

## МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*П. А. Бажулин, М. М. Сущинский*

В настоящее время спектры комбинационного рассеяния света используются при решении весьма разнообразных научных и технических проблем. При этом наряду с частотами все более широкое применение находят интенсивности линий. На измерении интенсивностей линий основан количественный молекулярный спектральный анализ по спектрам комбинационного рассеяния. Интенсивности линий комбинационного рассеяния служат важным источником сведений о строении молекул, позволяя находить число однотипных структурных групп, которым принадлежат определенные характеристические линии. В ряде случаев «аномальное» значение интенсивности некоторых комбинационных линий указывает на определенную структурную особенность молекулы (например, сопряжение кратных связей). Поэтому получение надежных и выраженных в одной шкале данных об интенсивностях линий разнообразных веществ имеет большое значение. Далее, в последние годы появился ряд работ, посвященных теории электрооптических параметров в спектрах комбинационного рассеяния—интенсивности и степени деполяризации. При этом для сопоставления теоретических результатов с данными эксперимента также, конечно, нужны точные методы измерения этих параметров. Между тем, данные различных авторов даже в случае наиболее легких для исследования объектов нередко значительно расходятся.

Поскольку строгие методы измерения и обработки экспериментальных данных позволяют, как нам кажется, уже теперь получать однозначные и воспроизводимые значения интенсивностей комбинационных линий, мы считали необходимым сделать краткий обзор этих методов. Подобный обзор тем более необходим, что техника экспериментальных исследований сейчас становится все более разнообразной. В распоряжении экспериментаторов имеются теперь спектральные приборы с большой дисперсией с фотоэлектрической регистрацией спектров и новые источники света—ртутные лампы низкого давления. Для рационального использования этих новых технических средств требуется более глубокий анализ всех факторов, влияющих на измеряемые значения параметров линий в спектрах комбинационного рассеяния.

В первую очередь встает вопрос о том, какие величины нужно измерять в спектрах и как нужно проводить измерения, чтобы результаты их однозначно характеризовали исследуемое вещество. Решение этой задачи имеет некоторые особенности в зависимости от применяемого типа спектрального аппарата и метода регистрации спектров.

Экспериментальное исследование спектров комбинационного рассеяния сопряжено с некоторыми трудностями, которые при изучении эмиссионных спектров возникают лишь в отдельных, сравнительно редких случаях.

Эти специфические трудности связаны прежде всего с тем, что линии комбинационного рассеяния очень слабы и находятся, как правило, на сплошном фоне, интенсивность которого значительна по сравнению с интенсивностью самих линий. Вторая особенность линий комбинационного рассеяния состоит в том, что эти линии имеют значительную собственную ширину, даже для наиболее узких линий в несколько раз превосходящую «нормальную» ширину щели обычно применяемых спектрографов. Поскольку ширина комбинационных линий варьирует в широких пределах—в 10—20 раз, то затруднительно подобрать условия, в которых для всех линий при измерениях в пике линий, получалась бы одна и та же величина, имеющая однозначный физический смысл, т. е. интенсивность в максимуме  $I_0$  или интегральная интенсивность  $I_\infty$ . На измеряемую интенсивность линий комбинационного рассеяния влияют, кроме спектрального аппарата, и другие факторы—ширина и форма возбуждающей линии, степень деполяризации изучаемой линии, температура исследуемого образца; эти факторы также нужно учитывать для получения сопоставимых результатов. Следует упомянуть, наконец, что весь спектр комбинационного рассеяния располагается в довольно узком спектральном интервале  $\sim 300 \text{ \AA}$  (наиболее интересная часть спектра от 0 до  $1600 \text{ см}^{-1}$ ), поэтому некоторые линии взаимно перекрываются.

Указанные трудности делают невозможным простое перенесение методов изучения эмиссионных спектров на спектры комбинационного рассеяния, хотя общие принципы измерения параметров спектральных линий в обоих случаях, конечно, одни и те же.

Величиной, казалось бы наиболее непосредственно характеризующей интенсивность и сравнительно просто измеримой, является интенсивность в пике линии. Однако эта величина, вообще говоря, не имеет однозначного физического смысла. В зависимости от условий измерений интенсивность в пике линии может быть пропорциональна интенсивности в максимуме линии  $I_0$ , интегральной интенсивности  $I_\infty$  или занимать некоторое промежуточное значение. Поэтому, для того чтобы получать путем измерения интенсивностей в пике линий величины  $I_0$  или  $I_\infty$ , нужно специально подбирать условия измерений, сообразуясь с шириной изучаемых линий и искажающим влиянием используемого спектрального прибора. В ряде случаев оказывается более удобным производить съемку спектров в некоторых «промежуточных» условиях, когда непосредственно измеряемые интенсивности в пике имеют лишь условный смысл. Производя градуировку установок, можно перейти от этих условных интенсивностей к величинам  $I_0$  или  $I_\infty$ , но для этого нужно иметь оценку ширины изучаемых линий. В подобном методе исследования большое значение имеет надлежащая стандартизация условий измерений. Практически этот метод оказывается вполне приемлемым для решения ряда задач, в том числе для молекулярного спектрального анализа. Подробное описание таких методов дано в нашей монографии<sup>1</sup>, и мы здесь на них более детально останавливаться не будем. Заметим лишь, что в этом случае не предъявляется больших требований к дисперсии и разрешающей способности спектральных приборов.

