

535.36

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА***Я. С. Бобович*

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Большие успехи в спектроскопии комбинационного рассеяния света связаны с измерением колебательных частот. Однако весьма ценная информация о составе и структуре вещества содержится также и в электрооптических параметрах спектра — интенсивности и состоянии поляризации его полос. Она стала особенно доступной в результате быстрого развития фотоэлектрической техники регистрации спектров и создания новых спектральных приборов, источников возбуждения и приемов исследования. Именно благодаря тому, что в руках экспериментаторов оказалась достаточно совершенная аппаратура, исчерпывающее решение смогли получить такие «старые» задачи, как исследование рассеяния в газах и в порошкообразных телах, играющие очень большую роль в определении некоторых молекулярных характеристик, а также в связи с различными аспектами проблемы межмолекулярного взаимодействия. Интенсивно стали разрабатываться вопросы резонансного комбинационного рассеяния — явления, лежащего на стыке двух областей спектроскопии (рассеяния и люминесценции), а поэтому чрезвычайно важного для понимания природы взаимодействия света с веществом. Полученные при этом результаты нашли интересные применения в структурных исследованиях сложных органических соединений. Открылась возможность широкого исследования различных стеклообразных систем. Появились, наконец, новые направления — спектроскопия стимулированного рассеяния, быстропротекающих процессов, окрашенных веществ, высокой разрешающей силы, — имеющие большие перспективы дальнейшего развития и разнообразного приложения.

Все отмеченные выше обстоятельства делают актуальной задачу описания новой экспериментальной техники и методов исследования, используемых в спектроскопии комбинационного рассеяния. С другой стороны, резкое повышение точности измерений заставляет также сконцентрировать внимание на проблеме учета влияния различных факторов, способных исказить физический смысл измеряемых величин. Этим целям и служит настоящий обзор. Основное место в нем занимают те вопросы, которые мало отражены или не нашли вовсе отражения в предшествующей обзорной литературе, либо получили новое существенное развитие в последние годы, либо, наконец, поддаются альтернативному истолкованию. К числу их относится описание современных фотографических и фотоэлектрических установок, всевозможных источников возбуждения спектров и способов их питания, методов исследования порошков, газов и паров при

умеренных и высоких давлениях, анализ условий получения сопоставимых значений интенсивности полос и, в частности, учет влияния на измеряемые величины показателя преломления жидкой среды и некоторые другие вопросы. Изложение иных сторон проблемы можно найти в обзорных и оригинальных статьях¹⁻¹⁵.

§ 2. ИНТЕНСИВНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛОС РАССЕЯНИЯ В ГАЗООБРАЗНОЙ СРЕДЕ

Из общих представлений о явлении комбинационного рассеяния света следует, что электрооптические свойства спектров — интенсивность и состояние поляризации полос — зависят от ряда молекулярных характеристик^{16, 17}. В полуклассической теории явления обычно оперируют величиной, эффективно учитывающей эти характеристики, — производной поляризуемости a' по нормальной колебательной координате. Для анизотропных молекул это тензорная величина, определяемая инвариантами, так называемыми следом

$$a' = \frac{\alpha'_1 + \alpha'_2 + \alpha'_3}{3} \quad (1)$$

и анизотропией

$$b' = \sqrt{\frac{1}{2} [(\alpha'_1 - \alpha'_2)^2 + (\alpha'_2 - \alpha'_3)^2 + (\alpha'_3 - \alpha'_1)^2]}, \quad (2)$$

где α'_1 , α'_2 и α'_3 — значения производных поляризуемости по трем взаимно перпендикулярным направлениям («главные значения» a'). При наблюдении рассеяния под углом $\pi/2$

к направлению облучения интенсивность полос пропорциональна некоторой комбинации инвариантов тензора a' :

$$I_{\pi/2} \sim (45a'^2 + 13b'^2). \quad (3)$$

Реальные установки, с помощью которых получают спектры комбинационного рассеяния, отличаются, однако, большой апертурой возбуждающего света. Этим достигается эффективность облучения. Строго говоря, даже апертуру рассеянного пучка, используемого спектральным прибором, не всегда можно считать пренебрежимо малой. Поэтому, как

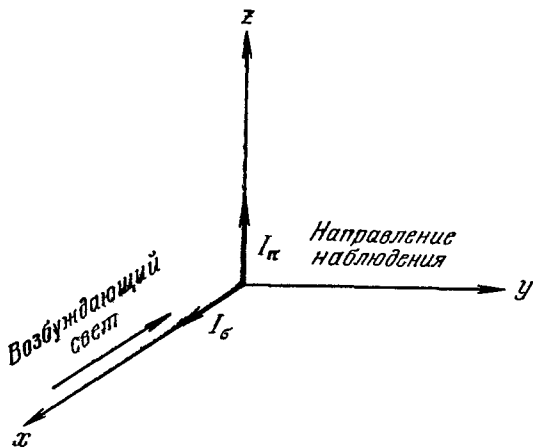


Рис. 1. Геометрия идеализированного опыта с комбинационным рассеянием света.

правило, необходимо учитывать угловое распределение интенсивности рассеяния. Согласно Плачеку^(16, см. также 18) для параллельного пучка это распределение имеет вид

$$I_{\varphi} = I_{\pi/2} \left(1 + \frac{1 - \rho_{\pi/2}}{1 + \rho_{\pi/2}} \cos^2 \varphi \right), \quad (4)$$

где φ — угол, под которым ведется наблюдение, а $\rho_{\pi/2}$ — истинная степень деполаризации полосы комбинационного рассеяния.

Чтобы понять физический смысл последней величины, рассмотрим идеализированную схему опыта на рис. 1. Пусть возбуждающий (естествен-

ный) свет падает на систему в направлении оси x , а наблюдение ведется в направлении оси y . Разложим рассеянный свет с помощью подходящего анализатора (призм Волластона или Осипова, поляроидных пленок) на две компоненты, одной из которых соответствует колебание электрического вектора вдоль оси z , другой — вдоль оси x (π - и σ -компоненты). Согласно расчету, для системы свободно ориентированных молекул будет справедливо соотношение

$$\frac{I_{\sigma}}{I_{\pi}} = \varrho_{\pi/2} = \frac{6b'^2}{45a'^2 + 7b'^2}. \quad (5)$$

Оказывается, далее, что $\varrho_{\pi/2}$ — степень деполяризации полос комбинационного рассеяния — может меняться лишь в сравнительно узких пределах значений (от 0 до 6/7). Эти значения характеризуют тип и симметрию колебания, а также симметрию равновесной конфигурации ядер.

Если реальная установка, с помощью которой ведется исследование, отличается большой апертурой освещения только вдоль оси $kyety$, то угол $\bar{\varphi}$ в выражении (4) принимает смысл некоего среднего эффективного угла $\bar{\varphi}$. В этом случае интенсивность полос описывается выражением

$$I_{\bar{\varphi}} \sim (45a'^2 + 13b'^2) \left(1 + \frac{1 - \varrho_{\pi/2}}{1 + \varrho_{\pi/2}} \cos^2 \bar{\varphi} \right), \quad (6)$$

которое можно практически использовать после предварительного измерения степени деполяризации $\varrho_{\pi/2}$ и эффективного угла $\bar{\varphi}$. О методе определения последней величины будет сказано ниже.

Существуют, однако, и другие, более практичные пути решения задачи об измерении интенсивности полос, свободном от влияния искажающих факторов рассматриваемого характера. Один из них был предложен Бернштейном и Алленом¹⁹. Простым преобразованием нетрудно показать справедливость тождества

$$(45a'^2 + 13b'^2) \equiv (45a'^2 + 7b'^2) (1 + \varrho_{\pi/2}). \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), имеем

$$I_{\bar{\varphi}} \sim (45a'^2 + 7b'^2) (1 + \varrho_{\pi/2}) \left(1 + \frac{1 - \varrho_{\pi/2}}{1 + \varrho_{\pi/2}} \cos^2 \bar{\varphi} \right). \quad (8)$$

По расчетам Мартина¹⁹ степень деполяризации $\varrho_{\bar{\varphi}}$, измеренная классическим методом (анализатор в пучке рассеянного света) на широкоапертурной установке, удовлетворяющей отмеченному выше условию, связана с инвариантами тензора a' и углом $\bar{\varphi}$ соотношением

$$\varrho_{\bar{\varphi}} = \frac{3b'^2 (1 + \sin^2 \bar{\varphi}) + (45a'^2 + 4b'^2) \cos^2 \bar{\varphi}}{45a'^2 + 7b'^2}. \quad (9)$$

В результате совместного решения (5), (6) и (9) получается следующее простое выражение:

$$I_{\bar{\varphi}} \sim (45a'^2 + 7b'^2) (1 + \varrho_{\bar{\varphi}}). \quad (10)$$

Для перехода к интенсивности на выходе установки, т. е. к непосредственно измеряемой на опыте величине, необходимо ввести коэффициент K , характеризующий суммарное поляризующее действие спектрального прибора и фотокатода приемника:

$$\varrho_{\bar{\varphi}}' = K \varrho_{\bar{\varphi}}. \quad (11)$$

Таким образом, решение поставленной задачи — получение сопоставимых значений интенсивности — сведено к одному дополнительному, сравнительно простому измерению степени деполяризации $Q_{\bar{\varphi}}$, искаженной конечной продольной апертурой возбуждающего пучка света в используемой установке. В этом и состоит метод Бернштейна и Аллена¹⁹.

Будучи довольно простым, метод Бернштейна и Аллена вместе с тем позволяет несколько увеличить точность измерений по сравнению с ранее описанным методом, требующим данных о $Q_{\pi/2}$ полос и о $\cos^2 \bar{\varphi}$ установки. Действительно, выражение (9) можно записать в следующей форме:

$$Q_{\bar{\varphi}}' = K (Q_{\pi/2} \sin^2 \bar{\varphi} + \cos^2 \bar{\varphi}). \quad (12)$$

Видно, что между величинами $Q_{\bar{\varphi}}'$ и $Q_{\pi/2}$ имеется линейная зависимость. При значениях $K > 1$ масштаб измеряемых величин практически не сокращается. В итоге, ввиду того, что эффективность широкоапертурной поляризационной установки выше, чем узкоапертурной, точность измерения степени деполяризации увеличивается, а с нею и точность измерения интенсивности полос $I_{\bar{\varphi}}$. Из выражения (12) непосредственно вытекает и способ определения величины $\cos^2 \bar{\varphi}$.

С целью дальнейшей интенсификации освещения образца при измерении степени деполяризации можно было бы пытаться увеличить и поперечную апертуру пучка света. Такое средство оказывается, однако, непрактичным в классической поляризационной установке, потому что оно приводит к сокращению диапазона возможных значений для $Q_{\text{изм}}$. Лишен этого недостатка другой метод измерения степени деполяризации, который и нашел весьма широкое распространение в последние годы²⁰⁻²². Его сущность заключается в следующем.

Последовательно проводятся два измерения. При одном из них на кювету надевается свернутая в виде трубки поляроидная пленка, пропускающая свет с электрическим вектором, параллельным оси кюветы, при другом — с электрическим вектором в перпендикулярной плоскости. Расчеты показывают, что отношение соответствующих величин равно $Q_{\pi/2}$, если только апертура света ограничена вдоль кюветы. В случае всестороннего освещения кюветы $(Q_{\text{изм}})_{\text{тр}}$ передается выражением (12). Последнее обстоятельство — возможность всестороннего освещения — является источником большой эффективности рассмотренного метода, способствующей повышению точности измерений. Поэтому в выражение (10) вместо $Q_{\bar{\varphi}}$ целесообразно подставлять величину $(Q_{\text{изм}})_{\text{тр}}$. Как показывают простые соображения^{21, 23}, достаточно даже ограничиться составляющей поляризации, для которой электрический вектор перпендикулярен к оси кюветы. Условие применимости этих результатов будет сформулировано ниже.

Большую ясность в детали проблемы влияния геометрии освещения на измеряемую интенсивность линий внесло исследование Наберухина²⁴. Рассматривая совместно геометрию освещения, потери на отражение света на границе «воздух — стекло кюветы» и поляризующее действие спектрального прибора, Наберухин показал, что интенсивность линии в общем случае может быть записана в виде сложной функции четырех эффективных параметров осветителя, величины K и истинной степени деполяризации $Q_{\pi/2}$:

$$I \sim (45a'^2 + 13b'^2) \left\{ 1 - \frac{1-\delta}{1+Q_{\pi/2}} + \frac{1-Q_{\pi/2}}{1+Q_{\pi/2}} \gamma + (K+1) \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{Q_{\pi/2}}{1+Q_{\pi/2}} \frac{\delta+1}{2} + \frac{1-Q_{\pi/2}}{1+Q_{\pi/2}} (\gamma + \beta - \Delta) \right] \right\}. \quad (13)$$

Для шкалы, в основу которой положена величина $45a'^2 + 7b'^2$, выражение (13) преобразуется к виду

$$I \sim (45a'^2 + 7b'^2) \left[1 - (1 - \delta) \left(1 - \frac{\rho_{\pi/2}}{2} \right) - (1 - \rho_{\pi/2})(\beta - \Delta) \right] (1 + \rho_{\phi}^{\prime}). \quad (14)$$

При $K = 1$ (неполяризующие приборы) выражение (13) значительно упрощается,

$$I \sim (45a'^2 + 13b'^2) \left\{ 1 - \frac{1 - \delta}{1 + \rho_{\pi/2}} + \frac{1 - \rho_{\pi/2}}{1 + \rho_{\pi/2}} \gamma \right\}, \quad (15)$$

отличаясь от (6) лишь членом $(1 - \delta)/(1 + \rho_{\pi/2})$, характеризующим влияние потерь на отражение. В работе²⁴ описывается процедура определения параметров β , γ , δ и Δ и приводятся их численные значения для типичных осветителей. Все это позволило автору²⁴ определить границы применимости рассмотренных выше поправок на измеряемую интенсивность полос. В частности, им показано, что условием возможности использования значений $(\rho_{\text{изм}})_{\text{тр}}$ в выражении (10) или просто той составляющей поляризации, для которой световой вектор перпендикулярен к оси кюветы, является равномерность освещения в плоскости (x, z) («вокруг кюветы»; см. рис. 1). Это требование как раз и реализуется в наиболее широко применяемых осветителях — эллиптическом и со спиральными лампами и рассеивающими экранами.

Пытаясь получать стандартные значения интенсивности в общем случае с помощью выражений (13) и (14), нельзя упускать из виду точность, с которой определяются входящие в них параметры. Если исходить из того, что средняя точность измерения интенсивности составляет $\pm 1\%$, а также учитывать специфические ошибки поляризационных измерений, то точность определения параметров окажется равной, самое лучшее, $\pm 10\%$. Это приводит к еще большему разбросу значений интенсивности. Поэтому во многих случаях введение дополнительных параметров не будет окупаться, т. е. уточнение измеряемой интенсивности будет иллюзорным.

В ы в о д ы. Точные значения интенсивности, из которых исключено влияние степени деполаризации полос и геометрии возбуждения, целесообразно получать с помощью стандартной аппаратуры с заведомо известной геометрией освещения.

Для этого в принципе можно было бы применять осветитель, состоящий из двух прямых ламп в горизонтальном расположении, без ограничения продольной апертуры и с таким расстоянием от кюветы, чтобы поперечная апертура освещения не превосходила приблизительно 10° , вводя поправку в результаты измерений в форме множителя $(1 + \rho_{\phi}^{\prime})$, по Бернштейну и Аллену. Такая установка, однако, не очень светосильна, потому что она исключает использование отражающих или рассеивающих экранов, а также спектрографов с большим относительным отверстием камеры. Сама же поправка в столь простом виде оправдывается только в случае неполяризующих приборов²⁴.

Полностью свободен от всех перечисленных недостатков метод, при котором измерения всегда ведутся с включением поляроидной трубки в пучок возбуждающего света, пропускающей свет с электрическим вектором в плоскости, перпендикулярной к оси кюветы. Единственное условие применимости этого метода — равномерное, всестороннее освещение образца — легко реализуется на практике. По этим причинам рассматриваемый метод заслуживает безусловного предпочтения.

§ 3. ИНТЕНСИВНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛОС РАССЕЯНИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Жидким рассеивающим средам свойствен довольно широкий интервал значений показателя преломления. Последние могут влиять на интенсивность рассеянного света, фактически достигающего приемника. Зависимость между интенсивностью и показателем преломления в общем случае обусловлена совокупностью ряда оптических эффектов и межмолекулярного взаимодействия; она сложна, не поддается точному количественному расчету и не может быть представлена в аналитической форме. В некоторых работах основная роль приписывается какому-либо одному из факторов в ущерб всем остальным^{19, 23, 25, 26, 11}. Ряд авторов пользуется разными терминами для описания одного и того же явления, что вносит путаницу в толкование результатов²⁵⁻²⁷. При анализе проблемы встречаются и принципиальные ошибки. В задачу настоящего раздела входит попытка качественно рассмотреть всю проблему в целом.

А. Оптические эффекты

Эти эффекты охватывают поведение как возбуждающего света, так и рассеянного. Прежде чем попасть из воздуха в жидкую среду, пучок возбуждающего света частично отражается на границе со стеклом кюветы. Соответствующие потери света, однако, постоянны для данного сорта стекла и они нас в данном случае не интересуют. Зато отражение на другой границе раздела «стекло кюветы — жидкость» будет зависеть от показателя преломления жидкости и в принципе может исказить измеряемые величины. Однако простые соображения, высказанные Рн²⁵, а также непосредственные измерения в работе Соколовской и Раутиана²⁶, показывают, что для реальных случаев величина потерь на этом отражении пренебрежимо мала.

