

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen

Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

Jahrgang 1954

München 1955

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung

Rayleigh-Streuung und Rotations-Raman-Effekt von Flüssigkeiten*

Von Josef Brandmüller

Vorgelegt von den Herren Walther Gerlach und Eduard Rüchardt
am 4. Juni 1954

A. Einleitung

Bestrahlt man eine Substanz mit monochromatischem Licht, so beobachtet man im spektral zerlegten Streulicht

1. die frequenzunverschobene Streulinie, die sogenannte Rayleigh-Linie. Sie zeigt bei Untersuchung mit Spektralapparaten großer Auflösung eine Feinstruktur, die sich bei geringer Auflösung nur in einer kleinen Verbreiterung von etwa 0.05 bis 0.2 cm^{-1} (Cabannes-Daure-Effekt im engeren Sinne) auswirkt. Kohlrausch (1) führte dafür die Bezeichnung „Verbreiterung A“ bzw. „Bereich A“ ein.

2. Die Ränder oder auch Flügel der Rayleigh-Linien weisen eine mehr oder weniger starke Verbreiterung auf, die bis zu $\pm 150 \text{ cm}^{-1}$ vom Linienschwerpunkt reichen kann: „Verbreiterung B“ oder „Bereich B“.

3. Auch die Raman-Schwingungslinien zeigen eine mehr oder weniger starke Verbreiterung, die von Linie zu Linie verschieden sein kann: „Verbreiterung C“ oder „Bereich C“.

Gelegentlich werden in der Literatur alle diese Verbreiterungen mit Cabannes-Daure-Effekt bezeichnet.

Die vorliegende Arbeit bezieht sich im wesentlichen nur auf die Verbreiterung B.

Alle früheren experimentellen Untersuchungen von Gerlach (2), Weiler (3 u. 4), Amaldi und Placzek (5), Lewis und

* Habilitationsschrift, etwas gekürzt. Die Habilitationsschrift enthält noch zwei Anhänge, die an anderer Stelle veröffentlicht werden, nämlich I. Probleme bei der photoelektrischen Registrierung von Raman-Spektren und II. Ausleuchtung von Spektrographen durch Volumenstrahler.

Houston (6), Rousset (7), Birus (8) und Pniewski (9) hatten zur Untersuchung dieser Verbreiterung die photographische Platte benutzt. Nunmehr ließ es die Einführung der direkten photoelektrischen Registrierung in die Raman-Spektroskopie als aussichtsreich erscheinen, die Frage nach der Breite und Gestalt der Rayleigh-Linien von Flüssigkeiten erneut aufzugreifen.

B. Meßanordnung

Die Messungen wurden mit Hilfe der Raman-Lampe und des GH-Spektrographen mit Raman-Optik (Lichtstärke 1:4) der Firma Steinheil, München, ausgeführt. Die nähere Beschreibung der Anordnung erfolgte bereits in zwei früheren Arbeiten (10, 11). Der Quecksilber-S-700-Brenner wurde mit Gleichstrom (5 A) betrieben. Die Konstanz der Leistungsaufnahme dieses Brenners wurde mit einem Zweifarben-Punktschreiber von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., der es erlaubt, abwechselnd die Stromstärke und die Brennspannung zu messen, laufend überprüft. In den ruhigen Nachtstunden war der Brenner über mehrere Stunden befriedigend konstant. In der Raman-Lampe (vgl. Hammer [12]) besteht der Kühlmantel, der den Hg-Brenner umgibt, aus Reinstaluminium und ist auf der Brennerseite mit einem hochglanzeloxierten Spiegel versehen. Auf der Streurohrseite der Lampe ist ein Silberspiegel hinter Glas verwendet. Beide Spiegel wurden ersetzt durch einen Magnesiumoxyd-bedampften diffusen Reflektor, den Menzies und Skinner (13) als erste in einer Raman-Lampe verwendeten und der ihnen einen großen Intensitätsgewinn brachte. Bei der hier verwendeten Lampe brachte die MgO-Bedampfung der Spiegel eine Steigerung der Bestrahlungsstärke der zu untersuchenden Flüssigkeit im Verhältnis 1:1.9.

Bei den Messungen des Profils der an den Flüssigkeiten gestreuten Linien ist es wichtig, nur molekulares Streulicht, d. h. an den Flüssigkeitsmolekülen gestreutes Licht in den Spektralapparat zu bekommen. Alles falsche Streulicht muß möglichst weitgehend vermieden werden. Dies wurde erreicht mit einer sorgfältigen Abbildung des Streuvolumens in den Spektralapparat nach den Vorschriften von Nielsen (14) und Hansen (15). Die Brennweite F

der Kondensorlinse muß hierbei so gewählt werden, daß das hintere Ende des Streurohres auf den Spektrographenspalt und das vordere Ende in die Kollimatorlinse abgebildet wird (vgl. Fig. 1).