Более подробную информацию о линии можно получить, работая со спектральными приборами с большой дисперсией и разрешающей силой, типа спектрометров ДФС-4, ДФС-12. Благодаря фотоэлектрической регистрации спектров, с этими приборами можно непосредственно изучать контуры линий комбинационного рассеяния. При этом можно исключить, в принципе вполне строго, искажающее действие спектрального аппарата и возбуждающей линии и получать истинные контуры комбинационных линий ( $\text{см}^2$ ). Методика подобных исследований подробно описана в работе<sup>3</sup>, поэтому мы здесь лишь кратко наметим общий ход решения этой задачи.

Мы исходим из анализа наблюдаемых контуров комбинационных линий и возбуждающей линии, не делая предварительных предположений об истинной форме этих линий и об аппаратной функции. При этом прежде всего необходимо получить некоторые величины, характеризующие наблюдаемые на спектрограммах линии. Такими величинами, наиболее

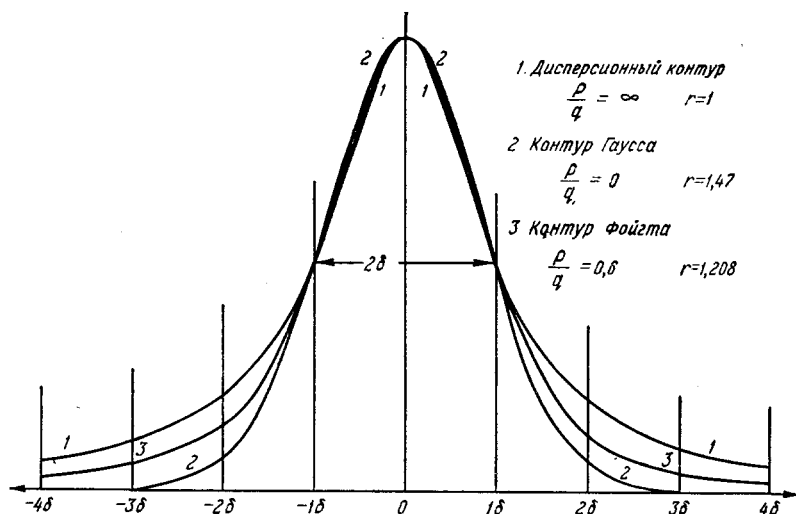


Рис. 1. Контурные опорные линии, применяемые для характеристики формы: 1—дисперсионный контур,  $p/q = \infty$ ,  $r=1$ ; 2—контур Гаусса,  $p/q = 0$ ,  $r=1.47$ ; 3—контур Фойгта,  $p/q = 0.6$ ,  $r=1.208$ .

непосредственно характеризующими изучаемые спектральные линии и в то же время легко поддающимися измерению, являются:

- 1) интенсивность в максимуме линии  $I_0$ ;
- 2) интегральная интенсивность  $I_\infty$ , пропорциональная площади под контуром линии;
- 3) «полуширина» линии  $\delta$  (рис. 1).

Все эти величины измеряются без труда непосредственно на спектрограмме.

Величина  $\delta$  условно характеризует «ширину» линии. Наряду с этой величиной, для характеристики ширины линий применяется «эффективная ширина»  $\delta_{\text{эфф}}$ , которая определяется при помощи соотношения (см. 1):

$$\delta_{\text{эфф}} = \frac{2}{\pi} \frac{I_\infty}{I_0}. \quad (1)$$

Множитель  $2/\pi$  введен из тех соображений, чтобы при дисперсионной форме контура  $\delta_{\text{эфф}}$  и  $\delta$  совпадали. Для контуров другой формы эти величины не совпадают, причем их отношение

$$r = \frac{\delta}{\delta_{\text{эфф}}} \quad (2)$$

зависит от формы линии. Эту величину  $r$  мы предлагаем использовать как «показатель формы», дающий количественную ее характеристику. Несмотря на то, что численно разница между  $\delta$  и  $\delta_{\text{эфф}}$  невелика, показатель формы  $r$  оказывается достаточно чувствительным к изменениям формы, так как величины  $\delta$  и  $\delta_{\text{эфф}}$  независимы и характеризуют свойства линии с разных сторон. Удобство этого показателя в том, что он очень легко может быть определен экспериментально, поскольку для любого наблюдаемого

контура исходные величины ( $I_0$ ,  $I_\infty$ ,  $\delta$ ) определяются при помощи простых измерений.

Зная «показатель формы» для изучаемого контура, легко найти в аналитической форме кривую, аппроксимирующую данный контур. Для этого предварительно нужно установить «шкалу формы линий». В качестве такой шкалы мы предлагаем следующий набор функций.