Другой фактор, относящийся к возбуждающему пучку, связан с его геометрией внутри кюветы. Для элементарного объема эффективность рассеяния будет определяться освещенностью вещества. Она не зависит от показателя преломления $n_{ж}$. Когда же в рассмотрение вводится кювета конечных размеров, приходится считаться с длиной лучей, испытывающих преломление на границе с жидкостью. Это обстоятельство учтено в работе Рн²⁵ для идеализированных условий освещения цилиндрической кюветы, когда апертура света вдоль кюветы ограничена с помощью диафрагм («плоский случай»). Расчет показал, что эффективность возбуждения пропорциональна $n_{ж}$ *).

При измерении интенсивности полос в спектрах ограничительные диафрагмы обычно не применяются. Поэтому в общем случае необходимо также учитывать влияние и продольной апертуры. При этом заведомо ясно, что длина преломленных лучей вдоль кюветы будет уменьшаться с ростом $n_{ж}$. Следовательно, возможна по крайней мере частичная компенсация того же эффекта в сечении кюветы.

Полный математический анализ этого вопроса был проведен В. П. Козловым. Рассматривалось эллиптическое сечение всесторонне и равномерно освещенной цилиндрической кюветы. Оказалось, что в этих реальных условиях средняя длина преломленных лучей не зависит от показателя преломления среды. Тем самым и было доказано, что вводить какие-либо поправки на изменение геометрии возбуждающего пучка в жидкости нет необходимости.

*) Наличие симбатности между той и другой величинами очевидна и без расчета, простая же пропорциональность является следствием принятых упрощений в работе²⁵.

Иначе обстоит дело с геометрией рассеянного пучка: она требует введения поправок. К этому вопросу можно подойти с двух точек зрения. В первой из них учитывается скачок яркости пучка при выходе в воздух — фотометрической величины, существенной для регистрируемого спектра. Соответствующий коэффициент равен $1/n_{ж}^2$. Следовательно, для получения сопоставимых данных об интенсивности полос измеряемые величины нужно умножить на $n_{ж}^2$ ^{23, 26}. Другой подход к вопросу основан на рассмотрении эффективного объема кюветы, т. е. объема, «видимого» спектральным прибором. Расчеты показывают, что прибор пропускает лишь долю $1/n_{ж}^2$ излучаемого светового потока^{27, 25}. Результат тот же, что и полученный выше.

Для фотоэлектрической регистрации излучения обычно служат спектрометры с очень высокими щелями по сравнению с диаметром кюветы^{29, 22}. В то же время при ограниченном количестве вещества выгодно применять длинные и узкие кюветы. В этих условиях в прибор, помимо прямых, попадают и такие пучки, которые претерпевают одно или несколько полных внутренних отражений внутри кюветы с жидкостью. Ниже делается попытка учесть поправки на изменение показателя преломления, связанные с вкладом полного отражения в регистрируемый световой поток.

Существенно выяснить прежде всего, как велик этот вклад. Соответствующий расчет для отражения на границе с воздухом меридиональных лучей (т. е. лежащих в диаметральном сечении) был сделан в работе Слюсарева и Чулановского³⁰. Оказалось, что при реально осуществимых размерах кюветы использование отраженного света может увеличить поток, достигающий приемника, в несколько раз. Если рассматривать не только меридиональные, но и косые пучки (т. е. не пересекающие ось кюветы), то эффективность переноса энергии вдоль кюветы будет еще большей. Теория этого вопроса может быть заимствована из работ, посвященных распространению света в волокне (см., например,³¹).

На рис. 2 показана геометрия полного внутреннего отражения на границе двух сред. Из закона Снеллиуса непосредственно получается

$$I \sim \sin^2(90 - \varphi_{кр}) = \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2}, \quad (16)$$

дающее приблизительную меру переносимой энергии*). Видно, что при увеличении n_1 (при фиксированном значении n_2) растет доля света, отраженного в более плотную среду. Зависимость особенно резка для случая не сильно различающихся n_1 и n_2 .

Рассматривая реальную кювету, нужно иметь в виду, что световой поток полного отражения в том случае, когда $n_{ж} > n_{ст}$, будет складываться из двух частей**). Одна обязана отражению на границе «жидкость —

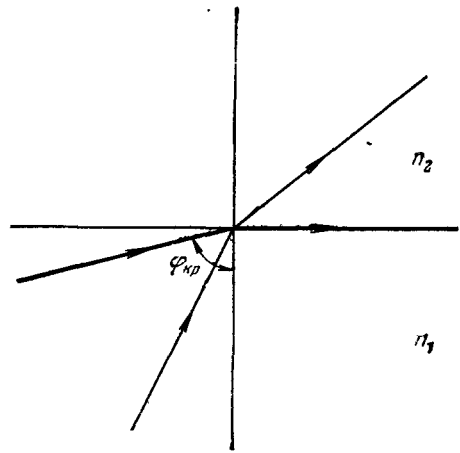


Рис. 2. Геометрия полного внутреннего отражения на границе двух сред.

*) В работах по волоконной оптике аналогичное соотношение записывается в виде $n_1^2 - n_2^2$. Знаменатель сокращается при учете скачка яркости пучка, входящего в волокно из воздуха.

**) Иначе обстоит дело при $n_{ж} < n_{ст}$. Однако рассмотрение и этого случая приводит к тем же результатам в отношении роли $n_{ж}$.

стекло», другая — на границе «стекло — воздух». Именно первая часть зависит от показателя преломления жидкости в соответствии с выражением (16). Нетрудно показать, что даже эта часть потока может быть соизмерима с потоком, непосредственно попадающим в спектральный прибор.

Цель дальнейшего изложения заключается в оценке влияния показателя преломления жидкости на результаты измерения суммарного светового потока. Полагая, что вклады отраженного и прямого потоков равны, имеем

$$\Phi \sim \frac{1}{n_{\text{ж}}^2} \frac{n_{\text{ж}}^2 - n_{\text{ст}}^2}{n_{\text{ж}}^2} + \frac{1}{n_{\text{ж}}^2} = \frac{1}{n_{\text{ж}}^2} \left(\frac{2n_{\text{ж}}^2 - n_{\text{ст}}^2}{n_{\text{ж}}^2} \right) \quad (17)$$

(дополнительный множитель $1/n_{\text{ж}}^2$ перед первым членом учитывает скачок яркости отраженного пучка при выходе из кюветы). Легко убедиться, что для типичного случая $n_{\text{ст}} = 1,5$, $n_{\text{ж}}' = 1,6$ и $n_{\text{ж}}'' = 1,7$ множитель, определяющий влияние показателя преломления на величину Φ , практически сохраняется постоянным. Взаимная компенсация, разумеется, может не иметь места при работе с очень узкими кюветами. В таких случаях за счет оптических эффектов при увеличении $n_{\text{ж}}$ будут получаться завышенные значения измеряемых интенсивностей.

Б. Межмолекулярное взаимодействие

В результате специфических межмолекулярных взаимодействий в конденсированной фазе вещества может измениться как сама поляризуемость, так и ее производная по колебательной координате. Последнее находит свое выражение в поведении интенсивности полос комбинационного рассеяния^{32а}. Теория этого вопроса пока не разработана. Однако заведомо ясно, что особенно сильно, вообще говоря, должны быть подвержены действию межмолекулярных сил антисимметричные, неполяризованные колебания, интенсивность которых определяется анизотропией тензора α' , зависящей, как правило, от квадратов малых разностей главных значений α' (формула (2)).

Но если даже производная поляризуемости мало зависит от среды, всегда нужно считать ее с универсальным явлением — изменением напряженности поля световой волны при переходе от одной среды к другой. Учет этого фактора производится в рамках представлений о внутреннем поле вещества. На этой основе удалось объяснить многие особенности спектров поглощения и излучения^{32б, 34}. Вполне закономерной была попытка ввести аналогичные поправки и в результаты измерения в спектрах комбинационного рассеяния. Замечание о возможном влиянии внутреннего поля имеется в работе Вудварда и Джорджа²⁷. В полуколичественной форме это влияние было учтено Пивоваровым³⁵.

В работе Пивоварова³⁵ рассматривается анизотропная, колеблющаяся молекула, помещенная в среду с показателем преломления n . Если исходить из внутреннего поля по Онзагеру, то эффективные значения каждой из главных поляризуемостей такой молекулы могут быть выражены следующим образом:

$$\alpha_{\text{эфф}} = \frac{3n^2 a r^3}{(2n^2 + 1) r^3 - 2(n^2 - 1) a}, \quad (18)$$

где r — радиус онзагеровской области³⁶. Беря производную от $\alpha_{\text{эфф}}$ по колебательной координате, имеем *)

$$\alpha'_{\text{эфф}} = \frac{3n^2 (2n^2 + 1) r^6}{[(2n^2 + 1) r^3 - 2(n^2 - 1) a]^2}. \quad (19)$$

*) В работе³⁵ имеется опечатка: опущен знак квадрата в знаменателе.

Квадрат этого выражения определяет зависимость интенсивности полосы комбинационного рассеяния двухатомной молекулы от показателя преломления n . Чтобы судить о поведении многоатомных молекул, необходимо решить для них механическую и электрооптическую задачи. В типичном случае $\alpha/r^3 = 0,5$, $n_1 = 1,35$ и $n_2 = 1,5$ отношение $(\alpha'_{2эфф}/\alpha'_{1эфф})^2$, приблизительно характеризующее отношение интенсивности соответствующих полос, составляет 1,25. Эта величина может быть легко измерена.

Иной подход к оценке возможного влияния показателя преломления вещества на интенсивность полос комбинационного рассеяния наметился в работах ^{25, 37, 38}. Авторы этих работ применяют к случаю рассеяния света выражение, описывающее зависимость интенсивности полос поглощения от показателя преломления, которое неоднократно приводилось в литературе:

$$\frac{I_{ж}}{I_{газ}} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \quad (20)$$

Как видно, выражение (20) не содержит параметров, специфичных для исследуемых молекул; по мнению Гирина и Бахшиева ³⁴, последнее связано с ошибочными исходными предположениями. Критический анализ всего вопроса в целом можно найти в обзоре ³⁴.

На первый взгляд кажется, что о правильности того или другого выражения для интенсивности можно судить, сопоставляя данные измерений в жидкой и парообразной фазах вещества. В действительности это, однако, не так. Дело заключается в том, что результаты сопоставления зависят от температуры вещества. Так, например, в работе Соколовской ³⁹ измерения для жидкости проводились при температуре $+20^\circ \text{C}$, а для пара при температуре $+120^\circ \text{C}$. Экстраполируя поведение жидкости к условиям опыта, при которых исследовался пар, Соколовская получила для отношения интенсивностей величину около 1,5. Но на том же основании можно привести пар к условиям опыта с жидкостью. Тогда для того же отношения получится примерно вдвое большее значение. Таким образом, в самой количественной обработке соответствующих данных содержатся неизбежные неопределенность и произвол, не позволяющие делать какие-либо заключения о характере внутреннего поля в веществе. С математической точки зрения — это ситуация одного уравнения с двумя неизвестными.

К настоящему времени, однако, накоплен довольно обширный экспериментальный материал о поведении интенсивности полос комбинационного рассеяния в зависимости от типа растворителя ^{25, 37, 40-44} и температуры вещества ⁴⁶⁻⁵¹, который непосредственно отражает влияние внутреннего поля. Оказалось, что рост показателя преломления, безразлично каким путем достигнутый, неизменно приводит к усилению полос. Можно считать также установленным, что в ряде случаев разные колебания в одних и тех же молекулах ведут себя неодинаково ^{40, 41, 37}. Сильно поляризованные, скелетные колебания иногда не меняются по интенсивности заметным образом, тогда как деполаризованные колебания испытывают существенные изменения. Последнее видно на графиках рис. 3 и 4. В эксперимен-

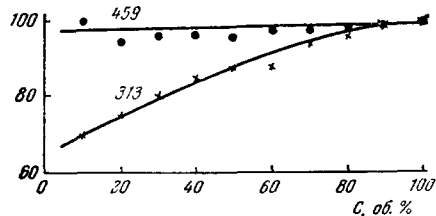


Рис. 3. Зависимость молярных интегральных коэффициентов интенсивности полос 459 и 313 см^{-1} четыреххлористого углерода от его объемной концентрации в смеси с ацетоном ⁴¹.

тальных данных находит вполне отчетливое отражение и специфика молекул. Все эти факты доказывают реальность влияния универсального взаимодействия, которое может быть описано с помощью показателя преломления вещества, например, по формуле (19).

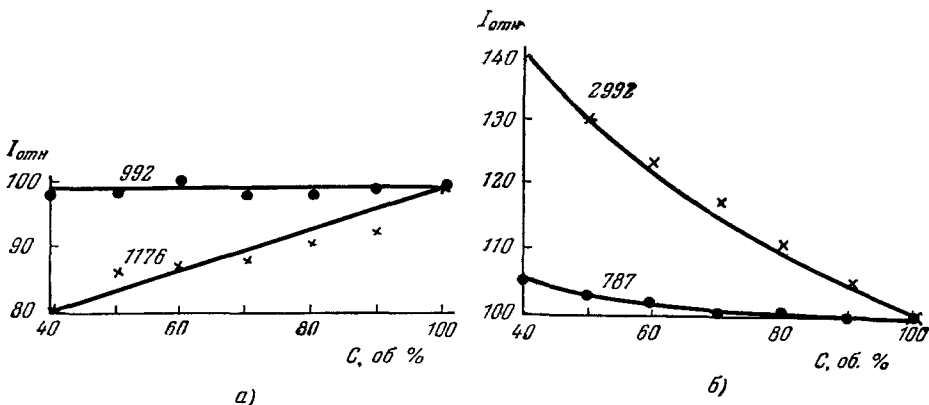


Рис. 4. Зависимость молярных интегральных коэффициентов интенсивности полос 992 и 1176 cm^{-1} бензола (а) и полос 2992 и 787 cm^{-1} ацетона (б) от объемной концентрации веществ в смеси «бензол + ацетон»⁴¹.

Учет универсального взаимодействия, связанного с показателем преломления вещества, проблема, однако, не исчерпывается. Возможны

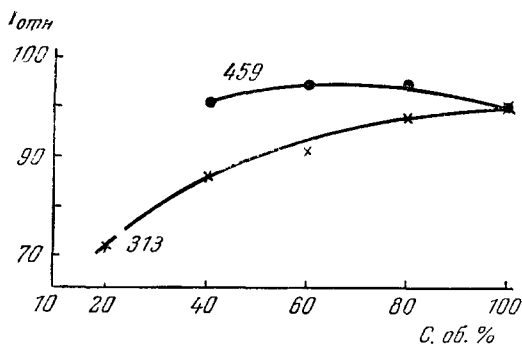


Рис. 5. Зависимость молярных интегральных коэффициентов интенсивности полос 459 и 313 cm^{-1} четыреххлористого углерода от его объемной концентрации в смеси с циклогексанолом.

Показатели преломления компонентов смеси приблизительно одинаковы, а диэлектрические проницаемости существенно различны (2,24 и 15 для четыреххлористого углерода и циклогексанола соответственно).

и другие виды взаимодействий, например, обусловленных наличием дипольных моментов у исследуемых молекул (или наличием меняющихся диэлектрических проницаемостей растворов). Как показывают измерения, проведенные Т. П. Тулуб, и в этом случае в поведении интенсивности полос наблюдаются определенные закономерности. Самое существенное в связи с рассматриваемым вопросом заключается в особом положении полносимметричного колебания 459 cm^{-1} в спектре четыреххлористого углерода: оно по-прежнему мало или совсем не меняется по интенсивности в зависимости от концентрации раствора (рис. 5 и 6).

Поскольку суммарный учет оптических эффектов, способных исказить физический смысл измеряемых величин интенсивности, в общем случае не поддается теоретическому анализу, в работе²⁶ была предложена процедура раздельного определения этих эффектов. К сожалению, таким способом пока не удастся оценить вклад полного внутреннего отражения. Однако совокупность сделанных выше наблюдений подсказывает простое (хотя и далеко не безупречное) решение задачи. Оно,

очевидно, должно сводиться к градуировке установки с помощью искусственно составленных смесей различной концентрации четыреххлористого углерода с веществом, имеющим существенно иной показатель преломления (например, ацетоном). Именно так и поступили авторы работы⁴¹. Приблизительное постоянство интенсивности полосы 459 см^{-1} , установленное в⁴¹, может быть понято на основе проводившегося выше анализа роли полного внутреннего отражения в кювете. Оно является особенностью установки в⁴¹.

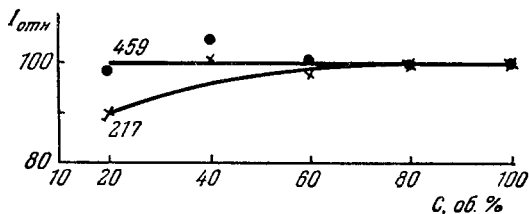


Рис. 6. Зависимость молярных интегральных коэффициентов интенсивности полос 459 и 217 см^{-1} четыреххлористого углерода от его объемной концентрации в смеси с 1,2-дихлорэтаном.

Показатели преломления компонентов смеси приблизительно одинаковы, а диэлектрические проницаемости существенно различны (2, 24 и 10 для четыреххлористого углерода и 1,2-дихлорэтана соответственно).