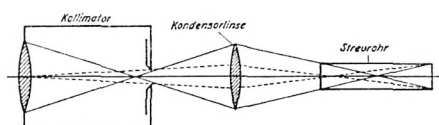


Fig. 1. Abbildung nach Nielsen

Dabei soll die Kollimatorlinse voll ausgeleuchtet werden, um die große Lichtstärke möglichst auszunützen. Für ein Streurohr von 20 cm Länge und 1 cm lichter Weite und für eine Kollimatorlinse von 19.5 cm Brennweite und 6.5 cm Durchmesser ergibt sich aus den Nielsenschen Formeln, daß die Kondensorlinse eine Brennweite von 3.1 cm und einen Durchmesser von 1.1 cm haben muß. Der Abstand vom vorderen Streurohrfenster muß 3.6 cm und ihr Abstand vom Spektrographenspalt 3.8 cm betragen. Die ausgeleuchtete Höhe des Spektrographenspaltes ist dann etwa 2 mm. Die Justierung dieser Abbildung, die sehr sorgfältig durchgeführt werden muß, erfolgt so, daß hinter die Kollimatorlinse eine Blende mit einem kleinen Loch in der Mitte gestellt wird. Das Bild dieses beleuchteten Loches muß genau in die Mitte des vorderen Streurohrfensters abgebildet werden. Ferner muß der Spalt am hinteren Ende des Streurohrs scharf erscheinen. Um nicht durch eine Unebenheit des Streurohrs störendes Streulicht zu bekommen, wurde ein Streurohr mit einem größeren Durchmesser verwendet, als der Abbildung entsprechen würde. Ein gewisser kleiner Rest von falschem Streulicht ist jedoch unvermeidlich, da am vorderen Streurohrfenster und in der Abbildungslinse das Licht der Quecksilberlampe etwas gestreut wird. Man könnte zunächst meinen, dieses Reststreulicht dadurch zu messen, daß man die Streuung eines leeren Streurohres mißt. Doch das Einfüllen einer Flüssigkeit vom ungefähren Brechungsindex 1,5 in das Streurohr verändert die Streuverhältnisse so stark, daß kein vernünftiger Vergleich angestellt werden kann.

Hinter der Kollimatorlinse befindet sich eine Blende mit quadratischem Ausschnitt (Seitenlänge 36 mm). Zwei Seiten dieses

Quadrates sind parallel zur Spektrographenspalthöhe. Diese Blende ist Aperturblende. Es hat also das Lichtbündel, das aus der Kameralinse kommt, ebenfalls eine rechteckige Begrenzung.

In der Brennebene der Kameralinse läßt sich mit Hilfe einer Spindel der Photometerspalt, hinter dem sich der Photomultiplier befindet, bewegen. Bei den in Abschnitt C I geschilderten Messungen war die Ganghöhe der Spindel 1 mm. Die Einstellung konnte mit ihr auf $5\text{ }\mu$ genau abgelesen werden. Es zeigte sich, daß diese Genauigkeit zur Messung des Linienprofils zu gering war. Die Spindel wurde deshalb bei den in Abschnitt C II berichteten Messungen durch eine andere ersetzt, die eine Ganghöhe von 0.2 mm hat. Die Einstellgenauigkeit betrug bei dieser $1\text{ }\mu$. Der Photometerspalt war etwa $7\text{ }\mu$ breit und 2 mm hoch. Bei dieser Spalthöhe hat die Krümmung der Spektrallinien (Krümmungsradius etwa 5 cm) praktisch keinen Einfluß mehr, so daß ein gerader Spalt verwendet werden konnte. Die Fokussierung des Photometerspaltes erfolgt dadurch, daß in Schritten von $\frac{1}{10}$ mm der Kameraauszug variiert wurde. Man erhält das schmalste Profil mit dem höchsten Maximum gerade dann, wenn die Spektrallinie scharf auf den Photometerspalt abgebildet wird. Ein analoges Verfahren wurde angewandt, um den Photometerspalt genau parallel zur Spektrallinie auszurichten.

Bei den ersten Messungen (Abschnitt C I) wurde ein Photomultiplier vom Typ RCA 931 A verwendet. Sein thermischer Dunkelstrom war in der letzten Stufe bei den verschiedenen Dynodenspannungen 75, 90 und 100 V, 5 bzw. 8.4 bzw. $12.8 \cdot 10^{-9}$ A. Die Schwankungen des Dunkelstromes betrugen bei einer Zeitkonstante von 1.3 sec (Schwingungsdauer des Galvanometers) etwa 1%. Für die späteren Messungen konnte ein Multiplier vom Typ RCA 1P21 verwendet werden. Sein Dunkelstrom war bei den Dynodenspannungen 75, 90 und 100 V 1.1 bzw. 2.2 bzw. $2.8 \cdot 10^{-10}$ A. und ist somit etwa um den Faktor 43 kleiner als bei der 931-A-Röhre. Dabei war außerdem die 1P21-Röhre um den Faktor 1.3–1.4 empfindlicher als die 931-A-Röhre. Die Verwendung dieser 1P21-Röhre stellte also einen ganz erheblichen Gewinn dar. Beide Röhren konnten durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn A. Knott aus einer jeweils größeren Zahl ausgewählt werden. Es wurden bei den verschiedenen