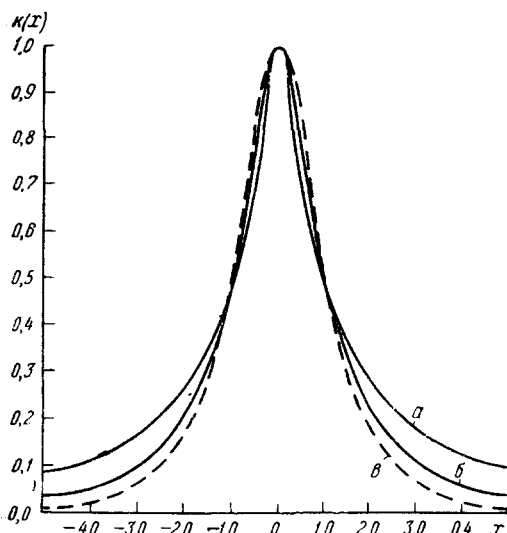


Рис. 2. Функция  $k_4(x)$ : а — при  $B = -0,25$ ; б — при  $B = 0$  (дисперсионный контур); в — при  $B = 0,25$ .

один характеризует ширину, а другой отклонение контура линии от дисперсионного.

На рис. 1 и 2 представлены указанные кривые, а в табл. I приведены их характеристики.

Таблица I

Функция	Обозначения	Полушир.	$I_\infty$	$\delta_{\text{эф}} \Phi = \frac{2I_\infty}{\pi I_0}$	$r = \frac{\delta}{\delta_{\text{эф}} \Phi}$
«Щелевая» функция	$k_{1a}(x)$	$2s$	$\delta$	$\frac{\delta}{(\pi/2)}$	$\frac{\pi}{2} = 1,57$
	$k_{1b}(x)$	$2b$			
	$k_{1c}(x)$	$2b$			
Функция Гаусса	$k_2(x)$	$2q\sqrt{\ln 2}$	$\sqrt{\pi}q$	$\frac{2q}{\sqrt{\pi}}$	$\sqrt{\pi \ln 2} = 1,47$
Дисперсионная функция	$k_3(x)$	$2p$	$\pi p$	$2p$	1,0
$\frac{A}{(1+B)} \left[ \frac{1}{1+\frac{x^2}{a^2}} + B \frac{1-\frac{x^2}{4a^2}}{\left(1+\frac{x^2}{4a^2}\right)^2} \right]$	$k_4(x)$	$2a$	$\frac{\pi a A}{1+B}$	$\frac{2a}{1+B}$	$1+B$

Как можно видеть, приведенная «шкала формы линий» охватывает широкий класс симметричных куполообразных кривых; случай несимметричных кривых рассмотрен в нашей работе <sup>2</sup>, здесь мы на подобных кривых останавливаться не будем.

Для промежуточных значений  $r$  наблюдаемые контуры линий могут быть представлены как «свертки» соответствующих контуров шкалы.

Практически наибольший интерес представляет интервал 2—3, так как в подавляющем большинстве случаев наблюдаемые контуры комбинационных линий и возбуждающей линии попадают в этот интервал. При этом контуры аналитически выражаются в виде так называемой функции Фойгта

$$k(X) = Ap \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Y e^{-t^2} dt}{Y^2 + (X-t)^2}, \quad (3)$$

где  $X = x/q$ ,  $Y = p/q$ . Это — функция с двумя параметрами, причем  $p$  характеризует дисперсионную, а  $q$  — гауссовскую часть контура. Эти параметры могут быть легко определены для данного контура по измеренным значениям  $I_0$ ,  $I_{\infty}$ ,  $\delta$ . А именно, определив для экспериментальной кривой значение  $r$ , по графикам рис. 3 находим величины  $Y = p/q$  и  $X_1 = x_1/q$  ( $x_1$  — абсцисса, соответствующая полуширине контура). Отсюда

$$q = \frac{x_1}{X_1}, \quad p = qY.$$

После того как для наблюдаемых контуров комбинационной линии и возбуждающей линии найдены аппроксимирующие их функции,

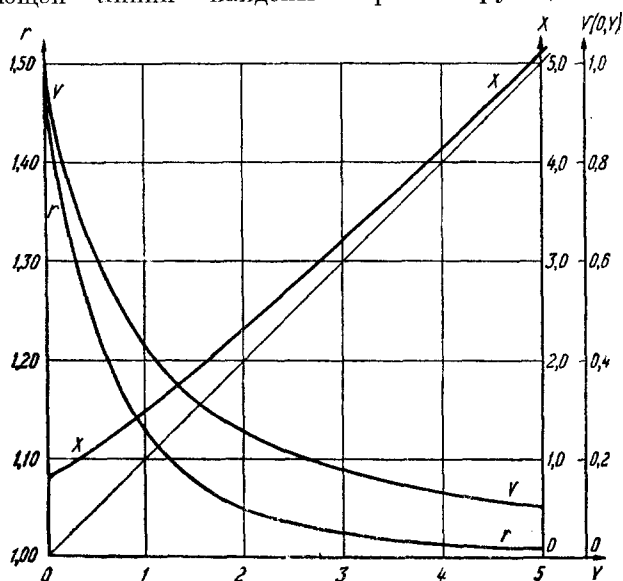


Рис. 3. Графики для определения параметров функции Фойгта по наблюдаемым параметрам линий.

