

СЕЧЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
ЖИДКОЙ ВОДЫ

Н. П. Романов и В. С. Шуклин

Измерено абсолютное сечение КР воды. Для интервала $3000-3730 \text{ см}^{-1}$ получена величина $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = (8.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-30} \text{ см}^2/\text{мол} \cdot \text{стер}$. Исследована угловая зависимость интенсивности КР воды.

Изучению спектра комбинационного рассеяния (КР) воды за последнее время уделяется большое внимание в связи с построением структурных моделей воды [1-5]. Поскольку для построения моделей основной характеристикой является распределение энергии по спектру, проводились только относительные измерения интенсивности КР. Между тем для ряда практических задач, например для дистанционного определения водности жидкокапельных облаков и туманов [6], требуется знание абсолютных величин сечений комбинационного рассеяния.

Настоящая работа посвящена измерению абсолютной величины сечения КР воды для наиболее интенсивной колебательной полосы $2800-3800 \text{ см}^{-1}$. Проводится также измерение распределения энергии по спектру в этой полосе, поскольку данные разных авторов имеют значительное расхождение как в положении максимума, так и крыльев полосы. Кроме того, исследована угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения. Необходимость этих измерений обуславливалась различием результатов работы [7], где для некоторых жидкостей наблюдалась асимметрия индикатрисы комбинационного рассеяния в направлении вперед-назад с результатами измерений [8], в которых асимметрия не проявлялась.

Спектр КР жидкой воды в области
 $2800-3800 \text{ см}^{-1}$

Оптическая схема установки для исследования спектра приведена на рис. 1. Линейно поляризованное излучение аргонового лазера 1 с длиной волны $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ с помощью зеркала 2 направлялось вертикально вверх и линзой 3 фокусировалось в центре кюветы 4. При этом угол схождения лучей не превышал 3° . Фокусировка возбуждающего излучения в кювете обеспечивала полное попадание изображения пучка, сфокусированного объективом 7, в щель монохроматора 8. Таким образом, исключались ошибки, связанные с изменением структуры пучка во время записи спектра. Наблюдение КР велось под углом 90° к направлению распространения и к направлению электрического вектора E возбуждающего света. Угол приема рассеянного излучения определялся круглой диафрагмой 6 и во всех измерениях не превышал 4° . Полярироид 5 обеспечивал пропускание рассеянного излучения с поляризацией, параллельной или перпендикулярной вектору E . В качестве монохроматора использовался спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1, в которой фотумножитель ФЭУ-17 был заменен на ФЭУ-79. Сигнал с фотумножителя подавался через усилитель на один из каналов многоперьевого самописца.

На второй канал подавался сигнал с фотоумножителя 9 для контроля мощности излучения лазера. Все измерения велись при токах ФЭУ меньших 1 мка, при которых, как показали отдельные исследования, сохраняется линейность его характеристики. Калибровка спектрального и поляризационного пропускания системы (фокусирующая оптика—монохроматор—ФЭУ) проводилась с помощью ленточной лампы СИ-8-200У, проградуиро-

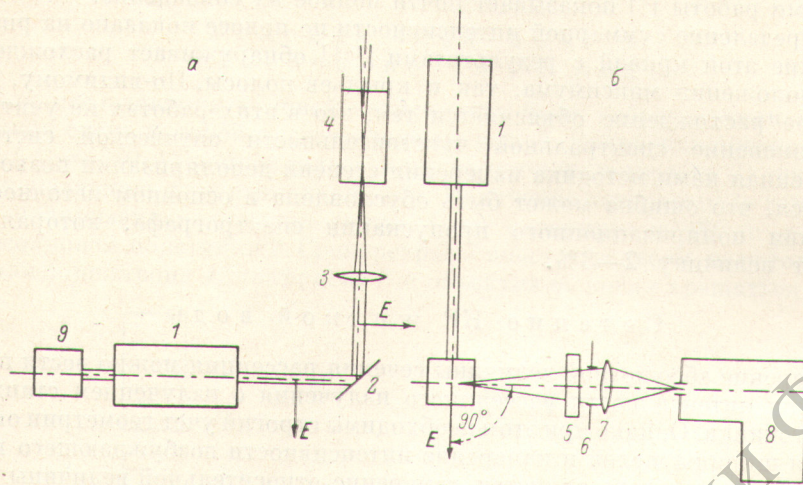


Рис. 1. Оптическая схема измерения спектра КР воды.
а — вид слева, б — вид сверху.