В. О в л и я н и и н е к о т о р ы х д р у г и х ф а к т о р о в н а и н т е н с и в н о с т ь п о л о с

При сопоставлении интенсивности колебаний в различных молекулах, вообще говоря, нужно учитывать влияние частоты возбуждающего света, а также частоты полос поглощения, ответственных за акт комбинационного рассеяния. Общепринято считать, что интенсивность полос для стоксовой области в спектрах рассеяния пропорциональна величине $(\nu_B - \nu_K)^4$, где ν_B и ν_K — частоты возбуждающей и колебательной линий соответственно. Однако в последнее время это соотношение оспаривается^{52, 53}. Более того, имеются экспериментальные данные, которые трудно с ним совместить⁵²⁻⁵⁶. Вероятно, правильно будет утверждать, что этот вопрос в настоящее время еще окончательно не выяснен. Различием влияния собственного поглощения молекул при возбуждении спектров в области прозрачности вещества можно пренебречь. По мере приближения частоты возбуждающей линии к полосе поглощения этот фактор начинает приобретать значение, становясь в конце концов решающим. Здесь также нет достаточной ясности по поводу точного вида его функциональной зависимости. Некоторые сведения по этому вопросу можно найти в работах^{57-60, 56}.

Специальное место в спектроскопии комбинационного рассеяния света занимают окрашенные вещества. С ними связаны проблемы источников возбуждения и приемников излучения, которые будут освещены позже. Здесь же уместно затронуть вопрос о трех способах учета самопоглощения света такими веществами.

Один из способов, развиваемый в работах⁶¹⁻⁶⁷, основан на теоретическом анализе условий прохождения света через кювету с окрашенным веществом. Рассматривается идеализированная геометрия освещения и принимается строгое соблюдение закона Ламберта — Бера. Для не очень сильно поглощающих веществ теоретические и экспериментальные данные в большинстве случаев совпадают в пределах возможных ошибок измерений. Сомнительна, однако, обоснованность упрощающих предположений для области сильного поглощения. Правильный учет полного отражения внутри кюветы также представляет собой трудную задачу для теоретического анализа проблемы.

Другой способ является чисто эмпирическим. Он состоит в построении семейства кривых, отдельно учитывающих поглощение возбуждающей

и рассеянной радиации⁵⁴⁻⁵⁶. Для каждой установки требуется новая градуировка. Это — недостаток данного способа. Его бесспорное преимущество, однако, заключается в возможности применения к любым системам. Поэтому кажется, что ему следует отдать предпочтение в тех случаях, когда требуются точные сведения об интенсивности полос. Возможна комбинация теоретического и эмпирического способов^{12, 25, 60}.

В третьем способе применяется внутренний эталон — вещество с подходящими полосами комбинационного рассеяния, по отношению к которым можно производить измерения интенсивности. Широко распространены шкалы, основанные на использовании четыреххлористого углерода и циклогексана. Во многих случаях удобнее, однако, относить интенсивность к полосе 1710 см^{-1} в спектре ацетона⁶⁸⁻⁷⁰. Дело заключается в том, что ацетон является достаточно универсальным растворителем, а сама его полоса 1710 см^{-1} расположена в той же спектральной области, что и многие полосы, представляющие обычно большой интерес (колебания нитро- и нитрозогрупп, бензольного и других колец, двойных связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{N}=\text{N}$). Это обстоятельство обеспечивает более точный учет самопоглощения света.

Сделаем в заключение замечание относительно выбора единиц при фиксировании концентрации вещества. При сопоставлении интенсивности полос, принадлежащих спектрам разных молекул, будет правильнее относить концентрацию к отдельным молекулам. Тем самым учитывается фактор плотности вещества. Исключение можно сделать лишь для сильно разбавленных растворов, например, при исследовании резонансных спектров. В этих случаях можно пользоваться молярными концентрациями.

В ы о д ы. Получение сопоставимых значений интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния является трудной задачей ввиду влияния на измеряемые величины различных факторов, определяемых геометрией освещения, а также другими особенностями установки и свойствами самого вещества (оптические эффекты, межмолекулярное взаимодействие). Теоретическому анализу поддается только геометрия освещения. Суммарное влияние оптических эффектов приходится оценивать опытным путем. Их приблизительным критерием может служить поведение полносимметричного колебания в спектре четыреххлористого углерода, которое, как показывают измерения, мало подвержено межмолекулярному взаимодействию.

Г. О влиянии показателя преломления жидкости на степень деполаризации полос

Приведенную ранее формулу (12), передающую зависимость степени деполаризации от расходимости пучка возбуждающего света, удобнее записать в другом виде:

$$Q_{\bar{\theta}}' = K (Q_{\pi/2} \cos^2 \bar{\theta} + \sin^2 \bar{\theta}), \quad (21)$$

где $\bar{\theta}$ — эффективный угол падения пучка. Истинная геометрия освещения, строго говоря, должна учитывать еще и преломление лучей на границе с жидкостью. Для этого достаточно воспользоваться законом Снеллиуса. Соответствующую формулу предложили Конингстейн и Бернстейн⁷¹. Она выглядит следующим образом:

$$Q_{\bar{\theta}} = K Q_{\pi/2} \left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{n^2} \right) + K \frac{\sin^2 \theta}{n^2}. \quad (22)$$

Поскольку справедливо соотношение $\sin^2 \bar{\theta}/n^2 \ll 1$ (для $n = 1,46$ — четыреххлористый углерод; в установке авторов работы⁷¹ эта величина

равна $\sim 0,14$), существенного влияния n следует ожидать лишь в случае сильно поляризованных полос. При современной точности измерения значительно деполяризованные полосы в поправке рассматриваемого характера не нуждаются.

§ 4. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ

В настоящее время фотоэлектрическая техника регистрации спектров комбинационного рассеяния получила весьма широкое распространение, что связано с преимуществами этого метода при измерении интенсивности полос в спектрах. Однако решение ряда задач сводится к возможно более точному определению положения полос и линий. Такие задачи встречаются, например, в спектроскопии высокого разрешения газов. В других случаях сталкиваются с трудностями, зависящими от свойств приемника радиации. Так, в частности, обстоит дело с исследованием спектров сильно окрашенных веществ и спектров, возбужденных квантовым генератором, построенным на кристалле рубина. Все это пока еще требует применения фотографической регистрации. Поэтому данный раздел целесообразно начать с краткой характеристики типичных спектрографов.

А. С п е к т р о г р а ф ы

В работе Уэлша и др.⁷² описан прибор, который был успешно применен к исследованию газов. Это — автоколлимационный (по Литтрову) двухпризменный стеклянный спектрограф с двумя сменными камерами. Большая из них имеет относительное отверстие 1 : 42. Ей соответствует дисперсия $2 \text{ \AA}/\text{мм}$ в области линии 4358 \AA . Призмы спектрографа заключены в герметическую камеру, снабженную окнами из толстого стекла оптического качества и обработки. В камере поддерживается постоянное давление. Благодаря этому дисперсия прибора не зависит от флуктуаций атмосферного давления. Все поверхности оптики (включая и окна призмной камеры) просветлены. Спектрограф находится в термостатированном помещении, в котором поддерживается постоянная температура с точностью до $\pm 0,2^\circ \text{ C}$.

Решая ту же задачу, Стойчев шел по пути создания прибора высокого разрешения, в котором использована дифракционная решетка⁷³. Описанный им прибор построен на основе 21-футовой вогнутой решетки, работающей в установке Иглы. Решетка имеет нарезанную площадь $7 \times 3 \text{ дюйм}^2$, $1500 \text{ штрих}/\text{дюйм}$ и способна направлять значительную часть энергии в область около 5000 \AA второго порядка спектра. Линейная дисперсия спектрографа приблизительно составляет $1,3 \text{ \AA}/\text{мм}$, а наилучшее разрешение $0,3 \text{ см}^{-1}$.

Столь же большого разрешения, но в области 8000 \AA , удалось достичь Штаммрейху и др.⁷⁴. Они осуществили спектрограф с пятью сменными камерами, самая длинная из которых имела фокусное расстояние 840 мм и относительное отверстие 1 : 13. С помощью этого спектрографа при возбуждении линией 5876 \AA гелия в работах^{74,75} исследованы жидкие хлор и смешанные галогены. В спектре первого из них, в частности, обнаружена тонкая структура полос, которая, по мнению авторов, объясняется изотопическим составом вещества.

Герасимова и Яковлева создали три весьма светосильных спектрографа с дифракционными решетками и линзовой оптикой, позволяющих вести исследование предельно слабых излучений при сравнительно большом разрешении⁷⁶. Один из приборов (СП-48) рассчитан на фотографиро-

вание отдельных участков (до 1000 \AA) в видимой области спектра. Он имеет камеру с фокусным расстоянием 70 мм , относительным отверстием $1 : 0,8$ и снабжен решеткой с нарезанной площадью $136 \times 90 \text{ мм}^2$ и 1200 штрихами на мм . Спектр фотографируется на пленку 16 мм . Дисперсия прибора составляет около 100 \AA/мм , а разрешение 3 \AA . Другие спектрографы этого комплекта предназначены для близких УФ и ИК областей спектра. Особый интерес для спектроскопии комбинационного рассеяния представляет последний из них (СП-50). Его рабочий диапазон — $8000 \div 11\,000 \text{ \AA}$. Фокусное расстояние камеры — 135 мм , относительное отверстие — $1 : 1,5$. Решетка имеет нарезанную площадь $121 \times 90 \text{ мм}^2$ и 600 штрихов на мм и работает в первом порядке спектра. Дисперсия прибора примерно такова же, как и СП-48, но разрешающая способность ниже (около 5 \AA).

Из числа иностранных серийно выпускаемых приборов для нужд комбинационного рассеяния чаще всего применяется спектрограф Е-612 фирмы Хилгер⁷⁷ — двухпризмный прибор с двумя сменными камерами светосилой $1 : 1,5$ и $1 : 5,7$. Его дисперсия соответственно составляет 64 и 16 \AA/мм в области $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Прибор может работать в фотоэлектрическом варианте как монохроматор. Для этого вместо камеры устанавливается одно коллимационное зеркало, а для отклонения светового пучка вбок — другое, внесевое. Таким образом, свет проходит дважды через обе призмы, благодаря чему возрастает дисперсия прибора ($6,7 \text{ \AA/мм}$ в той же спектральной области).

Промышленность нашей страны выпускает ряд приборов, специально предназначенных или годных для исследования спектров комбинационного рассеяния. Самое широкое распространение получил прибор ИСП-51^{78,79}. Он представляет собой трехпризмный стеклянный спектрограф с двумя сменными камерами ($F = 120$ и 270 мм), охватывающий диапазон $3600\text{—}10\,000 \text{ \AA}$; кроме того, в приборе могут быть использованы две другие отдельно поставляемые длиннофокусные камеры ($F = 800$ и 1300 мм) либо выходные коллиматоры с фотоэлектрической насадкой.

Другой спектрограф-монохроматор, ДФС-4, построен на основе сменных плоских дифракционных решеток — 600 и 1200 штрихов на мм — и зеркальной оптики. В зависимости от применяемой решетки его дисперсия составляет $13,5$ и $6,5 \text{ \AA/мм}$, а относительное отверстие $1 : 7,3$ и $1 : 10,4$ соответственно. Участок спектра фотографируется на плоскую пленку или пластинку⁷⁹.

Для фотографического исследования спектров при особенно больших дисперсии и разрешении годен спектрограф ИСП-67. Он снабжен тремя большими стеклянными призмами с базой 150 мм . Каждый прибор может работать в двух вариантах оптической схемы: с простым и автоколлимационным ходом лучей. Имеются три камеры с соответствующими коллиматорами. Фокусное расстояние длинной камеры (рассчитанной только для автоколлимационного варианта) составляет 3 м . При этом достигается разрешение свыше $200\,000$, благодаря чему в области 4000 \AA при дисперсии $0,88 \text{ \AA/мм}$ удается легко разрешить линии, отстоящие на $0,04 \text{ \AA}$ ⁷⁹.

Б. Спектрометры

Первые опыты по фотоэлектрической регистрации спектров комбинационного рассеяния имеют более чем пятнадцатилетнюю давность. В последующие годы этот метод весьма интенсивно развивался и совершенствовался. Было подробно описано множество установок. Нет возможности и надобности излагать вопрос в хронологическом порядке. Соответствующим

щий материал содержится в обзоре ⁸⁰. Здесь представляется целесообразным, освещая последние достижения в этом направлении, акцентировать внимание лишь на самых существенных, как кажется автору, результатах.

К монохроматору, являющемуся одной из важных частей фотоэлектрической установки, предъявляются специфические требования, вытекающие из особенностей фотоэлектрического приемника, реагирующего, в отличие от фотопластинки, не на освещенность, а на световой поток. Естественно, что параметры монохроматора должны обеспечить возможно большее значение именно этой величины, светового потока. Обычно применяемый критерий «светосила прибора», характеризующий освещенность в фокальной плоскости и определяемый относительным отверстием камеры, приобретает новый смысл: «светосила прибора по световому потоку». Поэтому под светосильным монохроматором в фотоэлектрической установке понимается такой, который имеет большой диаметр действующего отверстия и максимальные допустимые угловые размеры входной и выходной щелей ²⁹. Именно таковы современные монохроматоры, применяемые в спектроскопии комбинационного рассеяния света.

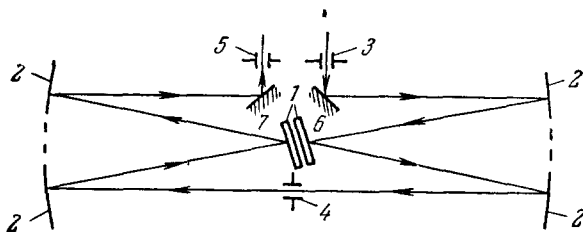


Рис. 7. Схема двойного монохроматора Киселева. 1 — Дифракционные решетки; 2 — сферические зеркала; 3—5 — входная, промежуточная и выходная щели; 6, 7 — коллимационные зеркала ⁸¹.

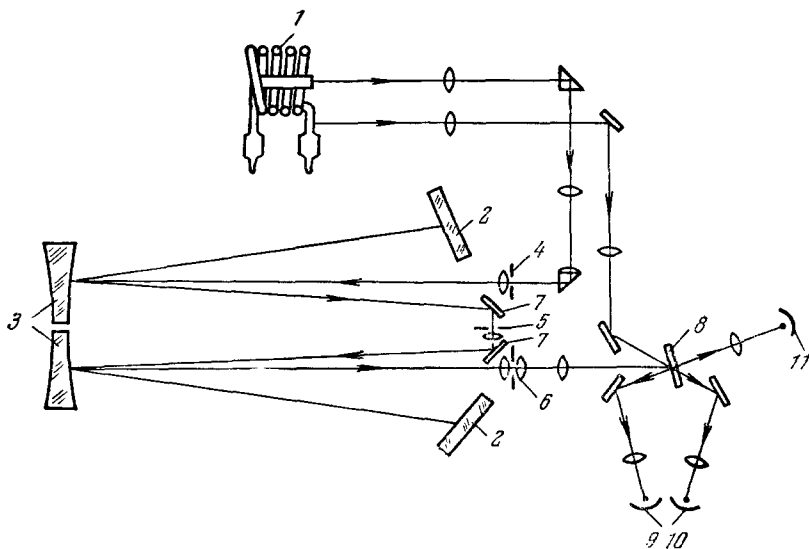


Рис. 8. Схема установки «Кери-81».

1 — Осветитель; 2 — дифракционные решетки; 3 — сферические, внеосевые зеркала; 4—6 — входная, промежуточная и выходная щели; 7 — коллимационные зеркала; 8 — вращающееся зеркало, 9 — 11 — ФЭУ ⁸³.

Поскольку речь идет о спектральных приборах, пожалуй, самый существенный успех за последние годы заключается в применении двойной монохроматизации света. Серийная аппаратура такого типа была разработана и создана одновременно в нашей стране (ДФС-12) и в США («Кери-81»).

Прототипом отечественного двойного монохроматора является макет прибора, разработанного Киселевым⁸¹. Этот прибор построен по симметричной, двойной схеме Эберта — Фаста (рис. 7). Две плоские решетки установлены на общем поворотном столике, благодаря чему просто и надежно решается задача о корреляции их движений. Так как дисперсии каждой из решеток в принятой схеме складываются, увеличивается вдвое угловая дисперсия прибора, что частично или полностью компенсирует потери света на дополнительные отражения. В монохроматоре ДФС-12 применяются решетки размером $150 \times 140 \text{ мм}^2$ с 1200 и 600 *штрих/мм*,

работающие в первом или втором порядках спектра соответственно. Параболические зеркала имеют фокусное расстояние 800 *мм* и относительное отверстие 1:5,3. Линейная дисперсия на выходной щели составляет 5,2 Å/мм . Высота щелей 40 *мм*. Надлежащей подгонкой их кривизны полуширину аппаратной функции прибора ДФС-12 удается довести до нескольких десятых долей см^{-1}). Для приема радиации служит ФЭУ-17, а для усиления — усилитель постоянного тока. Запись спектров производится с помощью потенциометра на бумажную ленту пером⁸². Такова же в принципе и приемно-усилительная часть в фотоэлектрической приставке к приборам ИСП-51 и ДФС-4.

Систематическое описание спектрометрической установки «Кери-81», насколько известно, в литературе отсутствует. Однако представление об этой установке можно составить по отрывочным сведениям в ряде публикаций⁸³⁻⁸⁵.