истинный контур комбинационной линии находим снова в виде функции Фойгта, но с параметрами:

$$q_K = \sqrt{q^2 - q_B^2}; \quad p_K = p - p_B, \quad (4)$$

где величины  $q_B$  и  $p_B$  относятся к возбуждающей линии.

Зная  $p_K$  и  $q_K$ , находим  $Y_K = p_K/q_K$  и (вновь по графикам рис. 3)  $(X_1)_K$  и  $r_K = r_{\text{ист}}$ . Отсюда легко находим истинную полуширину линии комбинационного рассеяния

$$\delta_{\text{ист}} = 2(x_1)_K = 2q_K(X_1)_K \quad (5)$$

и

$$(\delta_{\text{эфф}})_{\text{ист}} = \delta_{\text{ист}} / r_{\text{ист}}. \quad (6)$$

На рис. 3 приведен также график функции  $V(0, Y)$ , пользуясь которым можно определить истинную интенсивность в максимуме линии. Таким образом, все параметры истинного контура определяются по наблюдаемым параметрам контуров комбинационной линии и возбуждающей линии путем несложных операций. Соответствующий математический аппарат разработан нами

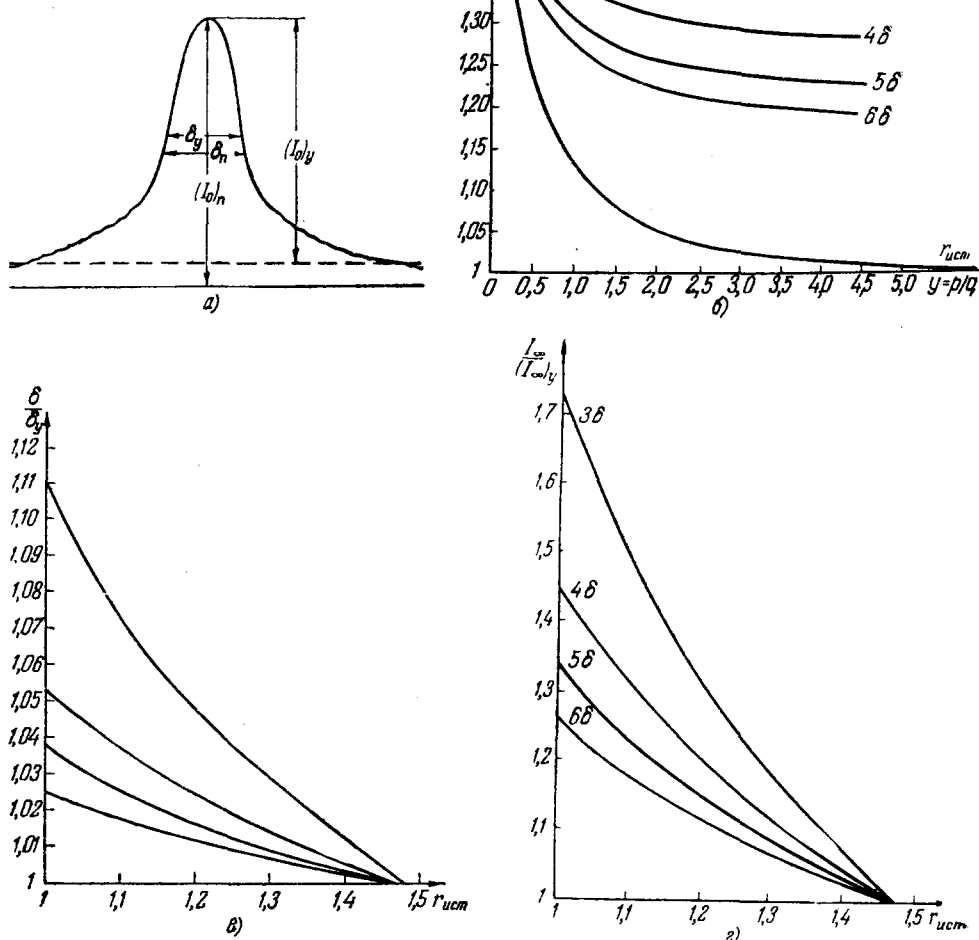


Рис. 4. Учет «усечения» контуров при обработке спектрограмм: а — «полный» и «усеченный» контуры линий; б — графики для внесения поправки в коэффициент формы  $r$ ; в — графики для внесения поправки в ширину линии  $\delta$ ; г — графики для внесения поправки в интегральную интенсивность  $I_{\infty}$ .

и для тех случаев, когда наблюдаемые контуры не выражаются при помощи функций Фойгта<sup>3</sup>.

При измерении интегральных интенсивностей линий задача исключения искажающего влияния спектрального аппарата и возбуждающей линии решается в принципе значительно проще, так как отношение интегральных интенсивностей линий комбинационного рассеяния не зависит от этих факторов. Практически здесь обнаруживается, однако, одна трудность,

имеющая общий характер, но наиболее существенная именно при измерении интегральных интенсивностей линий.