ванной во ВНИИМ (г. Ленинград). При записи спектров различных поляризаций ширина щелей монохроматора выбирается достаточно большой (0.05 мм — входная и 0.10 мм — выходная), чтобы исключить влияние щели на поляризационное пропускание монохроматора [9]. При исследованиях спектра одной поляризации были проведены также измерения при более узких щелях с целью уменьшения неопределенности в положении

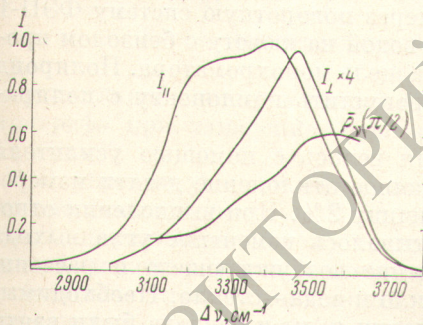


Рис. 2. Спектральное распределение интенсивности поляризованной и деполаризованной компонент и степени деполаризации КР воды при температуре 20° С.

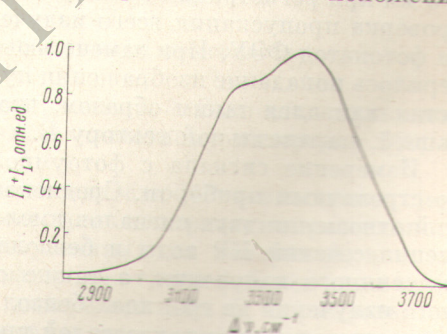


Рис. 3. Спектральное распределение интенсивности суммарного КР воды при температуре 20° С.

спектра. Одновременно регистрировался принимаемый спектральный интервал с помощью дугового спектра железа. При этом неопределенность в положении спектра была меньше 3 см⁻¹.

Предварительно были записаны спектры дистиллированной воды, выдержанной в течение двух недель (а также непосредственно после перегонки) и полученной путем размораживания льда. Поскольку качественных различий в спектрах КР воды, полученной различными методами, замечено не было, все нижеприведенные результаты были получены для дистиллированной воды при 20° С, выдержанной в течение двух недель после дистилляции. На рис. 2 представлены результаты измерений спек-

трального распределения интенсивности компонент, поляризованных в плоскости электрического вектора — I_{\parallel} , и в перпендикулярной плоскости — I_{\perp} . Приведено также распределение степени деполяризации $\bar{\rho}$, ($\pi/2$) КР в полосе. Средняя величина степени деполяризации всей полосы, полученная путем графического суммирования интенсивностей обеих поляризаций, имеет значение $\bar{\rho}$ ($\pi/2$) = 0.17. Сравнение наших результатов для I_{\parallel} с данными работы [5] показывает почти полное их совпадение.

Распределение суммарной интенсивности по полосе показано на рис. 3. Сравнение этой кривой с результатами [2-4] обнаруживает расхождение как в положении максимума, так и крыльев полосы. По-видимому, наблюдаемое расхождение объясняется тем, что в этих работах не учитывалось изменение спектральной чувствительности оптической системы. Примененная нами методика измерения степени деполяризации позволяет надеяться, что ошибка может быть обусловлена в основном неточностью измерения поляризационного пропускания спектрографа, которая составляет величину 2-3%.

Сечение КР жидкой воды

Измерение абсолютной величины сечения рассеяния можно вести путем сравнения интенсивности рассеянного излучения с излучением стандартного источника. Однако при этом необходимы строгий учет геометрии опыта, влияния ширины щелей и измерение интенсивности возбуждающего излучения. Более простым является измерение относительной величины сечения рассеяния двух жидкостей, для одной из которых известна величина абсолютного сечения. За последнее время несколькими авторами [10, 11] были проведены измерения сечения КР линии 992 см^{-1} бензола и получены достаточно хорошо совпадающие результаты. Поэтому для определения сечения КР воды нами было проведено сравнение интенсивностей КР бензола в линии 992 см^{-1} и воды в полосе 3000-3730 см^{-1} .

Схема измерений была аналогична описанной выше. Выходная щель монохроматора изменялась от 0.2 мм при регистрации линии бензола до ~5 мм при регистрации спектра воды. В последнем случае была проведена проверка пропускания всего излучения через поворотную систему ФЭП-1 на фотокатод ФЭУ. При замене кюветы с водой на кювету с бензолом проверялось попадание изображения пучка на щель монохроматора. Поляроид устанавливался таким образом, чтобы пропустить компоненту с поляризацией, параллельной вектору E.