Рис. 9. Выделение частично накладывающихся полос в спектре комбинационного рассеяния смеси «ацетон + бензол» с помощью разностной схемы.

а) Спектр ацетона; б) спектр смеси; в) спектр смеси после компенсации полосы бензола⁸⁸.

На рис. 8 показана схема установки «Кери-81». Ее составной частью является двойной, двухщелевой монохроматор с плоскими дифракционными решетками, собранный по схеме Шарлиффа⁸⁶. Решетки имеют нарезанную площадь $100 \times 100 \text{ мм}^2$, 660 *штрих/мм* и способны концентрировать значительную долю энергии в первом порядке спектра у 4500 Å (**). При использовании двухщелевого варианта прибора вблизи ртутной линии 4358 Å на расстоянии 120 см^{-1} в спектре появляется паразитная линия. Коллиматорами служат сферические внеосевые зеркала. Щели имеют высоту 100 *мм*. Для их освещения применен специальный

*) При фотоэлектрической регистрации величина сигнала при фиксированном разрешении пропорциональна угловой дисперсии спектрального прибора²⁹. Поэтому всегда выгоднее работать в более высоких порядках решетки.

***) Частное сообщение П. А. Бажулина и Х. Е. Стерина.

делитель, превращающий прямоугольную апертуру кюветы в 20 тонких изображений. Емкость обычной кюветы $4,5 \text{ см}^3$, но с помощью этой установки можно также исследовать значительно меньшие количества жидкости, вплоть до $0,05 \text{ см}^3$. Спектры возбуждаются спиральной ртутной лампой низкого давления. Приемники радиации — два ФЭУ. Вращающееся зеркало направляет рассеянный свет и прямой свет лампы поочередно в тот или другой ФЭУ. Далее сигналы интегрируются. Электрическая схема позволяет производить запись отношения полезного и реперного сигналов, чем и учитываются колебания яркости возбуждающего источника. Имеются указания, что прибор разрешает 10 см^{-1} и воспроизводит

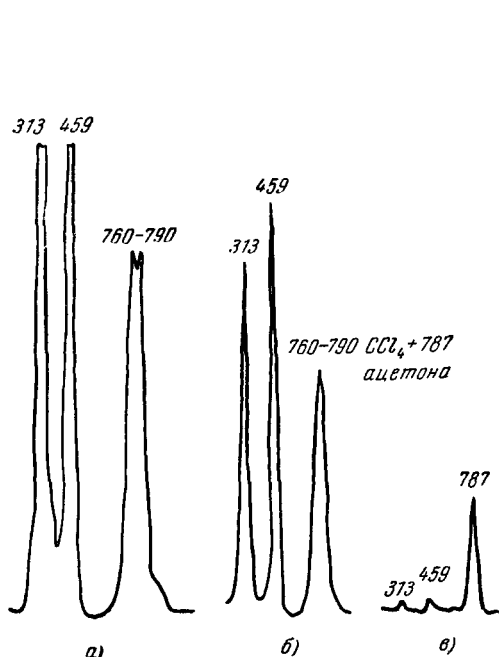


Рис. 10. Выделение полностью накладывающихся полос в спектре комбинационного рассеяния смеси «ацетон + четыреххлористый углерод» с помощью разностной схемы.

а) Спектр четыреххлористого углерода; б) спектр смеси; в) спектр смеси после компенсации (полосы четыреххлористого углерода ⁸⁸).

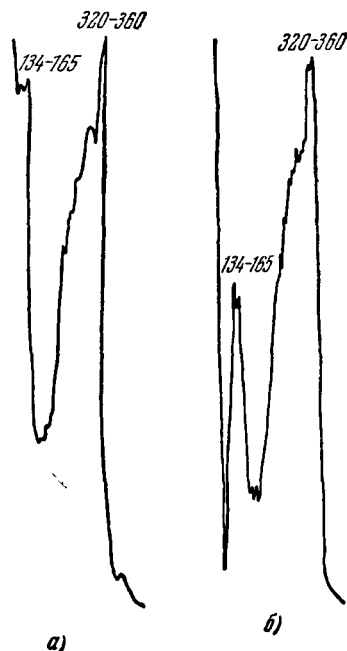


Рис. 11. Спектр комбинационного рассеяния раствора молекул SbCl_3 , полученный а) с помощью обычной схемы, б) с применением разностной схемы.

В последнем случае вычитается фон от крыла возбуждающей линии $\lambda = 4358 \text{ \AA}$.

полосы по интенсивности с точностью до $\pm 0,2\%$ ⁸³. С другой стороны, судя по данным работы ²⁵, полуширина аппаратной функции для двухцелевого варианта не превосходит $2,3 \text{ см}^{-1}$.

Как известно, в ИК спектроскопии широко применяются двухлучевые установки. Их смысл состоит, в частности, в исключении полос растворителя из наблюдаемого спектра. Оно достигается радиотехническими средствами. Аналогичные задачи могут также возникнуть и при исследовании спектров комбинационного рассеяния двухкомпонентных смесей. Для их решения Зубовым, Петрашем и Суцким была разработана и описана соответствующая установка ⁸⁷. В ней световые потоки, рассеиваемые двумя разными кюветами с жидкостью, попеременно направляются в спектральный прибор с помощью вращающегося зеркала. Если мощность каждого из световых пучков одинакова, то результирующий фототок на выходе ФЭУ оказывается немодулированным и поэтому не пропускается

селективным усилителем переменного тока. Иначе обстоит дело при неравенстве мощности пучков: в этом случае в результирующем фототоке появляется переменная составляющая, регистрируемая системой. Таким образом, установка позволяет судить о разности двух сигналов. Для иллюстрации возможностей такой установки на рис. 9—11 приведен ряд спектров, заимствованных из работы Пивоварова и Левина⁸⁸.

Применение фотоэлектрической техники регистрации в спектроскопии комбинационного рассеяния в основном было вызвано стремлением повысить точность измерения интенсивности. Изложенный выше материал показывает, что эта задача решена. Однако одновременно значительно ухудшились условия определения частоты полос. Создалась такая ситуация, при которой не удается эффективно использовать весьма высокую разрешающую способность некоторых фотоэлектрических установок, вроде ДФС-12.

Выход состоит в нанесении в процессе записи спектра на движущуюся бумажную ленту стандартных меток в шкале частот. Например, в приборе ДФС-12 такие метки наносятся через каждые 100 см^{-1} . Линейная интерполяция внутри этого интервала обеспечивает лишь точность в $1 \div 2\text{ см}^{-1}$, недостаточную в ряде случаев. Остроумно решен вопрос относительно датчика значительно более частых меток в работе Абрамсона, Кононова, Могилевского, Мурзина и Славного⁸⁹. Для этой цели ими применен эталон Фабри—Перо с расстоянием между максимумами интерференционной картины составляющим 5 см^{-1} . Свет от эталона заполняет часть входной щели монохроматора. Интерференционная картина записывается с помощью отдельного ФЭУ. Сигнал на его выходе управляет записью спектра. По мнению авторов, ошибка в определении расстояния между реперами не превосходит $0,25\text{ см}^{-1}$, что и характеризует точность измерения частот. Тем самым последняя приведена в соответствие с доступным разрешением в спектрах.

В. Источники возбуждения спектров

1. Ртутные лампы. Более десяти лет назад в спектроскопии комбинационного рассеяния начали применяться новые источники возбуждения — мощные ртутные лампы низкого давления типа «Торонто»⁹⁰. Их отличительная особенность состоит в локальном водяном охлаждении жидкортутных электродов, чем и достигается низкая упругость паров при большой мощности разряда. Обладая благоприятным составом излучения, тонкими линиями и малоинтенсивным фоном, они вытеснили из употребления ртутные лампы высокого давления и превратились в неотъемлемую часть современной спектральной установки. В последние годы лампы типа «Торонто» начали выпускаться в нашей стране.

Отечественные лампы предназначены для работы в горизонтальном положении. Они изготавливаются из пирекса и представляют собой спираль с внутренним диаметром около 80 мм , состоящую из 3, 5 витков. Оба электрода жидкортутные. Для зажигания лампы требуются импульсы напряжения от высокочастотного генератора. Чтобы облегчить зажигание, в лампу вводится некоторое количество благородного газа (гелия). Эта мера исключает необходимость предварительного подогрева ртути и осуществления вспомогательного электрода. Как показали измерения Сосинского⁹¹, при благоприятной дозировке газа линии его в спектре очень слабы и не являются помехой при исследовании. Разрядный ток лампы и падение напряжения на ее концах заключены в пределах $8 \div 12\text{ а}$ и $80 \div 90\text{ в}$ соответственно. Лампа монтируется в осветителе со всеми необходимыми подвижками, который продувается вентилятором.

Несмотря на свои высокие спектральные качества, ртутные лампы низкого давления в ряде отношений продолжают совершенствоваться. При этом самое главное заключается в осуществлении независимого водяного охлаждения их рабочей части с целью повышения мощности и дальнейшего сужения линий и в придании им наиболее выгодной и удобной для решения частных задач конфигурации.

Приоритет в первом направлении совершенствования принадлежит Стойчеву^{(73; см. также обзор³⁾}. В дальнейшем идея дополнительного охлаждения была распространена на лампы разнообразных конфигураций^{72, 92-96}. Намечались различные конструктивные средства ее реализации.

Некоторые авторы, например⁹⁵, предпочитают внутреннее охлаждение. Оно достигается пропусканием проточной воды через специально впаянную внутреннюю трубку. Это удалось сделать даже в случае спиральной лампы⁷². В других лампах для охлаждения служит внешняя рубашка, приваренная к разрядной колбе⁷³ или присоединенная к ней с помощью резиновых трубок⁹⁶. Осуществлены, наконец, и такие спиральные лампы, в которых рабочая часть заключена в герметизированной полости с проточной водой^{97, 98}.

По-видимому, лучше всего лампа последнего типа отработана фирмой «Кварцлампен Гезельшафт» (Ханау, ФРГ)⁹⁷. Лампа рассчитана на работу в горизонтальном положении и выполнена в двух вариантах: из кварца и стекла специального состава, которое не темнеет при длительной эксплуатации. Последнее очень важно в связи с ее повышенной мощностью. Герметизация полости, через которую циркулирует проточная вода, осуществлена с помощью двух кварцевых цилиндров на прокладках. Лампа имеет четыре витка с внутренним диаметром 60 мм. Для поджига применяются высокочастотные импульсы. Поджиг облегчается дополнительным электродом и предварительным нагреванием ртути. Рабочий ток лампы достигает 20 а, а потребляемая ею мощность — 1,5 кв. Удобный герметический кожух исключает вредное влияние рассеянной радиации, что особенно существенно для кварцевого варианта лампы. Аналогичная по конструктивному оформлению лампа, описанная Числером⁹⁸, имеет значительно большую мощность (6 кв).

Зависимость эффективности источника от его конфигурации довольно очевидна. Так, спиральная лампа при одинаковой яркости свечения и заданной длине рабочей кюветы, безусловно, выгоднее линейной. Еще лучше лампа, в которой реализовано сплошное свечение цилиндрической полости. Впервые такой источник осуществлен в работе Плива, Шнейдера, Штокера и Ульберга⁹⁹. Он был предназначен для работы в вертикальном положении. Позже горизонтальную лампу подобного типа, технологию ее изготовления и некоторые результаты испытания описали Кондиленко и Воробьева¹⁰⁰.

Горизонтальная лампа представляет собой два спаянных коаксиальных цилиндра с диаметрами 30 и 70 мм. К концам наружного из них приварены трубки для жидкортутных электродов. В отсутствие высокочастотных импульсов лампа с предварительным прогревом зажигается с помощью вспомогательного анода. Длина рабочей части лампы составляет 200 мм, а потребляемый ею ток может достигать 25 а. Хороший спектр четыреххлористого углерода с помощью этого источника на приборе ИСП-51 с малой камерой удается получить за 15 сек. В смеси с бензолом четыреххлористый углерод идентифицируется при содержании 0,07%.

Выгода рассматриваемых ламп заключается не только в их конфигурации. Последняя, по-видимому, сказывается благоприятным образом на характере разряда. Об этом свидетельствует гораздо более резкая, чем

обычно, зависимость светоотдачи от величины разрядного тока ^{72, 94, 100}. Следовательно, оптимальные условия эксплуатации ламп со сплошным свечением цилиндрической полости сдвинуты в сторону больших разрядных токов, что и является дополнительным источником их эффективности. Дальнейшее повышение их мощности, вероятно, может быть достигнуто за счет независимого водяного охлаждения рабочей части. Правда, его осуществление встретило бы немалые технические трудности.

В одном отношении лампы со сплошным свечением цилиндрической полости все же уступают спиральным: у них мал диаметр внутреннего цилиндра. Это практически исключает возможность их применения в низкотемпературных исследованиях. Но даже в обычном эксперименте из-за этого возникают определенные трудности, например с подбором светофильтров. Поэтому дальнейшее усовершенствование таких ламп должно, в частности, заключаться и в увеличении их габаритов.

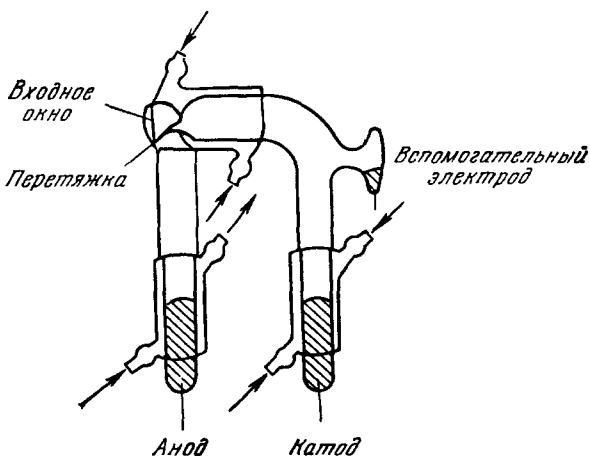


Рис. 12. Схема «точечной» ртутной лампы низкого давления ¹⁰¹.

В ряде случаев требуются источники специальной конфигурации. В следующем разделе будут рассмотрены примеры такого рода, относящиеся

к исследованию порошкообразных веществ. Именно для этой цели Мозер и Штилер ¹⁰¹ сконструировали U-образную лампу с боковым окошком, которое позволяет с помощью светосильного конденсора собирать свет на порошкообразном образце. Для повышения плотности тока горизонтальная часть лампы имеет перетяжку, самостоятельно охлаждаемую водой. Благодаря этим мерам характер разряда сохраняется, яркость же его резко возрастает. Эскиз лампы показан на рис. 12. Недавно такая лампа воспроизведена Геппертом и Шольцем ¹⁰². Ими также исследованы ее спектральные характеристики.

Все описанные выше лампы питаются постоянным напряжением. Обычный агрегат питания состоит из мощного стабилизатора с выпрямителем. Это очень громоздкая аппаратура. Удобнее в эксплуатации лампа переменного тока. Такой источник осуществили Бридо и Деле ¹⁰³. Он имеет четыре жидкортутных электрода: один катод с воздушным охлаждением и три анода с водяным охлаждением (рис. 13). Спектральные свойства его таковы же, как и обычной лампы типа «Торонто».

2. Проблема исследования окрашенных веществ — лампы, в которых осуществлен разряд в благородных газах и в парах щелочных металлов. Как бы ни была совершенна ртутная лампа, ее все же нельзя считать универсальным источником возбуждения спектров комбинационного рассеяния. Часто возникает необходимость в исследовании сильно окрашенных веществ. К их числу, например, относится обширный класс молекул органической химии, содержащих чередующиеся простые и кратные связи и хромофорные группы. Такие молекулы очень интересны в теоретическом и практическом отношениях. Разработка метода исследования окра-

шенных веществ — лампы, в которых осуществлен разряд в благородных газах и в парах щелочных металлов. Как бы ни была совершенна ртутная лампа, ее все же нельзя считать универсальным источником возбуждения спектров комбинационного рассеяния. Часто возникает необходимость в исследовании сильно окрашенных веществ. К их числу, например, относится обширный класс молекул органической химии, содержащих чередующиеся простые и кратные связи и хромофорные группы. Такие молекулы очень интересны в теоретическом и практическом отношениях. Разработка метода исследования окра-

шенных веществ сводится к осуществлению источника с возбуждающими линиями, сдвинутыми в оранжево-красную область. В спектре ртути нет подходящих линий для этой цели (желтый дублет 5770—5790 Å очень слаб, возбуждаемые им линии комбинационного рассеяния раздвоены). Это обстоятельство побудило некоторых исследователей заняться разработкой специальных источников.

Первые работы данного направления имеют давность в несколько десятков лет и принадлежат Вуду, Кришнамурти и Томпсону¹⁰⁴. Однако значительное развитие эта новая техника получила в последние годы. Оно обязано в первую очередь работам Штаммрейха¹⁰⁵ и Деле¹⁰⁶.

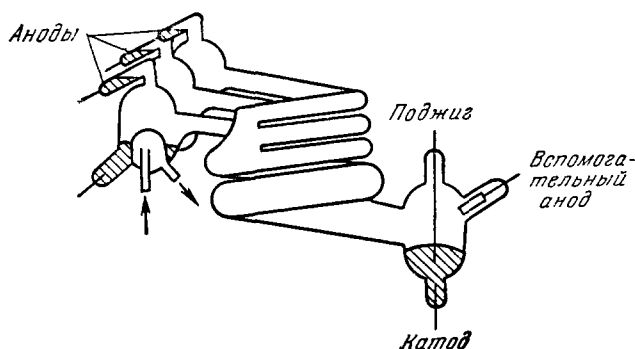


Рис. 13. Схема ртутной лампы низкого давления, питаемой переменным напряжением¹⁰³.