При обработке спектрограмм весьма важно учитывать то, что мы можем проследить контур изучаемой линии практически лишь на ограниченном интервале, тогда как в аналитическом виде контуры линий задаются на бесконечно большом интервале. Это обстоятельство особенно существенно при исследовании линий комбинационного рассеяния, обладающих большой шириной и находящихся обычно на значительном сплошном фоне. Линии комбинационного рассеяния в благоприятных случаях удается проследить на спектрограммах на интервале в 5—6 «полуширин»  $\delta$ , а в ряде случаев приходится довольствоваться интервалом в 3—4  $\delta$ . При этом линия фона, от которой делаются отсчеты интенсивности, приводится между крайними доступными наблюдению точками, т. е. мы «отсекаем» удаленные участки контура и подменяем «полный» контур некоторым «усеченным» контуром (рис. 4, а). Такая замена приводит к ошибкам в определении величин  $I_\infty$ ,  $I_0$ ,  $\delta$  и  $r$ , тем более значительным, чем более «расплывчата» изучаемая спектральная линия и чем меньше ширина интервала, на котором ее удается проследить.

Как видно из рис. 4, а, замена «полного» контура линии «усеченным» контуром менее всего сказывается на величине  $\delta$ . Эта ошибка, если пользоваться интервалами не менее 4  $\delta$ , не превышает нескольких процентов. Поэтому мы можем использовать величину  $\delta_y$ , измеренную на «усеченном» контуре, для оценки ширины интервала. Величины поправок, которые нужно ввести для перехода от величин  $(I_0)_y$ ,  $(I_\infty)_y$ ,  $\delta_y$  и  $r_y$ , определенных для усеченного контура, к значениям этих величин  $(I_0)_n$ ,  $(I_\infty)_n$ ,  $\delta_n$  и  $r_n$  для «полного» контура зависят от формы линии. Мы вычислили эти поправки для различных значений «показателя формы» линии  $r$  и различной ширины интервалов, на которых задан «усеченный» контур. Соответствующие результаты представлены в виде графиков на рис. 4, б, в, г. Пользуясь этими графиками, можно легко для заданной ширины интервала (в единицах  $\delta_y$ ) по величинам  $(I_0)_y$ ,  $(I_\infty)_y$ ,  $\delta_y$  и  $r_y$  найти их значения для «полного» контура. Эти поправки сильно возрастают при малой ширине интервала, на котором задана линия, поэтому желательно использовать возможно более широкий интервал, во всяком случае не менее 4  $\delta$ .

Последующая обработка результатов и нахождение истинных параметров линий комбинационного рассеяния проводятся при помощи приемов, описанных выше.

Мы подробно рассмотрели вопросы, связанные с обработкой спектрограмм и исключением искажающего влияния спектрального аппарата и возбуждающей линии. Этим, однако, не исчерпывается проблема измерения интенсивностей линий комбинационного рассеяния, так как существует еще ряд факторов, влияющих на данный параметр. Заметим, что всегда используются относительные интенсивности линий, поэтому ряд факторов геометрического характера автоматически исключается и задача несколько упрощается. Значение остальных факторов может быть различным, в зависимости от применяемой аппаратуры и условий измерений.

Отметим прежде всего, что при сопоставлении интенсивностей комбинационных линий, имеющих разные частоты, необходимо учитывать различие спектральной чувствительности приемника излучения, а также пропускать спектрографа для разных участков спектра. Учет этих факторов осуществляется без труда путем градуировки применяемой аппаратуры при помощи источника с заданным распределением энергии по спектру (см., например, <sup>1</sup>). Обычно в литературе приводятся значения интенсивностей, уже исправленные на спектральную чувствительность аппарата, поэтому мы более подробно на этом вопросе останавливаться не будем.

Съемка спектров комбинационного рассеяния осуществляется обычно в строго фиксированных геометрических условиях (сосуды определенного размера, заданная длина освещенной части сосуда, неизменное расстояние осветителя и конденсора от щели спектрографа). Благодаря этому при данных условиях съемки, рассеивающий объем изучаемого вещества сохраняется постоянным. Поэтому число рассеивающих молекул зависит от плотности  $d$  и молекулярного веса  $M$  изучаемого вещества. Кроме того, нужно учесть, что яркость рассеянного света, попадающего на щель спектрографа, зависит от показателя преломления  $n$  изучаемого вещества. При учете этих факторов, интенсивность  $I'$  комбинационных линий, отнесенная к 1 грамм-молекуле изучаемого вещества, может быть записана в виде

$$I' = c \frac{IMn^2}{d} F(n, \nu, \rho, \nu_v, T). \quad (7)$$

Здесь  $I$ —измеренное значение интенсивности, исправленное на искажающее влияние спектрального прибора и возбуждающей линии, а также спектральной чувствительности аппаратуры;  $F(n, \nu, \rho, \nu_v, T)$ —множитель, учитывающий остающееся влияние показателя преломления вещества, частоты  $\nu$  и степени деполяризации  $\rho$  изучаемой линии, частоты  $\nu_v$  возбуждающей линии и температуры  $T$ ;  $c$ —константа, зависящая от выбора единиц измерения. Вопрос о том, интенсивность какой линии комбинационного рассеяния должна быть принята за стандарт, более подробно будет обсуждирован в конце статьи.