Измерение сигнала с фотоумножителя велось с помощью усилителя со стрелочным прибором. Среднеквадратичное отклонение десяти измерений отношения сечений КР воды и бензола имело величину 2%. При вычислении отношения сечений КР воды и бензола учитывалось изменение угла выхода рассеянного излучения, а также отражение возбуждающего и рассеянного излучения на границах бензол-стекло и вода-стекло. Необходимые для этого значения показателей преломления воды и бензола были взяты из справочника [12]. Калибровка спектральной чувствительности приемной системы проводилась указанным выше способом. В результате для сечений поляризованных компонент σ_{\parallel} было получено

$$\sigma_{\parallel}(\text{H}_2\text{O}) = 0.215\sigma_{\parallel}(\text{бенз.}).$$

Для суммарного сечения σ учет деполяризованной компоненты дает

$$\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 0.25\sigma_{\parallel}(\text{бенз.}).$$

Основная ошибка измерения этих отношений определяется точностью определения спектральных характеристик приемной системы, которая имеет величину ~5% [13].

Наиболее тщательные измерения сечения бензола [11] дают величину $\sigma_{\parallel}(\text{бенз.}) = (3.25 \pm 0.10) \cdot 10^{-29} \text{ см}^2/\text{мол.} \cdot \text{стер.}$ при $\lambda = 4880 \text{ \AA}$. С использованием этого значения для спектрального интервала 3000-3730 см^{-1} получена величина сечения КР воды $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = (8.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-30} \text{ см}^2/\text{мол.}$

стер. Для других частотных интервалов сечение КР воды может быть получено по данным рис. 2 и 3. Измерение сечения КР водяного пара [14] в пересчете на $\lambda=4880 \text{ \AA}$ дает величину $\sigma_{\parallel}(\text{H}_2\text{O пар})=(1.37 \pm 0.20) \times 10^{-30} \text{ см}^2/\text{мол.стер.}$ Из сравнения приведенных выше величин видно, что при переходе в жидкое состояние вместе с уширением полосы КР увеличивается и сечение рассеяния примерно в 6 раз.

Угловая зависимость интенсивности КР воды

Для исследования угловой зависимости была собрана установка, оптическая схема которой представлена на рис. 4. Излучение аргонового лазера 1 ($\lambda=4880 \text{ \AA}$) направлялось в цилиндрическую кювету 3, закрепленную неподвижно на вертикальной оси. Излучение лазера имело вертикальную поляризацию, которая могла быть повернута на 90° с помощью полувольной пластинки 2. Спектрограф 7 вместе с рельсом, на котором размещались поляроид 4, диафрагма 5 и объектив 6, могли вращаться вокруг

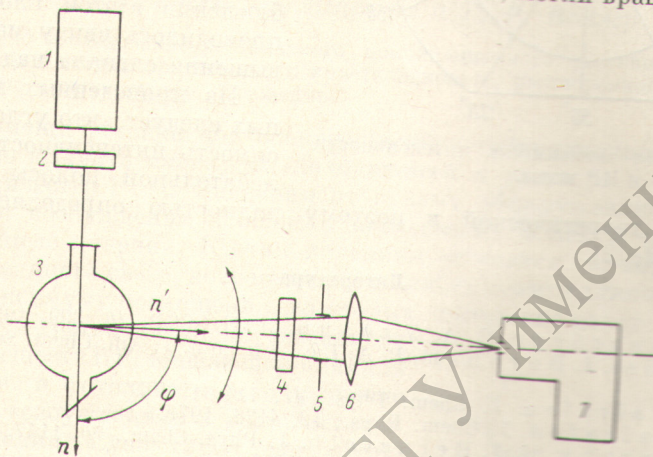


Рис. 4. Оптическая схема измерения угловой зависимости.

вертикальной оси, проходящей через центр кюветы 3. Выходная щель спектрографа при измерениях соответствовала частотному интервалу $3000-3730 \text{ см}^{-1}$.

Измерение угловой зависимости интенсивности КР в плоскости, перпендикулярной вектору \mathbf{E} , проводилось для поляризации рассеянного света, параллельной этому вектору. Результаты этих измерений, исправленные на зависимость видимого размера пучка от угла наблюдения и представленные точками на нижней части диаграммы рис. 5, нормировались на единицу при угле $\varphi=90^\circ$ между направлением распространения возбуждающего света \mathbf{n} и направлением наблюдения \mathbf{n}' . В предположении некогерентности КР интенсивность рассеяния в этой плоскости не зависит от угла φ [15] и представлена сплошной линией.