В решении проблемы Штаммрейх сначала шел по пути создания газонаполненных ламп. В 1956 г. он разработал и описал высоковольтные лампы тлеющего разряда, наполненные гелием, неоном, аргоном, криптоном и ксеноном. В спектрах этих газов имеется богатый набор линий, расположенных в длинноволновой области, включая близкую инфракрасную. Некоторые из них достаточно интенсивны и могут быть использованы в качестве возбуждающих. Все лампы были выполнены из стеклянной трубки диаметром 5 мм, свитой в спираль с развернутой длиной около 1 м. При падении напряжения 1200—2000 в рабочий ток лампы составлял 500 мка. С помощью таких источников удалось получить спектры множества ранее неизученных молекул. Сводка всех результатов содержится в работе¹⁰⁷.

Осуществлением газонаполненных ламп тлеющего разряда проблема исследования спектров комбинационного рассеяния окрашенных веществ полностью не исчерпывается. Опыт показал, что эти лампы отличаются рядом недостатков. Главные из них заключаются в отсутствии стабильности световых и электрических параметров. В некоторых случаях лампы генерируют наводки, исключая тем самым (или, во всяком случае, затрудняя) применение фотоэлектрической техники регистрации спектров. Уже само по себе высокое напряжение питания ламп усложняет условия их эксплуатации. Поэтому некоторые авторы склонны применять низковольтные источники дугового разряда^{108, 107}.

Об особенностях этих последних источников можно судить по описанию Кирьяновой, Пивоварова и Яковлева^{108a}. Лампа, осуществленная ими, имеет линейную конфигурацию и изготовлена из стеклянной трубки диаметром 40 и длиной 120 мм. В припаянных к ней под углом утолщенных баллонах находятся электроды, представляющие собой окисированные спирали, рассчитанные на большую силу тока. Лампа заполнена гелием до давления 2 мм рт. ст. При этом потенциал зажигания не превышает

170 *e* и разряд достаточно стабилен. Рабочий ток равен 8 *a*, а падение напряжения 100 *e*. После 200 часов горения такая лампа продолжает работать стабильно без заметных следов почернения стекла. Для иллюстрации действия низковольтной лампы на рис. 14—16 приведены некоторые спектры. Они зарегистрированы с помощью фотоэлектрической установки, описанной в ¹⁰⁸. Как видно, спектры удается возбудить не только интенсивной линией 5876 Å, но и значительно более слабыми линиями гелия 4471 и 5016 Å. Последнее существенно в ряде случаев, например, при изучении частотных характеристик рассеянного излучения.

Спектры комбинационного рассеяния в длинноволновой области могут быть также возбуждены лампами, в которых осуществлен разряд в парах щелочных металлов. При этом выгодно пользоваться резонансными линиями: они интенсивны и могут быть селективно поглощены в пучке рассеянного света. Особенно удобны резонансные дублеты цезия (8521 и 8943 Å)

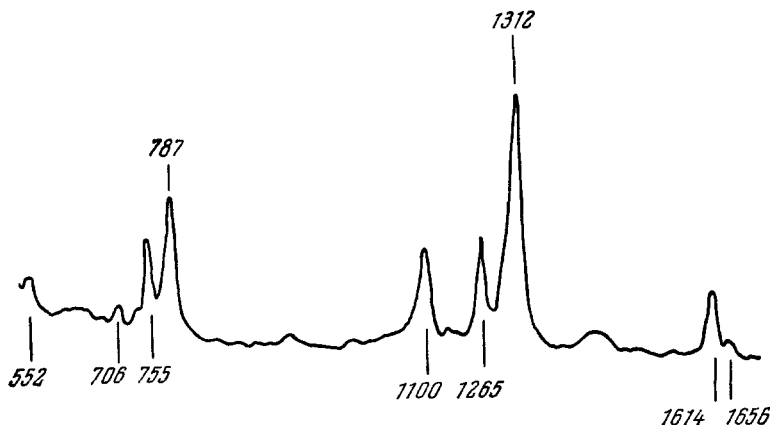


Рис. 14. Спектры комбинационного рассеяния молекул *n*-диметил-аминонитростирола.
Возбуждающая линия $\lambda = 5875 \text{ \AA}$ гелия.

и рубидия (7800 и 7948 Å). В цитированной ранее работе Штаммрейха ¹⁰⁵ описываются результаты первых опытов с цезиевыми и рубидиевыми лампами. Кингу и Лишпинкотту ¹⁰⁹, а также Миллеру, Карисону и Уайту ¹¹⁰ удалось получить спектры некоторых молекул с помощью промышленных образцов натриевых ламп. Вследствие близости компонент резонансного дублета натрия все линии комбинационного рассеяния оказались раздвоенными. Одна из трудностей осуществления источников с парами щелочных металлов, по-видимому, связана с их химической агрессивностью.

Большой интерес представляют описанные Аблековым, Зайцевым и Песиным амальгамные лампы, разработанные авторами для исследования тонкой структуры рэлеевской линии ¹¹¹. Они устроены так же, как и лампы низкого давления, только их электродные части вместо чистой ртути заполнены жидкой амальгамой цинка или кадмия. Очевидно, можно применять и амальгамы других металлов. Линии излучения вводимых в ртуть металлов оказываются очень узкими и интенсивными. Последнее, как полагают авторы работы ¹¹², связано с явлением оптического усиления. Несомненно, полезными были бы опыты применения таких ламп для возбуждения спектров комбинационного рассеяния.

3. Питание ламп от микроволнового генератора. Серия публикаций в последние годы была посвящена новому способу питания ламп. Он основан на использовании электромагнитного

поля генераторов микроволнового ^{106, 113} или радиочастотного диапазонов ¹¹⁴. При этом отпадает необходимость в электродах. Лампы предельно упрощаются. Характер разряда остается благоприятным. Новый способ пригоден для питания как газонаполненных ламп любых конфигураций, так и ламп с парами различных металлов. Некоторые ограничения накладываются только на габариты ламп. С помощью этих ламп получены хорошие результаты. Приведем примеры. В работах ¹¹³ описаны питаемые микроволновым генератором гелиевая, натриевая и ртутная безэлектродные лампы. Они выполнены в виде дюаровского сосуда. Емкость кюветы 2 мл. Интенсивный спектр от молекул CCl_4 получается за 2 мин (возбуждающие линии $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ и компоненты дублета натрия $\lambda = 5889 - 5895 \text{ \AA}$). Гелиевой линией $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ удалось возбудить спектр ранее не

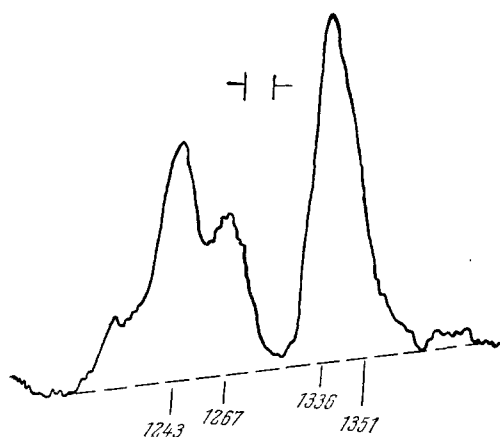


Рис. 15. Участок спектра комбинационного рассеяния молекул *o*-нитроанилина. Возбуждающая линия $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ гелия.

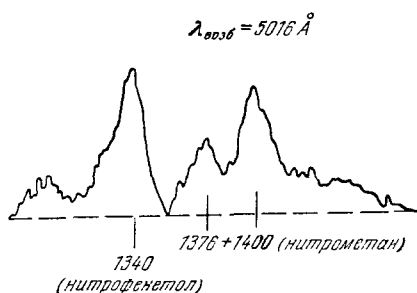
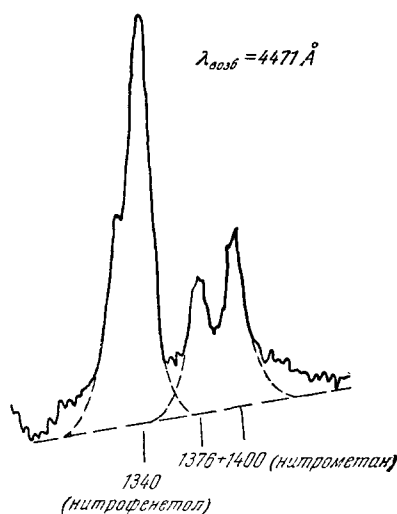


Рис. 16. Участок спектра комбинационного рассеяния молекул *p*-нитрофенола, возбужденного линиями $\lambda = 4471$ и 5016 \AA гелия (растворитель — нитрометан).

исследованных молекул S_2Cl_2 . Аналогичные лампы, заполненные парами калия и рубидия, позволили тем же авторам сфотографировать спектр жидкого брома за 15 мин ¹¹³. В работе ¹¹⁵ безэлектродная гелиевая лампа применена к исследованию молекул TiBr_4 , спектр которых не был известен.

4. О б и м п у л с н о й т е х н и к е в о з б у ж д е н и я с п е к т р о в. Важное место в развитии новых технических средств исследования спектров комбинационного рассеяния занимают опыты по применению импульсного питания ламп. Они принадлежат Деле ¹¹⁶, Деле и Деле-Бюсс ¹¹⁷. Для этой цели авторами была осуществлена ртутная лампа, вполне аналогичная описанной Пливой и др. ⁹⁹. Лампа питалась от батарей конденсаторов емкостью $12 \div 24 \text{ мкф}$, заряжаемых до 4000 в. В каждом импульсе выделялась энергия до 200 дж. Средняя мощность лампы составляла 5 кв. Применялась также полая безэлектродная лампа, питаемая микроволновым генератором. Радиация принималась фотоумножителем.

Результирующий электрический сигнал подавался на осциллограф. Для разложения света использовался светосильный призмный прибор. С помощью разработанной аппаратуры удалось зарегистрировать спектры ряда веществ при максимальной скорости сканирования, достигающей приблизительно $20\,000\text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Дальнейшее увеличение скорости (до $60\,000\text{ см}^{-1}/\text{мин}$) достигнуто Деле за счет увеличения мощности лампы и применения более совершенных спектральных приборов ¹¹⁸.

Первоначальная задача авторов состояла в спектроскопическом изучении кинетики химических реакций. Однако развитие импульсной техники имеет и более широкий смысл. Импульсное питание позволяет с помощью радиотехнических средств улучшить отношение сигнал/шум, а тем самым увеличить и пороговую чувствительность фотоэлектрической установки ^{119, 120}. В том же направлении действует и возрастающая мощность лампы. Правда, при этом остается недостаточно ясным и требует дополнительного исследования вопрос о ширине спектральных линий (а также об интенсивности сплошного фона) в условиях мощного импульсного разряда. Импульсная техника, безусловно, заслуживает дальнейшего развития.

5. Применение квантового генератора для возбуждения спектров. Как известно, в настоящее время весьма интенсивно разрабатываются квантовые генераторы света, для которых находят разнообразные применения. Описаны, в частности, опыты использования квантового генератора для возбуждения спектров комбинационного рассеяния ¹²¹.

Квантовый генератор в работе ¹²¹ осуществлен на стержне из рубина, содержащего 0,05% хрома. Торцы стержня обработаны с точностью до 0,2 полосы и покрыты — один непрозрачным, другой — полупрозрачным слоем серебра. Для стабилизации частоты выходящей радиации стержень охлаждался парами азота. Оптическая накачка, как обычно, производилась с помощью ксеноновой лампы. Квантовый генератор работал с частотой трех вспышек в минуту. Энергия каждой вспышки составляла около 3000 дж, а ее продолжительность — около 1 мсек. Спектры получались от одной до ста вспышек.

Слегка расходящийся пучок на выходе стержня конденсором направлялся на кювету с жидкостью. Значительная часть кюветы для увеличения эффективности снаружи покрывалась сернистым барием. Спектры регистрировались фотографическим методом. Применен светосильный спектрограф. В первоначально полученных спектрах наблюдалось множество паразитных линий. Часть из них была обусловлена попаданием в прибор флуоресцентного излучения рубина, другие — излучения ксеноновой лампы. Устранение паразитных линий достигалось значительным разнесением стержня и кюветы. Последнее возможно благодаря малой апертуре возбуждающего света. Авторы приводят чистые от паразитных линий спектры комбинационного рассеяния бензола и четыреххлористого углерода, полученные при расстоянии 1,5 м между стержнем и кюветой.

В других опытах ¹²² применена система с вынесенным вперед полупрозрачным зеркалом. Кювета с жидкостью помещена между стержнем и этим зеркалом, благодаря чему авторам работы ¹²² удалось обнаружить в условиях гигантских импульсов новое явление — стимулированное (когерентное) комбинационное рассеяние. Оказалось, что в спектрах бензола, нитробензола, толуола, 1-бромнафталина, пиридина, циклогексана и дейтерированного бензола сравнительно легко генерируются только некоторые колебания. Четыреххлористый углерод и сероуглерод совсем неактивны, а вода, ацетон и ортодихлорбензол малоактивны. Значение полученных результатов далеко выходит за рамки простого

усовершенствования техники возбуждения спектров. Этими опытами открыта новая, очень важная в теоретическом и прикладном отношениях область спектроскопии комбинационного рассеяния. Интенсивная работа в данном направлении продолжается¹²³⁻¹²⁷.

В ы в о д ы

В настоящее время в распоряжении экспериментаторов имеются фотографические и фотоэлектрические установки для регистрации спектров комбинационного рассеяния, позволяющие производить прецизионные измерения при высоком разрешении, а также разнообразные источники возбуждения спектров, годные для работы в весьма широкой спектральной области, и, в частности, в близкой инфракрасной. Благодаря этому решена проблема исследования сильно окрашенных веществ, важных в прикладной и теоретической химии. Успешно развиваются различные способы питания ламп. Специального внимания заслуживает импульсная техника питания ламп, позволяющая повысить пороговую чувствительность метода комбинационного рассеяния, а также производить спектроскопическое исследование быстротекающих процессов. Описаны опыты применения квантового генератора на рубине как источника возбуждения спектров. При этом получен чрезвычайно важный результат — открыто новое явление стимулированного, когерентного комбинационного рассеяния, которое продолжает интенсивно разрабатываться.

§ 5. ЧАСТНЫЕ МЕТОДИКИ

А. П о р о ш к о о б р а з н ы е в е щ е с т в а

Многие вещества при обычных условиях находятся в твердом кристаллическом состоянии. Иногда они трудно растворимы, а при плавлении разлагаются, вследствие чего не могут быть исследованы ни в растворе, ни в расплаве. С другой стороны, при решении ряда задач нередко требуется сопоставление спектров вещества в разных агрегатных состояниях. Все это вызывает необходимость выращивать монокристаллы, что сопряжено с большой затратой времени и не всегда доступно и возможно. Поэтому развитие методов, позволяющих получать полноценные спектры кристаллических порошков, представляет собой очень важную задачу. Такие методы оказались бы незаменимыми, по крайней мере в тех случаях, когда не требуется знания поляризационных свойств излучения. Со времени первых опытов исследования порошков прошло более тридцати лет. Однако данный вопрос существенно продвинулся вперед лишь в последнее десятилетие. Обзору главным образом последних лет посвящен настоящий раздел.

Одна трудность получения спектров комбинационного рассеяния от порошков связана с резким усилением ртутных линий в рассеянном излучении. Если в спектре прозрачной жидкости возбуждающая линия в рэлеевском рассеянии превосходит по интенсивности среднюю полосу комбинационного рассеяния в несколько сотен раз^{128, 129}, то в спектре порошкообразного нафталина это отношение возрастает приблизительно на четыре порядка *). Свет от такой линии, резко усиленный вследствие отражений от частиц вещества, попадая в спектральный прибор, рассеивается оптикой, оправками и другими его внутренними частями. Образуется сплошной фон. Интенсивность фона согласно измерениям¹³⁰

*) Данные специально поставленных опытов.

может варьировать в пределах $10^{-3} \div 10^{-4}$ от интенсивности прошедшего монохроматического света. Следовательно, в рассматриваемом случае фон этого происхождения интенсивнее обычной полосы комбинационного рассеяния не менее чем в тысячу раз. Он мешает ее наблюдению.

Другая трудность исследования порошков вызвана сплошным фоном самого источника. В лампах высокого давления ртути его интенсивность по отношению к синей линии $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ составляет в среднем $5 \cdot 10^{-4}$ ^{131, 132}. При относительной интенсивности обычных полос комбинационного рассеяния порошкообразного вещества, имеющей порядок величины в тех же единицах $10^{-6} \div 10^{-7}$, фон лампы также превращается в весьма серьезную помеху для исследователя.

Но если даже тем или иным способом устранить отмеченные выше трудности, всегда надо считаться с тем, что кристаллический порошок, будучи, как правило, малопрозрачной средой, ограничивает глубину проникновения возбуждающей радиации, а вместе с этим и число частиц, участвующих в акте комбинационного рассеяния. Поэтому спектры порошкообразных веществ часто отличаются сравнительно низкой интенсивностью, а слишком мелкие кристаллы во многих случаях вообще являются неподходящими объектами для исследования.