Множитель  $F$ , описывающий действие на интенсивности линий комбинационного рассеяния перечисленных выше факторов, можно представить в виде произведения

$$F(n, \nu, \rho, \nu_v, T) = f_1(n) f_2(\rho) f_3(\nu, T) f_4(\nu, \nu_v). \quad (8)$$

Рассмотрим каждый из сомножителей этого выражения в отдельности.

1. Влияние показателя преломления  $n$  на интенсивности комбинационных линий не исчерпывается множителем  $n^2$  в формуле (7). Показатель преломления влияет также на коэффициент отражения света на границе вещество—стекло и, следовательно, на световой поток, вступающий в изучаемое вещество. Роль потерь возбуждающего излучения за счет отражения на стенках сосуда сильно зависит от соотношения величин показателей преломления изучаемого вещества и стенок сосуда. Этот фактор подробно рассмотрен в работе Бернштейна и Аллена<sup>4</sup>. Нам кажется, что роль указанного фактора в цитированной работе сильно преувеличена, так как при выходе из вещества возбуждающее излучение частично отражается обратно внутрь сосуда, что значительно снижает роль первого отражения. Эти выводы подтверждают опыты, описанные в работе Соколовской и Раутиана<sup>5</sup>, в которой изучалась интенсивность комбинационного рассеяния в условиях, когда сосуд с исследуемым веществом окружался поочередно рубашкой из жидкостей с различными показателями преломления. По оценкам, приводимым в этой работе, поправка к интенсивности комбинационных линий за счет отражения не превышает 1%, т. е. ею можно пренебречь.

Влияние показателя преломления на интенсивности комбинационных линий может быть связано также с фокусирующим действием сосуда с рассеивающим веществом и с изменением условий отображения рассеивающего объема на щель спектрографа. По данным<sup>5</sup> поправка к интенсивности за счет этих причин при фотографической регистрации спектров пренебрежимо мала, т. е. можно считать  $f_1(n) = 1$ . При фотоэлектрической регистрации спектров задача усложняется вследствие того, что приходится использовать значительную высоту щелей и становится более существен-



ным полное внутреннее отражение рассеянного излучения на стенках сосуда. Таким образом, для оценки фактора  $f_1(n)$  нужны дополнительные исследования. Некоторую неопределенность значения этого фактора при фотоэлектрической регистрации спектров можно устранить, применяя сосуды для рассеяния специальной формы. Исследования в этом направлении проводятся в настоящее время в нашей лаборатории Г. В. Перегудовым.

2. Влияние различия степени деполяризации  $\rho$  линий комбинационного рассеяния на измеряемые значения интенсивностей изучалось в ряде работ <sup>4, 6, 7</sup>. В настоящее время этот вопрос изучается нами детально. Предварительное рассмотрение, проведенное в нашей лаборатории <sup>8</sup>, приводит к следующему выражению для соответствующего множителя в формуле (8):

$$f_2(\rho) = \left\{ 1 + \gamma \frac{1-\rho}{1+\rho} + (k-1) \left[ \frac{\rho}{1+\rho} + \frac{1-\rho}{1+\rho} (\beta + \gamma - \Delta) \right] \right\}^{-1}. \quad (9)$$

Здесь  $k$  характеризует поляризующее действие спектрального аппарата. Если  $J_{||}$  и  $J_{\perp}$  — интенсивности компонент падающего на щель света с колебаниями электрического вектора соответственно параллельными и перпендикулярными щели, а  $J'_{||}$  и  $J'_{\perp}$  — то же на выходе из прибора, то

$$\frac{J'_{\perp}}{J'_{||}} = k \frac{J_{\perp}}{J_{||}}. \quad (10)$$

Параметры  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\Delta$  характеризуют осветитель. При этом если  $Oy$  — направление наблюдения, а щель параллельна  $Oz$ , то (рис. 5)

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \overline{\cos^2 \vartheta}, \\ \beta &= \overline{\sin^2 \varphi}, \\ \Delta &= \overline{\cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi}, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

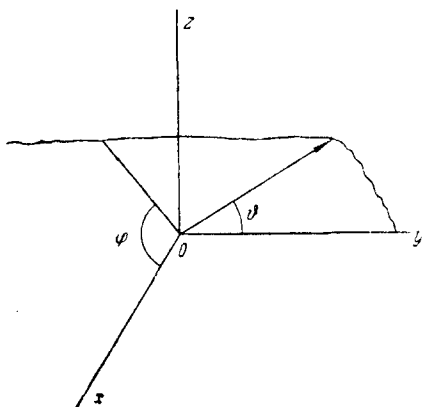


Рис. 5. К измерению фактора  $f_2(\rho)$ .

где усреднение производится по всем возможным значениям углов с учетом распределения интенсивности по углам. Параметры  $k$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\Delta$  можно определить экспериментально. Значения этих параметров для некоторых типичных случаев приведены в табл. II.