Сплошная линия в верхней части рисунка соответствует теоретической зависимости интенсивности компоненты, поляризованной в плоскости наблюдения, проходящей через векторы \mathbf{n} и \mathbf{e}' , определяемой соотношением (1) для $\bar{\rho}(\pi/2)=0.17$

$$I_{\parallel}(\varphi) = I_{\parallel}(0) \{ \bar{\rho}(\pi/2) + [1 - \bar{\rho}(\pi/2)] \cos^2 \varphi \}. \quad (1)$$

Точками представлены результаты эксперимента, нормированные на $I_{\parallel}(50^\circ)$ из соотношения (1).

Как видно из рис. 5 измеренная угловая зависимость этих компонент достаточно хорошо согласуется с теоретической. Имеющийся разброс точек обусловлен, по-видимому, отклонением формы кюветы от цилиндрической, так как проверка индикатрисы флуоресценции раствора флуоресцеина

в воде, имеющего сферическую индикатрису, показала отклонения такого же порядка.

Вместо измерения угловой зависимости деполяризованной компоненты в плоскости, перпендикулярной вектору E , проводилось измерение отношения сигналов двух поляризаций для диапазона углов рассеяния $30-150^\circ$. При указанном выше предположении о некогерентности КР это отношение должно оставаться постоянным. Измерения показали его постоянство в пределах $\pm 3\%$.

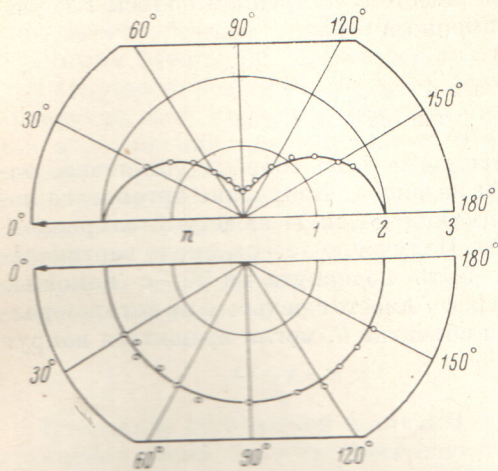


Рис. 5. Угловая зависимость интенсивности КР воды.

гласуется с теоретической и поэтому величина \bar{p} ($\pi/2$).

Исследование угловой зависимости компоненты, поляризованной перпендикулярно плоскости векторов n и E , при наблюдении в этой плоскости не проводилось ввиду малого превышения сигнала над шумом.

Из приведенных выше данных следует, что угловая зависимость интенсивности КР колебательной полосы воды совершенно определяется одной

Литература

- [1] Г. С. Ландсберг, С. А. Ухолов. ДАН СССР, 16, 399, 1937.
- [2] P. C. Cross, J. Baggam, P. A. Leighton. J. Am. Chem. Soc., 59, 1134, 1937.
- [3] G. E. Walrafen. J. Chem. Phys., 47, 114, 1967.
- [4] G. E. Walrafen. J. Chem. Phys., 52, 4176, 1970.
- [5] W. F. Murphy, H. J. Bernstein. J. Phys. Chem., 76, 1147, 1972.
- [6] M. N. Miller. Image Techn., 14, 17, 1972.
- [7] А. Н. Соколовская, П. Ф. Симова. Опт. и спектр., 15, 622, 1963.
- [8] R. C. C. Leite, R. C. Moore, S. P. S. Porto, J. E. Ripper. Phys. Rev. Lett., 14, 9, 1965.
- [9] Л. В. Ковальский, В. К. Полянский. Укр. фіз. ж., 10, 95, 1965.
- [10] J. C. Skinner, W. G. Nilson. J. Opt. Soc. Am., 58, 113, 1968.
- [11] Y. Kato, H. Takuma. J. Chem. Phys., 54, 5398, 1971.
- [12] Д. Кэй, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. Физматгиз, М., 1962.
- [13] А. Н. Зайдель, Г. В. Островская, Ю. Н. Островский. Техника и практика спектроскопии. Изд. «Наука», М., 1972.
- [14] C. M. Renney, L. M. Goldman, M. Larr. Nature Phys. Sci., 235, 110, 1972.
- [15] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1973 г.