Отвлекаясь от сложной в осуществлении и юстировке и малосветосильной аппаратуры, предложенной еще в 1937 г. немецкой школой спектроскопистов ¹³³, можно утверждать, что в рамках фотографической техники регистрации имеется единственное средство, по крайней мере частичного, решения задачи о спектрах порошкообразных веществ. Оно сводится к применению дополнительных светофильтров. Один из них ставится в освещающем, другой в рассеянном пучке света. Если первый фильтр выделяет возбуждающую линию, а второй — область частот, в которой лежат самые важные полосы комбинационного рассеяния, то спектр оказывается в значительной степени свободным от мешающей радиации.

В большинстве случаев предпочтительнее возбуждать спектр синей ртутной линией $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. Но именно для этой спектральной области отсутствуют абсорбционные фильтры с достаточно крутыми границами пропускания и поглощения. Поэтому с помощью метода таких дополнительных фильтров в спектрах в большинстве случаев не удается получить полосы со сравнительно низкими частотами (ниже $\sim 300 \div 400 \text{ см}^{-1}$). К тому же фильтр в освещающем пучке сильно ослабляет возбуждающую линию, а фильтр во вторичном пучке искажает распределение интенсивности рассеянной радиации. В этом и состоят главные недостатки метода.

Некоторое усовершенствование описанного метода принадлежит Губеру и Риггерту, которые в 1951 г. предложили применять вместо абсорбционных интерференционные фильтры, работающие в проходящем и отраженном свете ¹³⁴. Схема соответствующей установки показана на рис. 17. С помощью ее были получены обнадеживающие результаты. Особенно эффективным оказался вторичный фильтр. Применяя два вторичных фильтра, авторам работ ^{135, 136} удалось еще больше снизить фон в спектрах, правда, ценою довольно значительного увеличения выдержки.

В сравнении с абсорбционными интерференционные фильтры, однако, отличаются одним недостатком: они требуют освещения узкими пучками света. Апертура коллиматоров в спектральных приборах редко превышает 10° , поэтому она в общем удовлетворяет требуемому условию. Труднее обстоит дело с пучком света, падающего на вещество. Обычный способ освещения образца в данном случае оказывается непригодным. Приходится пользоваться «точечным» источником и проектировать его изображение на образец, помещая фильтр между конденсорами. В работе Губера и Риггерта ¹³⁴ применяется ртутная лампа с плоским окном на конце,

через которое производится освещение. Очень удобные лампы с повышенной плотностью излучения были специально созданы для этой цели и описаны Зимоном, Кригсманом и Штегером¹³⁵, Мозером и Штилером¹⁰¹, Гейнцем и Зимоном¹³⁷, а также Геппертом и Шольцем¹⁰². Некоторые сведения об этих источниках содержатся в предыдущем разделе.

Само собой разумеется, что апертурное условие резко снижает эффективность возбуждения. В работе Тобина¹³⁸, однако, показано, что без ущерба для качества спектров в освещающем пучке света, излучаемого

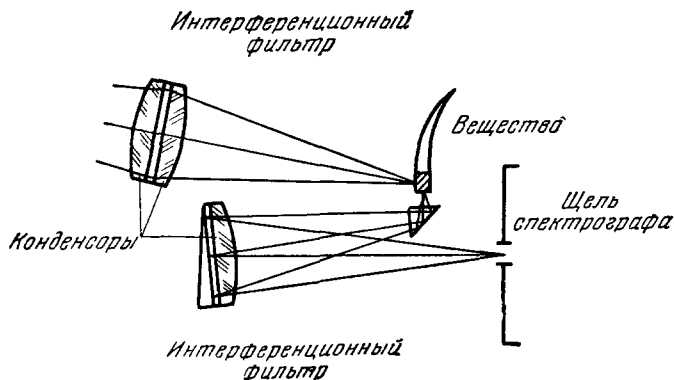


Рис. 17. Схема возбуждения спектров комбинационного рассеяния порошкообразных веществ с применением интерференционных фильтров¹³⁴.

ртутной лампой низкого давления, можно пользоваться обычными абсорбционными фильтрами. Это открывает возможность применения широкоапертурных спиральных ламп. Произведенный автором работы¹³⁸ расчет показывает, что тем самым достигается более чем десятикратное увеличение светового потока, падающего на образец.

В том случае, когда интерес представляют только полосы с частотами в области $700 \div 1700 \text{ см}^{-1}$, имеет смысл возбуждать спектр зеленой линией ртути $\lambda = 5461 \text{ \AA}$, употребляя в первичном и вторичном пучках света абсорбционные фильтры. Это связано с возможностью подобрать очень хорошую комбинацию фильтров. Эффективная установка такого рода описана в работе¹³⁹. Правда, ее осуществление требует применения спектрографа с дифракционной решеткой. Призмные приборы в этой области спектра отличаются очень малой дисперсией.

До сих пор рассматривались различные приемы возбуждения спектров от порошкообразных веществ с помощью газоразрядных ламп. В работе Данильцевой, Зубова, Сущинского и Шувалова¹⁴⁰ были получены спектры ряда порошков, возбужденные линией $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ квантового генератора на рубине. Энергия вспышки лампы подкачки составляла $1 \div 1,8 \text{ кдж}$. Кристалл охлаждался парами азота. Для ослабления паразитной радиации порошкообразный образец ставился на большом расстоянии (2 м) от кристалла. Спектры фотографировались с помощью весьма светосильного ($1 : 1$) спектрографа с плоской дифракционной решеткой. Применены фотопластины Инфра-760 и фотопленка Infrarapid-750. Ширина щели — $8 \div 12 \text{ см}^{-1}$. Метод освещения образца — «на просвет». Для получения спектров требовалось $30 \div 100$ вспышек. Это свидетельствует о сравнительно низкой эффективности возбуждения.

Из всего изложенного выше ясно, что источник возбуждения является весьма важным элементом установки для получения спектров комбинационного рассеяния от порошкообразных веществ. Ранее для этой цели

применялись исключительно ртутные лампы высокого давления. Они, как уже отмечалось, характеризуются большой интенсивностью сплошного фона, что значительно усложняет задачу. Существенный эффект дало

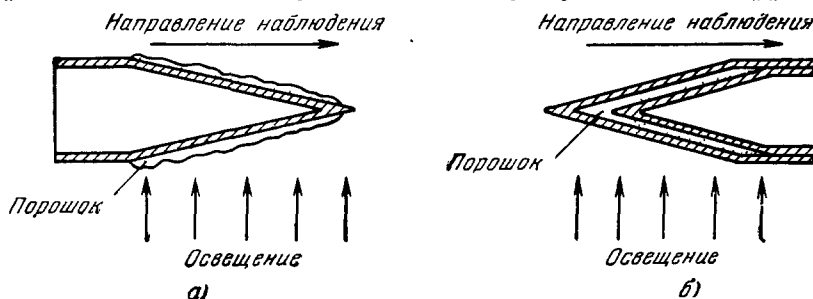


Рис. 18. Схема возбуждения спектров комбинационного рассеяния порошкообразных веществ в конической кювете.

а) В отраженном свете; б) «на просвет».

применение в работах ^{141, 138, 101} ламп низкого давления типа «Торонто», что связано с низкой интенсивностью фона в таких лампах, составляющего величину порядка 10^{-6} *).

Важным шагом в развитии методов исследования порошкообразных веществ было применение фотоэлектрической регистрации спектров. Она была

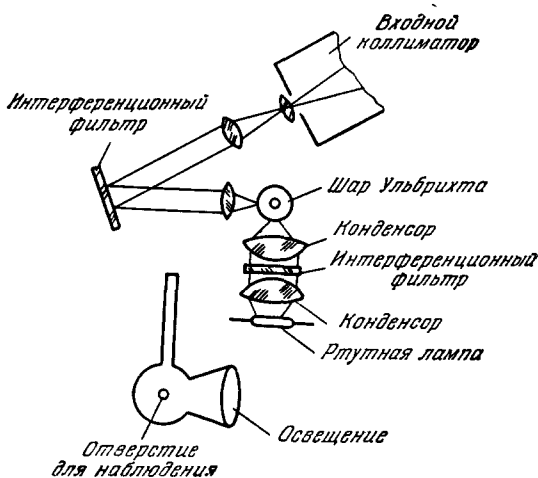


Рис. 19. Схема возбуждения спектров комбинационного рассеяния порошкообразных веществ в шаре Ульбрихта ^{147, 148}.

полный спектр частот, включая малые, без искажения интенсивности линий и полос. Очень важно и то, что при двойной монохроматизации потери света можно свести к минимуму или даже вовсе скомпенсировать за счет уширения щелей, допускаемого резко возросшей угловой дисперсией прибора. Следовательно, такой вариант метода исследования порошков эффективен во всех отношениях. Впервые он предложен в работе ¹⁴¹, а реализован в работе ⁸¹. Недавно для аналогичной цели была применена спектральная установка «Кери-81» ¹⁴².

*) Данные специально поставленных измерений, в которых применялся двойной монохроматор. Приведенная в работе ¹³² величина 10^{-6} , по-видимому, завышена за счет паразитно-рассеянного света.

впервые осуществлена в работе ¹⁴¹. Позже появились аналогичные публикации ^{101, 142}. К обычным преимуществам фотоэлектрической регистрации над фотографической здесь добавилось еще одно: появилась возможность приспособить для получения спектров двойной монохроматор. При наличии ртутной лампы низкого давления, лишенной практически сплошного фона, двойная монохроматизация света самым радикальным образом устраняет паразитное рассеяние и думы, свойственные дифракционной решетке. При этом оказывается возможным приблизиться к самой возбуждающей линии, т. е. получить

Вне зависимости от метода регистрации спектров всегда возникает вопрос о наиболее рациональном способе освещения порошкообразных образцов. Часто ведут наблюдение на просвет, освещая с помощью светосильного конденсора плоскую кювету с порошком, имеющую оптимальную толщину¹⁴³⁻¹⁴⁶. Гораздо эффективнее, однако, оказывается коническая кювета с порошком, работающая на пропускание или отражение (рис. 18). Последний способ выгоднее и тем, что при его осуществлении не требуются кропотливые опыты с целью установления оптимальной толщины слоя: она задается автоматически. Очень любопытен способ освещения образца, предложенный Бергманом и Тиммом^{147, 148}. Он основан на применении кюветы в виде шара Ульбрихта, как показано на рис. 19. С помощью такой кюветы интенсивные спектры влажного (мутного) бензола и порошкообразного нафталина удается сфотографировать за восемь минут. По мнению авторов, таким образом можно получать новые важные характеристики спектров комбинационного рассеяния — квантовые выходы. В работе¹⁴⁹ и некоторых последующих работах предприняты опыты по получению спектров от спрессованных таблеток, что аналогично соответствующей технике, применяемой в ИК спектроскопии. Наблюдение велось на просвет. Порошки спрессовывались с КВг и без наполнителя. Об эффективности и преимуществах этого способа над описанными выше пока судить трудно.

Ранее отмечалась существенная роль размера рассеивающих частиц. Этот вопрос специально исследовался в ряде работ^{150, 151, 142}. Например, для заведомо трудных веществ — неорганических кристаллов, не дающих ярких спектров, дисперсность частиц варьировалась от 1,5 до нескольких сотых миллиметра¹⁵⁰. При размерах частиц менее 0,1 мм в большинстве случаев спектры не получались даже при значительных выдержках. Ясно, однако, что критические размеры частиц должны зависеть как от метода исследования (регистрация спектра, освещение образца), так и от самой природы вещества.

Решение многих задач, в частности, связанных с установлением структуры молекул, требует знания коэффициентов интенсивности полос комбинационного рассеяния. Поэтому большое значение приобретают методы измерения этих величин и в спектрах порошков. Проведение подобных измерений, однако, сопряжено со специфической трудностью: их результаты зависят от размеров и упаковки частиц, а также от толщины эффективного слоя вещества. Для получения сопоставимых данных можно было бы пытаться стандартизировать условия эксперимента. Но это практически трудно осуществимо. К тому же такая стандартизация мало что дала бы при исследовании окрашенных кристаллов, требующих учета самопоглощения возбуждающей и рассеянной радиации внутри каждой частицы.

Правильнее искать выход из положения в применении внутреннего эталона. Именно так и поступили авторы работы¹⁵¹. Возбуждая спектр

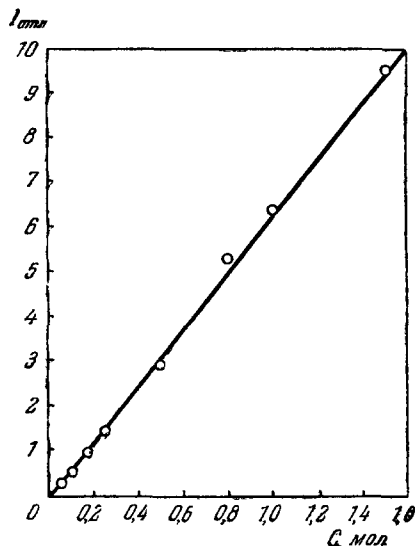


Рис. 20. Зависимость интенсивности полосы 1325—1337 см^{-1} комбинационного рассеяния порошкообразного паранитрофенетола по отношению к полосе 1380 см^{-1} нафталина от молярной доли вещества¹⁵².

в проходящем свете резонансной ртутной линии $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, они выбрали в качестве внутреннего эталона другую ртутную линию, расположенную в удобной области. Тем самым учитывалось совокупное влияние всех перечисленных выше факторов.

Такой вариант метода, однако, далеко не безупречен. Прежде всего он не отличается универсальностью. При другом выборе возбуждающих линий, например при $\lambda_{\text{возб}} = 4358 \text{ \AA}$, в спектре источника уже нельзя найти подходящие по положению эталонные линии. Это особенно существенно при исследовании сильно окрашенных порошков. Заведомо ясно также, что он неприменим к измерениям в спектрах, которые

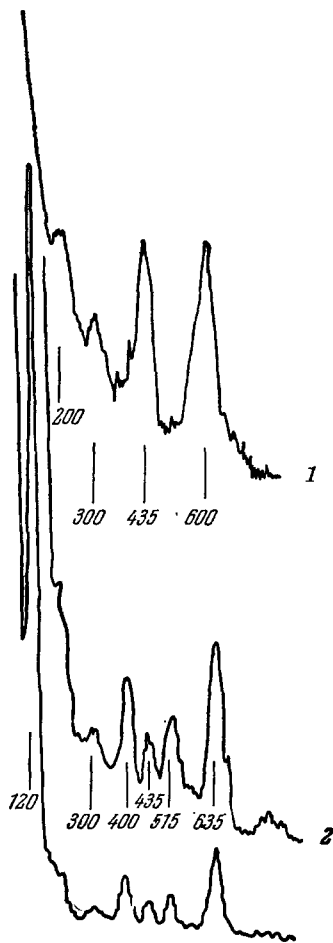


Рис. 21. Спектры комбинационного рассеяния порошкообразных рутила (1) и анатаза (2) ^{15a}.

Последний спектр записан при двух режимах усиления.

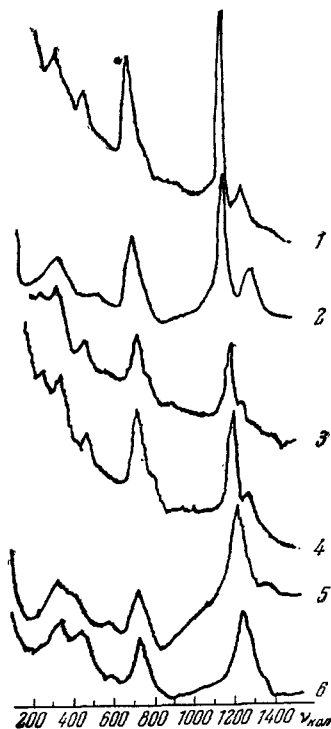


Рис. 22. Спектры комбинационного рассеяния некоторых метафосфатных стекол:

1 — $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$; 2 — $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$;
3 — $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$; 4 — $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$;
5 — $\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{P}_2\text{O}_5$; 6 — $\text{BeO}-\text{P}_2\text{O}_5$.
Стекла исследованы в виде мелко раздробленных кусков ^{15a}.

получаются в отраженном свете. Но именно этот вариант метода, будучи удобным и простым, заслуживает предпочтения.

Лишен указанных недостатков другой вариант метода измерений, в котором внутренним эталоном служат удобные полосы комбинационного рассеяния специально добавляемого вещества. В опытах такого рода ^{15b} в качестве внутреннего эталона была выбрана полоса 1380 см^{-1} нафталина.

Исследуемые порошки (различные ароматические соединения) и нафталин измельчались в ступке и тщательно перемешивались для получения возможно более однородной смеси. Слоем ее покрывался наклонный срез деревянного цилиндра. Освещение слоя производилось спиральной ртутной лампой низкого давления. Наблюдение велось сбоку.