Таблица II

Параметры осветителей, применяемых для съемки спектров комбинационного рассеяния

Тип осветителя	$\beta$	$\gamma$	$\Delta$	$f_2(\theta/2)/f_2(0)$
С эллиптическими зеркалами . . . . .	0,5	0,1	0,05	при $\kappa=2$
С фокусировкой лампы на сосуд при помощи цилиндрических линз . . . . .				1,09
Спиральная лампа . . . . .	0,0	0,1	0,0	0,81
	0,5	0,2	0,1	1,18

Для того чтобы при использовании спектральных аппаратов с  $k \neq 1$  различие степени деполаризации линий приводило лишь к небольшому поправкам при измерении их интенсивностей, необходимо равномерное освещение образца в плоскости, перпендикулярной к направлению наблюдения ( $\beta=1/2$ ). Это условие приближенно выполняется в стандартных осветителях с эллиптическими отражающими стенками, или при применении спиральных ламп. Необходимо также, чтобы освещение было сосредоточено преимущественно в направлении, перпендикулярном к оси сосуда (малые значения  $\gamma$  и  $\Delta$ ). Это условие также выполняется в стандартных эллиптических осветителях (см. табл. II). Благодаря этому при работе с такими осветителями максимальная поправка интенсивности за счет различия степени деполаризации сравниваемых линий не превышает 10% и может быть легко учтена, если известны, хотя бы грубо, значения  $\rho$ .

Если применяются осветители с фокусировкой ламп на сосуд при помощи цилиндрических линз, то поправка может достигать значительно больших значений (см. табл. II), и правильный учет ее имеет важное значение. В связи с этим следует заметить, во избежание недоразумений, что приводимая в работе <sup>4</sup> формула для поправки справедлива только, если понимать под  $\rho$  наблюдаемые значения степени деполаризации при строго определенных условиях измерений, а именно, при  $\beta=0$  (в установках с трубчатыми поляроидами на рассеивающем сосуде, дополнительным условием является  $k=1$ ).

3. Значения параметров линий комбинационного рассеяния зависят, вообще говоря, от температуры. При этом температурная зависимость интенсивности комбинационных линий не согласуется с формулой

$$I \sim \left[ 1 - \exp \left( -\frac{h\nu}{kT} \right) \right]^{-1}, \quad (12)$$

вытекающей из элементарной теории явления. Поэтому вряд ли имеет смысл включать множитель (12) в формулу для интенсивности, как это сделано в работе <sup>4</sup>.

Исследование «аномальной» зависимости параметров линий комбинационного рассеяния от температуры посвящен ряд работ Я. С. Бобовича и соавторов <sup>9</sup>, А. И. Соколовской и П. А. Бажулина <sup>10</sup>, А. В. Ракова <sup>11</sup>, Н. И. Резаева <sup>12</sup> и других авторов. Для иллюстрации мы приводим в табл. III данные для нескольких линий бензола и циклогексана. Как можно видеть, параметры линий комбинационного рассеяния меняются с температурой довольно сложным образом, причем, по-видимому, наиболее стабильна интегральная интенсивность. Ввиду отсутствия теории этой зависимости нам кажется, что в настоящее время наиболее целесообразно ограничиться стандартизацией условий измерений. В соответствии с этим в монографии <sup>1</sup> все данные были отнесены к температуре 30° С. При небольших колебаниях температуры, с которыми приходится сталкиваться в экспериментальных исследованиях, например колебаниях в пределах  $\pm 10^\circ$ , изменения интенсивности еще невелики и ими можно пренебречь. При более сильных изменениях температуры соответствующий множитель  $f_3(\nu, T)$  должен определяться экспериментально для каждой исследуемой линии.

4. Множитель, учитывающий зависимость интенсивности комбинационных линий от частоты, в большинстве случаев может быть записан в виде

$$f_4(\nu, \nu_B) = \frac{1}{(\nu_B - \nu)^4}. \quad (13)$$

Однако в случаях, когда  $\nu_B$  близка к частоте электронного перехода  $\nu_e$  (например, для соединений с сопряженными кратными связями), эта формула становится непригодной. Исследованию зависимости интенсивности

комбинационных линий от частоты возбуждающего света посвящено большое число работ (см., например, <sup>13-16</sup>). Не вдаваясь в подробности, отметим, что указанная зависимость может быть приближенно учтена путем замены формулы (13) полуэмпирическим выражением

$$f_4(\nu, \nu_B) = \frac{[(\nu_e^2 - \nu_B^2)^2 + 4\gamma^2 \nu_e^2]^2}{(\nu_B - \nu)^4 (\nu_e^2 + \nu_B^2)^2}, \quad (14)$$

в котором постоянные  $\nu_e$  и  $\gamma$  должны для данной колебательной частоты  $\nu$  определяться из опыта.

