры степень ориентации молекул постепенно убывает и при некоторой температуре может наступить полная дезориентация осей молекул в решетке, в то время как правильное расположение центров тяжести по узлам кристаллической решетки еще сохраняется. Таким образом, идеальная кристаллическая решетка в действительности нарушается вследствие теплового движения; при этом следует ожидать и изменения поляризуемости, что должно сказаться на интенсивности линий комбинационного рассеяния. Поэтому при

анализе температурной зависимости линий спектра комбинационного рассеяния света в кристаллах необходимо учитывать не только температурные множители $Q_S^{(1)}$ и $Q_A^{(1)}$, но и считаться с возможностью искажения кристаллической решетки тепловым движением.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР Е. Ф. Гроссу за интерес к настоящей работе.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
6 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Стеханов, ДАН, **92**, 281 (1953). ² F. Rasetti, Nuovo Cimento, **8**, 89 (1931); **9**, 72 (1932). ³ Е. Ф. Гросс, В. И. Вальков, ДАН, **67**, 619 (1949). ⁴ А. И. Стеханов, ЖЭТФ, **20**, 330 (1950). ⁵ Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам, Zs. f. Phys., **60**, 364 (1930). ⁶ И. Е. Тамм, там же, **60**, 345 (1930). ⁷ Е. Ф. Гросс, П. П. Павинский, А. И. Стеханов, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 711 (1948). ⁸ L. S. Ornstein, J. J. Went, Physica, **2**, 503 (1935). ⁹ K. Venkateswarlu, Proc. Ind. Acad. Sci., **14**, 529 (1941). ¹⁰ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.