Если исследуемый порошок прозрачен в области возбуждающей и рассеянной радиации, то вполне очевидно, что такой метод определения коэффициентов интенсивности должен давать правильные результаты для достаточно однородной смеси мелких частиц. При работе с окрашенными порошками требуется выполнение еще одного условия: возбуждающая линия должна проникать в слой на глубину, превышающую в несколько

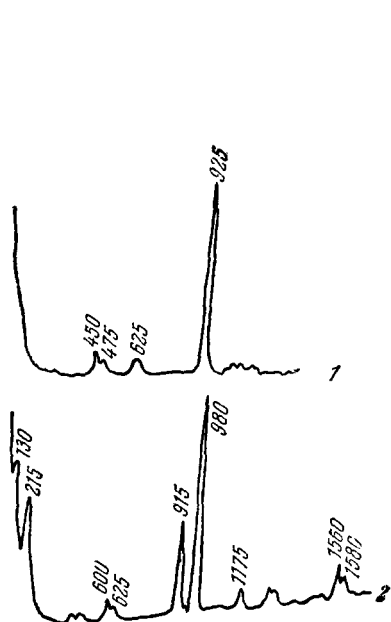


Рис. 23. Спектры комбинационного рассеяния порошкообразных AgClO_4 (1) и его комплекса с бензолом (2) ¹⁵⁷.

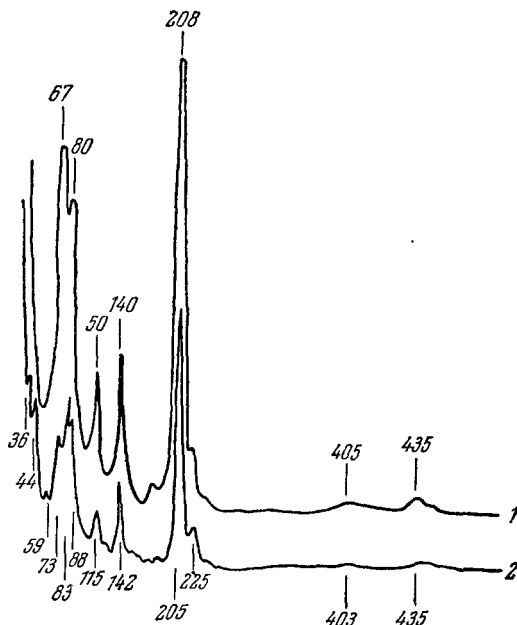


Рис. 24. Спектры комбинационного рассеяния молекул AlBr_3 . 1 — Жидкость, 2 — порошок ¹⁵⁸.

раз размеры частиц (оцениваемую в $0,05 \div 0,1$ м). Только при этом будет правильно учитываться самопоглощение внутри окрашенных частиц.

Косвенные сведения о сравнительной глубине эффективного слоя порошка в каждом отдельном случае можно получить, исследуя зависимость интенсивности полос рассеяния окрашенного порошка от его молярной доли в смеси. Наличие при этом пропорциональности будет, очевидно, означать, что возбуждающая радиация проникает достаточно глубоко в слой, а не гасится уже в результате прохождения через одну окрашенную частицу. Тем самым будет установлена и граница применимости метода.

На рис. 20 приведен соответствующий график, относящийся к смеси паранитрофенетола (вещества, заметно поглощающего на границе видимой области) и нафталина. Измерялась интенсивность сложной полосы $1325-1337$ см⁻¹ паранитрофенетола. Молярные соотношения компонентов варьировались в широких пределах: от 1 : 20 до 1 : 0,66. Средняя квадратичная ошибка, выведенная из большого числа измерений ($7 \div 17$), не превышала 4,5%. Видно, что пропорциональность между измеренной интенсивностью и молярной долей вещества сохраняется во всем интер-

вале концентраций. Аналогичные результаты получены при исследовании и других смесей. Отсюда следует, что исходное предположение о глубине эффективного слоя вещества правильно и поэтому метод измерения может быть применен не только к бесцветным, но и, во всяком случае, к слабо окрашенным порошкам. Тем самым расширяется круг вопросов и объектов, поддающихся количественным исследованиям с помощью спектров комбинационного рассеяния света.

В ы ы о д ы. В последние годы решение проблемы получения спектров комбинационного рассеяния от порошкообразных веществ значительно продвинулось вперед.

Один вариант решения состоит в усовершенствовании метода дополнительных интерференционных фильтров в рамках фотографической регистрации спектров. Такие светофильтры достаточно эффективно убирают сплошной фон в области самых важных колебательных полос. Поэтому с помощью этого метода, применяя продолжительные выдержки, удалось получить вполне удовлетворительные спектры от малого количества плохо рассеивающих веществ — кристаллических фосфатов¹⁵⁰.

Другой вариант основан на применении двойной монохроматизации рассеянного излучения, а следовательно, и на фотоэлектрической регистрации спектров. Этот метод пока требует для исследования большего количества вещества. Зато он самым радикальным образом устраняет сплошной фон и дает возможность очень быстро получать количественные сведения о всем спектре, включая и область малых частот (вплоть до $20 \div 40 \text{ см}^{-1}$). Интенсивное развитие фотоэлектрической техники позволяет рассчитывать на увеличение пороговой чувствительности этого метода. Поэтому его следует считать весьма перспективным. О достигнутых уже результатах можно судить, например, по работам¹⁵³⁻¹⁵⁷, а также по спектрам различных порошков и неоднородных стекол, приведенным на рис. 21—24.

Б. Газы и пары при умеренных давлениях

Существенно новые возможности исследования спектров комбинационного рассеяния в газах дало применение Стойчевым⁷³ и Уэлшем и др.⁷² многоходовых зеркальных кювет. Обстоятельное описание конструкции этих кювет и принципа их действия можно найти в обзоре¹⁵ (см. также³). Следующий важный шаг в совершенствовании технических средств исследования газов связан с применением фотоэлектрической регистрации. Вскоре после первых опытов такого рода¹⁵⁹ разными авторами была создана достаточно надежная аппаратура, допускающая прецизионные количественные измерения в спектрах газов и паров при сравнительно невысоком давлении, с помощью которой удалось получить ценную информацию о структуре молекул и механизме их взаимодействия^{160, 161}. Дадим краткую характеристику этой аппаратуры.

Описанная Йошино и Бернстейном¹⁶⁰ установка построена на основе автоколлимационного спектрометра Уайта, Альперта и Де-Белла⁹² с плоской дифракционной решеткой (нарезанная площадь $102 \times 102 \text{ мм}^2$, 1200 штрих/мм) и внеосевым параболическим зеркалом ($d = 120$, $F = 750 \text{ мм}$). Линейная дисперсия прибора в рабочей области спектра составляет $40 \div 60 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$. Шесть прямых ртутных ламп типа «Торонто» с дополнительным охлаждением рабочей части (имеющей длину 900 мм) служат для возбуждения спектров. Многоходовая кювета вполне аналогична описанной в⁷² и⁷³. Лампы помещены в кожух, покрытый изнутри для увеличения светоотдачи слоем окиси магния. Установка приспособлена к измерению степени деполяризации q линий по методу Идселла и Уилсона²⁰. При этом специально обсужден вопрос о влиянии зеркального отра-

жения в многоходовой кювете на измеряемые величины ρ . С помощью установки исследованы спектры множества газов и паров и, в частности, углеводородов^{160, 162}. Совместное изучение интенсивности и состояния поляризации линий позволило авторам¹⁶¹ вычислить инварианты тензора $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ разных молекул. Для суждения об эффективности установки на рис. 25, 26

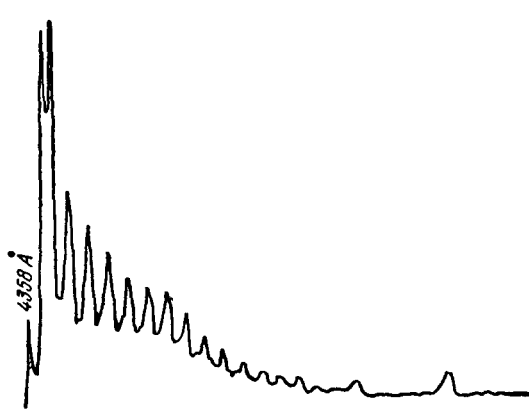


Рис. 25. Вращательный спектр комбинационного рассеяния молекул газообразного N_2 ¹⁶⁰.

Давление 2 атм, щели в $1,7 \text{ см}^{-1}$.

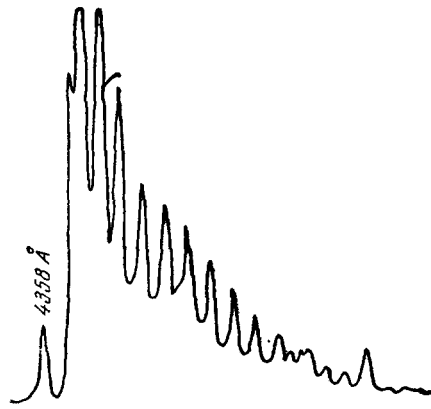


Рис. 26. Вращательный спектр комбинационного рассеяния молекул газообразного O_2 ¹⁶⁰.

Давление 2 атм, щели в $2,2 \text{ см}^{-1}$.

приведены некоторые спектры. Типичные условия записей: давление $1 \div 2 \text{ атм}$, ширина щелей — $1,5 \div 5 \text{ см}^{-1}$.

Собранная Бажулиным и Лазаревым установка¹⁶¹ позволяет производить измерение интенсивности по контуру вращательных и колебательных линий комбинационного рассеяния газов и паров при давлениях $1 \div 10 \text{ атм}$ в интервале температур $30 \div 250^\circ \text{C}$. В установке применен спектрометр ДФС-4⁷⁹, имеющий примерно вдвое бóльшую линейную дисперсию

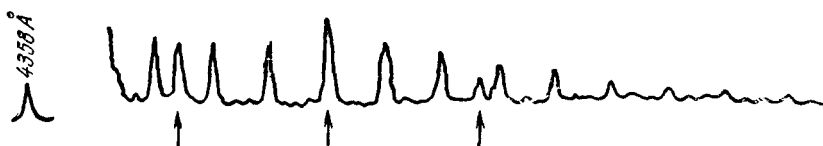


Рис. 27. Вращательный спектр комбинационного рассеяния молекул газообразного O_2 ¹⁶¹.

Давление 3 атм, щели в $0,7 \text{ см}^{-1}$. Стрелками показаны дуби.

по сравнению с описанным в⁹². Длина многоходовой кюветы составляет 600 мм. Герметизация кюветы достигается с помощью прокладок из фторопласта СКФ-32 и СКФ-26, обладающего большой термической и химической устойчивостью. Спектры возбуждаются двумя линейными ртутными лампами низкого давления. На данной установке проведено исследование чистых газов H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 и CH_4 , а также их смесей с инертными газами в связи с проблемой уширения линий комбинационного рассеяния¹⁶¹. Аппаратура также позволила провести трудное в экспериментальном отношении сравнительное измерение интенсивности колебательных линий в жидком и парообразном веществах³⁹. Вращательные спектры регистрировались при ширине щелей $0,5 \div 0,6 \text{ см}^{-1}$, колебательные — $0,3 \div 1,5 \text{ см}^{-1}$, вращательно-колебательные — $2 \div 3 \text{ см}^{-1}$. На рис. 27 показан образец записи вращательного спектра.

В. Газы и пары при высоких давлениях

Для выявления тонких деталей в спектре газообразного вещества часто приходится работать при повышенном давлении газа или пара. С техникой высокого давления также связаны спектроскопические исследования большой принципиальной важности — исследования физических процессов, сопровождающих конденсацию вещества. Рядом авторов осуществлены подходящие для решения таких задач кюветы.

Хорошая кювета высокого давления должна иметь достаточный запас механической прочности, допуская в то же время эффективное освещение

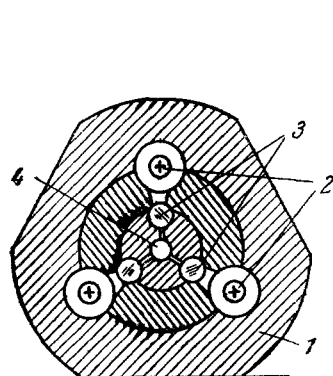


Рис. 28. Схема кюветы для исследования спектров комбинационного рассеяния сильно сжатых газов.¹⁶³

1 — Корпус; 2 — лампы с водяными фильтрами; 3 — цилиндрические линзы; 4 — рассеивающий объем¹⁶³.

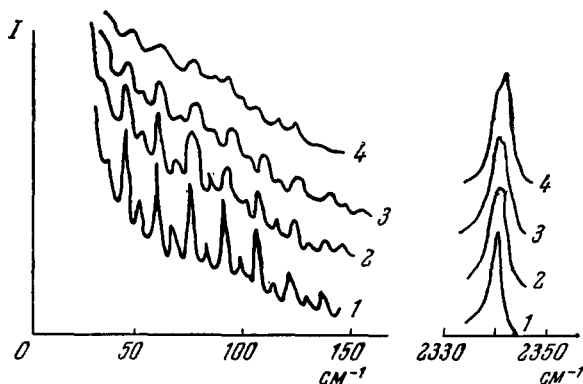


Рис. 29. Вращательный и колебательный спектры комбинационного рассеяния молекул N_2 при различном давлении газа:

1 — 15; 2 — 25; 3 — 40 и 4 — 50 атм.¹⁶⁸.

рабочей полости. Эти требования противоречивы и удовлетворяются компромиссно. Кювета, сконструированная и осуществленная Михайловым¹⁶³, рассчитана на давление до 250 атм. Она изготовлена из толстостенной металлической трубы с тремя прорезями вдоль образующей для возбуждающего пучка и боковым отверстием — для рассеянного. Освещение производится тремя лампами ПРК-2. Для фокусировки света лампы служат цилиндрические линзы из органического стекла. Они же являются окошками кюветы. Внутри металлической трубы монтируется зеркальная система многократного отражения. При работе со спектрографом НИЕТ В-III требуются экспозиции от 3 до 40 часов. С помощью этой аппаратуры изучено влияние давления и температуры на колебательные и вращательные спектры азота, кислорода и метана, а результаты сопоставлены с ударной теорией уширения линий¹⁶⁴. Проведенное исследование имеет важное значение. На рис. 28 приведена схема кюветы, а на рис. 29 — вращательный спектр молекул N_2 при различном давлении газа, вплоть до 50 атм.

Кювета, рассчитанная на еще более высокие давления (до 2500 атм), описана в работе¹⁶⁵. Кювета применена для исследования жидкостей, но, по мнению авторов, годна также и для работы со сжатыми газами.

Рассеивающая полость кюветы представляет собой канал диаметром 20 мм в металлическом цилиндре, впресованном в другой цилиндр с внешним диаметром 160 мм (рис. 30). Введенное в канал вещество освещается через три боковых окна. Торцовое окно служит для выхода рассеянного

пучка. Окна уплотнены по принципу некомпенсированной площади. Спектры возбуждаются тремя лампами ПРК. Свет на образце собирается с помощью светосильных конденсоров. Эффективность этой кюветы, по-видимому,

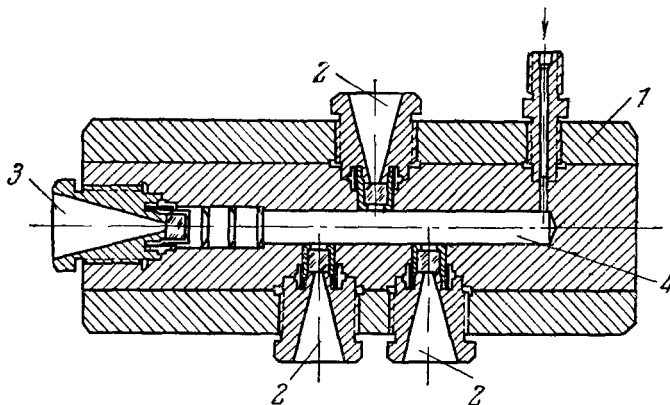


Рис. 30. Схема кюветы для исследования спектров комбинационного рассеяния сильно сжатых жидкостей и газов. 1 — Корпус, 2 — окна для освещения, 3 — окно для наблюдения; 4 — рассеивающий объем¹⁶⁶.

не очень велика, о чем можно судить по экспозиции (4—6 час), которая потребовалась для фотографирования спектров жидких толуола и изопропилбензола с помощью спектрографа ИСП-51 со светосильной камерой.

Весьма остроумно решена задача эффективного освещения сильно сжатого газа в кювете, созданной Стрилендом и Меем¹⁶⁶. Идея основана на том факте, что прочность стекла на сжатие в 10 ÷ 15 раз больше, чем на разрыв. Соответственно этому замкнутый металлический сосуд, содержащий газ при высоком давлении (вплоть до 2500 атм), освещается изнутри. Для этого в сосуде, имеющем длину около 460 мм и диаметр 127 мм, эксцентрично на прокладках из нейлона и неопрена крепится толстостенная пирексовая трубка. В нее вставляется специально сконструированная ртутная лампа низкого давления, изготовленная из стеклянной трубки с внутренним диаметром 8 мм. Рассеянный пучок света проходит через отверстие в сосуде, которое закрывается толстостенным кварцевым окошком, посаженным на оптический контакт. Схема кюветы показана на рис. 31. С помощью этой кюветы проведено исследование спектров комбинационного рассеяния водорода и метана в интервале давлений 100 ÷ 2300 атм. Замечены смещения колебательных линий, которые нельзя объяснить изменением плотности среды¹⁶⁷.

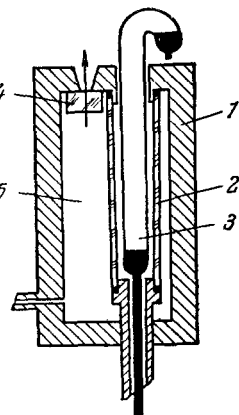


Рис. 31. Схема кюветы для исследования спектров комбинационного рассеяния сильно сжатых газов.

1 — Корпус, 2 — стеклянная толстостенная трубка, 3 — лампа, 4 — кварцевое окно, 5 — рассеивающий объем¹⁶⁶.