В проведенном выше рассмотрении, проводя учет влияния различных факторов на измеряемые значения интенсивностей линий комбинационного рассеяния, мы не разграничивали резко случаи фотографической и фотоэлектрической регистрации спектров. Некоторые специфические

Таблица III

Зависимость параметров линий комбинационного рассеяния от температуры

Вещество	$\Delta\nu$	$t^\circ \text{C}$	$I_\infty$	$I_0$	$\delta$
Циклогексан	802	+20	100	250	2,1
		+70	96	205	2,2
	1029	+20	100	110	10,5
		+70	82	79	14,2
	1267	+20	100	98	10,8
		+70	86	72	14,8
	1445	+20	100	92	13,2
		+70	84	68	16,9
Бензол	607	+20	100	100	6,6
		+70	98	73	9,2
	992	+20	100	100	1,7
		+70	70	61	2,1
	1586	+20	100	100	12,5
		+70	95	70	17,9
	1606	+20	100	100	8,8
		+70	99	77	11,4

особенности того или другого метода регистрации проявляются при измерении интенсивностей, но их влияние может быть учтено. Таким образом, мы полагаем, что при любом методе регистрации спектров, при надлежащем учете всех искажающих факторов, могут быть получены взаимно воспроизводимые значения интенсивностей линий комбинационного рассеяния, которые могут служить как для целей молекулярного спектрального анализа, так и для решения задач теоретического характера.

В заключение мы рассмотрим вопрос о выборе единиц измерения для интенсивностей линий комбинационного рассеяния. В наших исследованиях мы используем всегда шкалу интенсивностей, в которой интенсивность в максимуме линии  $802 \text{ см}^{-1}$  циклогексана принята равной 250 единицам. Интегральная интенсивность той же линии принята равной 500 единицам и так как данная линия имеет дисперсионную форму, а ее полуширина

$\delta = 2 \text{ см}^{-1}$ , то для этой линии

$$\delta = \delta_{\text{эфф}} = I_{\infty}/I_0.$$

Если все интенсивности линий комбинационного рассеяния выражены в указанной шкале, то отношение  $I_{\infty}/I_0$  численно равно эффективной ширине линии  $\delta_{\text{эфф}}$ , выраженной в  $\text{см}^{-1}$ . Заметим, что столь простое и наглядное соотношение между величинами  $I_{\infty}$ ,  $I_0$  и  $\delta_{\text{эфф}}$  является следствием того, что выбранная нами в качестве стандарта линия  $802 \text{ см}^{-1}$  циклогексана имеет правильную дисперсионную форму. Для линий со сложным контуром, например для часто используемой в качестве стандарта линии  $459 \text{ см}^{-1}$   $\text{CCl}_4$ , такие соотношения не выполняются. Поэтому, выбирая в качестве стандарта линию  $459 \text{ см}^{-1}$   $\text{CCl}_4$ , приходится вводить две несвязанные между собой (или связанные весьма искусственно) шкалы интенсивностей: одну для величин  $I_0$ , вторую — для  $I_{\infty}$ , что, конечно, неудобно. Другие соображения против использования линии  $459 \text{ см}^{-1}$  как стандарта интенсивностей приведены в монографии<sup>1</sup>, и мы возвращаться к их обсуждению здесь не будем.

Поскольку во многих работах приводятся все же данные по интенсивностям, отнесенные к линии  $459 \text{ см}^{-1}$   $\text{CCl}_4$ , мы считали необходимым тщательно измерить параметры этой линии. Полученные значения для интегральных интенсивностей таковы:

$$\frac{I_{\infty}(459)}{I_{\infty}(802)} = 2,9.$$

Для «приведенных» интенсивностей  $I'$ , в соответствии с формулой (7), находим

$$\frac{I'_{\infty}(459)}{I'_{\infty}(802)} = 2,7.$$

В этих измерениях использовался спектрометр с дифракционной решеткой, описанный в работе<sup>17</sup>. Обработка экспериментальных данных производилась при помощи методов, описанных в настоящей работе.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, 1956.
2. М. М. Сущинский, ЖЭТФ 25, 87 (1953).
3. М. М. Сущинский, Докторская диссертация, М., ФИАН СССР, 1957.
4. H. I. Bernstein, G. Allen, J. Opt. Soc. Am. 45, 237 (1955).
5. А. И. Соколовская, С. Г. Раутиан, Оптика и спектроскопия, 6, 51 (1959).
6. D. H. Rank, Anal. Chem. 19, 766 (1947).
7. L. A. Woodward, D. A. Long, Trans. Faraday Soc. 45, 1131 (1949).
8. Ю. И. Наберухин. Дипломная работа, ФИАИ, 1958.
9. Я. С. Бобович, ДАН СССР 98, 39, 1954; Я. С. Бобович, В. М. Пивоваров, Оптика и спектроскопия 3, 227 (1957); ДАН СССР 97, 5 (1954).
10. А. И. Соколовская, П. А. Бажулин. Физич. сб. Львовского Гос. университета 3 (8), 225 (1957).
11. А. В. Раков, Физич. сб. Львовского Гос. университета 3 (8), 229 (1957).
12. Н. И. Резаев, Физич. сб. Львовского Гос. университета 3 (8), 230 (1957).
13. П. П. Шорыгин, А. П. Финкельштейн, ЖФХ 26, 1272 (1952).
14. П. П. Шорыгин, А. Х. Халилов, ДАН СССР 81, 1031 (1951).
15. Л. З. Оситянская, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1955.
16. В. А. Зубов, Дипломная работа, МГУ, 1955.
17. В. А. Зубов, Г. Г. Пестраш, М. М. Сущинский, ПТЭ (в печати).