В ы в о д ы. Дальнейшее развитие и совершенствование методов исследования спектров комбинационного рассеяния в газах привело к созданию фотоэлектрических установок, допускающих прецизионные измерения интенсивности и состояния поляризации линий и полос при довольно большом разрешении. Осуществлены новые кюветы для работы с газами при высоком и очень высоком давлениях.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Сущинский, Тр. ФИАН 5, 185 (1950).
2. R. F. Stamm, C. F. Salzman, JOSA 43, 126 (1953).
3. Я. С. Бобович, В. М. Пивоваров, УФН 60, 689 (1956).
4. J. Brandmüller, H. Moser, Zs. angew. Phys. 8, 142 (1956); 9, 567 (1957).
5. О. Д. Дмитриевский, В. А. Никитин, Опт.-механ. пром., № 4, 9 (1957).
6. О. Д. Дмитриевский, Б. С. Непорент, В. А. Никитин, УФН 64, 447 (1958).
7. С. Г. Раутиан, УФН 66, 475 (1958).
8. J. Brandmüller, Zs. analyt. Chem. 170, 29 (1959).
9. Г. Г. Петраш, Опт. и спектр. 6, 792 (1959); 8, 122 (1960).
10. A. C. Menzies, Rev. univers. mines 15, 470 (1959).
11. П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, УФН 68, 135 (1959).
12. H. W. Schrötter, Zs. angew. Phys. 12, 275 (1960).
13. H. W. Schrötter, Zs. Elektrochem. 64, 853 (1960).
14. Э. В. Числер, Опт. и спектр. 8, 359 (1960).
15. В. P. Stoicheff, Advances Spectr., vol. 1, 1959.
16. Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков, ОНТИУ, 1935.
17. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, М., Гостехиздат, 1949.
18. И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, В. Л. Стрижевский, Опт. и спектр. 8, 471 (1960).
19. H. J. Bernstein, G. Allen, JOSA 45, 237 (1955).
20. J. T. Edsall, E. V. Wilson, J. Chem. Phys. 6, 124 (1938).
21. D. H. Rank, R. E. Kagaris, JOSA 40, 89 (1950).
22. Я. С. Бобович, Д. Б. Гуревич, ДАН СССР 85, 521 (1952); ЖЭТФ 27, 318 (1954).
23. D. A. Long, D. C. Milner, A. D. Thomas, Proc. Roy. Soc. A237, 197 (1956).
24. Ю. И. Наберухин, Опт. и спектр. 13, 498 (1962).
25. D. G. Rea, JOSA 49, 90 (1959).
26. А. И. Соколовская, С. Г. Раутиан, Опт. и спектр. 6, 51 (1959).
27. L. A. Woodward, J. H. V. George, Nature 167, 193 (1951); Roc. Phys. Soc. B64, 780 (1951).
28. Г. Г. Слюсарев, Геометрическая оптика, М., Изд-во АН СССР, 1946.
29. Л. Г. Федорович, Я. С. Бобович, ЖЭТФ 20, 1139 (1950).
30. Г. Г. Слюсарев, В. М. Чулановский, ЖТФ 18, 665 (1948).
31. В. Б. Вейнберг, Д. К. Саттаров, Опт.-механ. пром., № 12, 42 (1961); № 2, 19 (1963).
- 32а. И. Л. Бабич, Автореферат кандидатской диссертации (Харьков, 1946).
- 32б. В. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Опт. и спектр. 5, 634 (1958).
33. Н. Г. Бахшиев, Опт. и спектр. 7, 52, 1959; 10, 717, 1961.
34. О. П. Гирия, Н. Г. Бахшиев, УФН 79, 235 (1963).
35. В. М. Пивоваров, Опт. и спектр. 6, 101 (1959).
36. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., Изд. АН СССР, 1945.
37. D. G. Rea, J. Mol. Spectr. 4, 507 (1960).
38. K. H. Illinger, D. F. Freeman, J. Mol. Spectr. 9, 191 (1962).
39. А. И. Соколовская, Опт. и спектр. 11, 478 (1961).
40. Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб, ЖЭТФ 30, 189 (1956).
41. В. М. Пивоваров, Я. С. Бобович, Опт. и спектр. 3, 134 (1957).
42. H. J. Bernstein, Pure and Appl. Chem. 4, 23 (1962).
43. S. A. Tare, H. W. Thompson, Spectrochim. Acta 18, 1095 (1962).
44. J. V. Jessop, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. A268, 68, 1962.
45. G. H. J. Faser, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. A268, 79 (1962).
46. Я. С. Бобович, ДАН СССР 98, 39 (1954).
47. А. И. Соколовская, П. А. Бажулин, Физ. сб. Львовского гос. ун-та 3(8), 225 (1957).
48. Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб, Опт. и спектр. 9, 747 (1960).
49. Т. П. Тулуб, Я. С. Бобович, Опт. и спектр. 9, 669 (1960).
50. В. М. Пивоваров, Я. С. Бобович, Опт. и спектр. 6, 160 (1959).
51. А. И. Соколовская, Опт. и спектр. 9, 582 (1960).
52. И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, В. Л. Стрижевский, Опт. и спектр. 9, 26 (1960).
53. И. И. Кондиленко, В. Л. Стрижевский, Опт. и спектр. 11, 262 (1961).
54. М. Я. Центер, Я. С. Бобович, ДАН СССР 146, 333 (1962).
55. М. Я. Центер, Я. С. Бобович, Опт. и спектр. 16, 246 (1964).
56. М. Я. Центер, Я. С. Бобович, Опт. и спектр. (1964) (в печати).
57. П. П. Шорыгин, А. Х. Халилов, ДАН СССР 81 1031 (1951).
58. П. П. Шорыгин, А. Н. Финкельштейн, ЖФХ 26, 1272 (1952).

59. П. П. Шорыгин, Л. З. Оситянская, ДАН СССР 98, 51 (1954).
60. М. М. Сущинский, В. А. Зубов, Опт. и спектр. 13, 766 (1962).
61. R. D. Fisher, E. R. Lippincott, Spectrochim. Acta 6, 255 (1954).
62. Z. Kęcki, Roczniki chemii 30, 921 (1956).
63. G. Michel, G. Duyskaerts, Spectrochim. Acta 8, 356, 1957.
64. J. Behringer, Zs. Elektrochem. 62, 545 (1958).
65. E. R. Lippincott, J. D. Sibilina, R. D. Fisher, JOSA 49, 83, 1959.
66. J. Behringer, Adv. Mol. Spectr. 3, 1087 (1962).
67. G. Michel, H. Martin, Adv. Mol. Spectr. 3, 1105 (1962).
68. Я. С. Бобович, В. В. Перекалин, Журн. структ. хим. 1, 313 (1960).
69. Я. С. Бобович, С. М. Квитко, В. В. Перекалин, ДАН СССР 139, 1392 (1961).
70. Я. С. Бобович, Э. И. Липина, В. В. Перекалин, Журн. структ. хим. 5 (1964).
71. J. A. Koningsstein, H. J. Bernstein, Spectrochim. Acta 18, 1249 (1962).
72. H. L. Welsh, E. J. Stansbury et al., JOSA 45, 338 (1955).
73. V. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 32, 330 (1954).
74. H. Stammreich, R. Forneris, Spectrochim. Acta 17, 775 (1961).
75. H. Stammreich, R. Forneris, Y. Tavares, Spectrochim. Acta 17, 1173 (1961).
76. Н. Г. Герасимова, А. В. Яковлева, Приб. и тех. эксп., № 1, 83 (1956); Опт.-механ. пром. 1, 4 (1956).
77. Hilger. Equipment of Raman Spectroscopy, Каталог СН 334/2.
78. Спектрограф ИСП-51. Описание и руководство к пользованию, Опт.-механ. завод им. ОГПУ, Ленсовнархоз.
79. В. К. Прокофьев, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 643 (1954).
80. J. Brandmüller, H. Moser, Zs. angew. Phys. 8, 95 (1956).
81. Б. А. Киселев, Опт. и спектр. 1, 597 (1956).
82. С. Л. Беркович, М. В. Гофрен, М. В. Лобачев, Т. К. Фальк, Д. И. Шаронов, Опт. и спектр. 6, 824 (1959).
83. Studies in Spectrophotometry, Chem. and Eng. News 33, No. 40, 4232 (1955).
84. W. A. Wildhock, Rev. Sci. Instr. 27, 113 (1956).
85. Dan E. Nicolson, Anal. Chem. 32, 1634 (1960).
86. W. A. Shurliff, JOSA 39, 1048 (1949).
87. В. А. Зубов, Г. Г. Петраш, М. М. Сущинский, Опт. и спектр. 6, 827 (1959); Приб. и тех. эксп. 5, 119 (1959).
88. И. М. Левин, Дипломная работа (ЛИТМО, 1961).
89. И. С. Абрамсон, Э. Я. Кононов, А. Н. Могилевский, С. Н. Мурзин, В. А. Славный, Зав. лаб. 28, 875 (1962).
90. Heigl, Black, Wilson, Anal. Chem. 22, 154 (1950).
91. М. Л. Сосинский, Опт. и спектр. 6, 405 (1959).
92. J. U. White, N. L. Alpert, A. G. De-Bell, JOSA 45, 154 (1955).
93. R. R. Shull, JOSA 45, 670 (1955).
94. L. A. Woodward, D. H. Waters, J. Sci. Instr. 34, 222 (1957).
95. G. Schreiber, Exp. Techn. Phys. 6, 85 (1958).
96. В. И. Тюлин, В. М. Татевский, Опт. и спектр. 14, 582 (1963).
97. Проспект фирмы «Кварцлампен Гезельшафт» (Ханау, ФРГ), Выставка приборов в Москве (ноябрь 1960).
98. Э. В. Числер, Приб. и тех. эксп., № 1, 164 (1962).
99. J. Pliva, V. Schneider, J. Stokr, K. Ulbert, Spectrochim. Acta. Тр. IV Межд. колл. по спектр. 1957; стр. 499; Rev. un. mines 15, 483 (1959).
100. И. И. Кондиленко, Г. А. Воробьева, Опт. и спектр. 9, 524 (1960); Приб. и тех. эксп. 2, 142 (1961).
101. H. Moser, D. Stieler, Zs. angew. Phys. 12, 280 (1960).
102. G. Geppert, R. Scholz, Monatsb. d. Dtsch. Akad. Wiss. (Berlin) 4, 8 (1962).
103. M. Bridoux, M. Delhaue, J. phys. et radium 23, 334 (1962).
104. К. Кольрауш, Спектры комбинац. рассеяния, М., ИЛ, 1952.
105. H. Stammreich, Spectrochim. Acta 8, 41 (1956).
106. M. M. Delhaue, Spectr. Acta, Тр. IV Межд. колл. по спектр., 1957, стр. 485.
107. H. Stammreich, Pure and Appl. Chem. 4, 97 (1962).
- 108а. Л. А. Кирьянова, В. М. Пивоваров, С. А. Яковлев, Опт. и спектр. 13, 79 (1962).
- 108б. В. М. Пивоваров, Л. А. Кирьянова, Я. С. Бобович, Г. Н. Тархов, Опт. и спектр. 7, 259 (1959).
109. F. T. King, E. R. Lippincott, JOSA 46, 661 (1956).
110. F. A. Miller, G. I. Carison, W. B. White, Spectrochim. Acta 13, 709 (1959).
111. В. К. Аблоков, В. П. Зайцев, М. С. Песин, Приб. и тех. эксп. 2, 140 (1961).

112. В. К. Аблеков, М. С. Песин, И. Л. Фабелинский, ЖЭТФ 39, 892 (1960).
113. N. S. Ham, A. Welsh, Spectrochim. Acta 12, 88 (1958); J. Chem. Phys. 36, 1096 (1962).
114. F. X. Powell, E. R. Lippincott, D. Stelle, Spectrochim. Acta 17, 880(1961).
115. F. A. Miller, G. L. Carlson, Spectrochim. Acta 16, 6 (1960).
116. M. M. Delhaye, J. phys. et radium 20, 47 (1959).
117. M. M. Delhaye, M. B. Delhaye-Buisset, Rev. un. mines 15, 480 (1959).
118. M. M. Delhaye, Publ. Graupem. avancem. méthodes spectrogr. (май — июнь 1961), стр. 243; Adv. Mol. Spectr. 3, 1286 (1962).
119. F. Valentin, Compt. rend. 244, 1915 (1957).
120. F. Valentin, M. Dumartin, M. Biron, J. phys. et radium 18, 64S (1957).
121. S. P. S. Porto, D. L. Wood, JOSA 52, 251 (1962).
122. G. Eckhardt, R. W. Hellwarth et al., Phys. Rev. Letts. 9, 455 (1962).
123. Electronics 36, 74 (1963); Electronic News 8, No. 373, 12 (1963); Electronic Design 11 (1), 12 (1963); Sci. News. Letts. 82 (24), 378 (1963); Electr. Eng. 82 (1), 41 (1963).
124. F. J. McClung, D. Weiner, JOSA, Suppl. No. 2, 21 (1963).
125. M. Geller, D. P. Bortfeld, W. R. Soog, E. J. Woodsbury, Proc. IEEE 51 (9), 1236 (1963).
126. R. W. Hellwarth, Phys. Rev. 130, 1850 (1963); Appl. Opt. 2, 847 (1963).
127. G. Riveire, R. Dupeyrat, Compt. rend. 256, 1947 (1963).
128. Jen-Yean-Chien, P. Bender, J. Chem. Phys. 15, 376 (1947).
129. J. Brandmüller, H. Schrötter, Zs. Phys. 149, 131 (1957).
130. R. Donaldson, J. Sci. Instr. 29, 150 (1952).
131. D. H. Rank, J. S. McGartney, JOSA 38, 279 (1948).
132. H. Moser, Spectrochim. Acta, Tr. IV Межд. коллоквиума по спектр., 1957, стр. 490.
133. A. W. Reitz, Zs. Phys. Chem. B46, 181 (1940).
134. W. Guber, K. H. Riggert, Zs. Naturforsch. 6a, 464 (1951).
135. A. Simon, H. Kriegsmann, E. Steger, Zs. phys. Chem. 205, 181 (1956).
136. J. Brandmüller, E. Schmid, Zs. Phys. 144, 428 (1956).
137. G. Heinz, A. Simon, Zs. phys. Chem. 216, 67 (1961).
138. M. C. Tobin, JOSA 49, 850 (1959).
139. Я. С. Бобович, В. М. Пивоваров, ДАН СССР 97, 801 (1954).
140. Г. Е. Данильцева, В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов, ЖЭТФ 44, 2193 (1963).
141. Я. С. Бобович, В. М. Пивоваров, ЖЭТФ 29, 693 (1955).
142. J. R. Ferraro, J. S. Ziomeck, G. Mask, Spectrochim. Acta 17, 802 (1961).
143. J. Behringer, J. Brandmüller, Zs. angew. Phys. 14, 674 (1962).
144. K. W. F. Kohrausch, Der Smekal—Raman Effekt, Berlin, 1931.
145. J. Cabannes, Compt. rend. 223, 301 (1946).
146. J. Brandmüller, H. Moser, Einführung in die Ramanspektroskopie, Darmstadt, 1962.
147. G. Bergmann, G. Thimm, Naturwiss., Nr. 15, 359 (1958).
148. G. Bergmann, Rev. univers. mines 15, 484 (1959).
149. B. Schreder, F. Nerdel, G. Kreuzer, Zs. analyt. Chem. 170, 43 (1959).
150. E. Steger, A. Simon, Zs. anorg. allg. Chem. 294, 1 (1958).
151. F. Vratny, R. V. Fisher, Appl. Spectr. 14, 76 (1960).
152. Я. С. Бобович, Я. А. Эйдус, Опт. и спектр. 16, 424 (1964).
153. Я. С. Бобович, Опт. и спектр. 16, 418 (1961); 13, 459, 492 (1962); 14, 647 (1963).
154. Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб, Опт. и спектр. 12, 489 (1962).
155. Я. С. Бобович, Г. Т. Петровский, Журн. структ. хим. 4, 765 (1963).
156. Я. С. Бобович, Д. К. Архипенко, Опт. и спектр. 17, вып. 5 (1964).
157. Ш. Ш. Раскин, ДАН СССР 141, 900 (1961).
158. Е. В. Першина, Ш. Ш. Раскин, Опт. и спектр. 13, 488 (1962).
159. В. М. Пивоваров, Я. С. Бобович, ЖТФ 26, 649 (1956).
160. T. Yoshino, H. J. Bernstein, Spectrochim. Acta 10, 227 (1957); J. Mol. Spectr. 2, 213 (1958).
161. П. А. Бажулин, Ю. А. Лазарев, Опт. и спектр. 8, 206 (1960).
162. T. Yoshino, H. J. Bernstein, J. Mol. Spectr. 2, 241 (1958); Spectrochim. Acta 14, 127 (1959).
163. Г. В. Михайлов, ЖЭТФ 36, 1368 (1959).
164. Г. В. Михайлов, ЖЭТФ 37, 1570 (1959); Опт. и спектр. 12, 646 (1962).
165. М. Г. Гоникберг, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, А. А. Опекунов, В. Т. Алексанян, Опт. и спектр. 6, 109 (1959).
166. J. C. Stryland, A. D. May, Rev. Sci. Instr. 31, 414 (1959).
167. A. D. May, J. C. Stryland, H. L. Welsh, J. Chem. Phys. 30, 1099 (1959).