Röhren des gleichen Typs ganz beträchtliche Schwankungen im Dunkelstrom und in der Empfindlichkeit festgestellt. Das Profil der zu messenden Spektrallinie wurde mit Hilfe des Photometerspaltabes abgetastet und der jeweilige Photostrom mit einem Galvanometer (Ruhstrat, Type SSG 10) in der letzten Dynodenstufe Punkt für Punkt gemessen. Um bei mehrmaligem Durchmessen einer Spektrallinie eine möglichst gute Reproduzierbarkeit zu erhalten, mußte man auf Konstanz der Raumtemperatur achten. Außerdem durfte z. B. der Compurverschluß am Spektralapparat zwischen zwei Messungen, die miteinander verglichen werden sollten, nicht betätigt werden, da sich sonst die Spektrographenspaltbreite ein klein wenig veränderte.

C. Meßergebnisse

I. Profile der Erreger- und Rayleigh-Linien in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite

1. Cd-Linie 4678 Å.

Das apparative Linienprofil, mit dem sich Moser (16) eingehend befaßt, wurde mit der Cd-Linie 4678 Å bestimmt. Lichtquelle war eine Cd-Spektrallampe von Osram (Niederdrucklampe). Vor dieser Lampe befand sich eine Opalglasscheibe. Diese wurde mit Hilfe einer Linse, die sich unmittelbar vor dem Spektrographenspalt befand, in die Kollimatoröffnung abgebildet (vgl. Fig. 2).

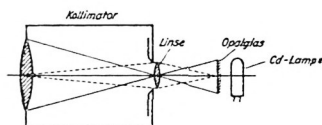


Fig. 2. Abbildung der Cadmium-Lampe

Für das Linienprofil ist, wie Moser zeigte, die Beugung am Spektrographenspalt und an der Aperturblende des Spektrographen der entscheidende Faktor. Die schärfste Beugungsfigur erhält man, wenn die Aperturblende eine rechteckige Form hat. Aus diesem Grunde wurde bei allen Messungen hinter die Kollimator-

linse eine Blende mit quadratischem Ausschnitt gestellt. Um ein definiertes Profil zu erhalten, ist es außerdem notwendig, daß diese quadratische Blende voll ausgeleuchtet wird, was durch die Abbildung erreicht wird, und daß der Strahlengang symmetrisch zur optischen Achse ist. Für jede Linie muß man auf das Minimum der Ablenkung einstellen. Die Erfüllung dieser Bedingungen läßt sich am Aussehen des Linienprofils nachkontrollieren. Wenn bei breitem Spektrographenspalt die Strecke, die das Profil im Maximum konstant bleibt, etwa der Spektrographenspalbreite entspricht, und der Abfall nach beiden Seiten symmetrisch erfolgt, so ist die Justierung in Ordnung. Fig. 3 zeigt das Profil der Cd-Linie 4678 AE bei einer Spektrographenspalbreite von

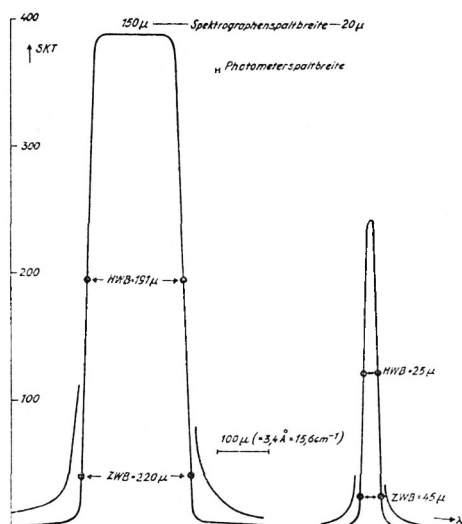


Fig. 3. Profil der Cd-Linie 4678 AE für zwei Spektrographenspalbreiten

150 μ und 20 μ , aufgenommen mit einer Photometerspalbreite von 7 μ . Die Linienränder sind bei 11facher Empfindlichkeit gemessen. In gleicher Weise wurden die Profile für die Spektrographenspalbreiten 100, 75, 50, 25, 15 und 10 μ gemessen und aus den Kurven jeweils die Werte für die Halbwertsbreite (HWB) und Zehntelwertsbreite (ZWB) entnommen. Das Ergebnis zeigt Fig. 4. Man erkennt aus dieser Figur folgendes: 1. Mit abneh-

mender Spektrographenspaltbreite nimmt die HWB linear ab, bis sie ab etwa $20\ \mu$ nahezu konstant bleibt. 2. Das Verhältnis $I/I_{\max}$ nimmt bereits zwischen den Spektrographenspaltbreiten 75 und $50\ \mu$ ab, ohne daß sich diese Abnahme im Verlauf der

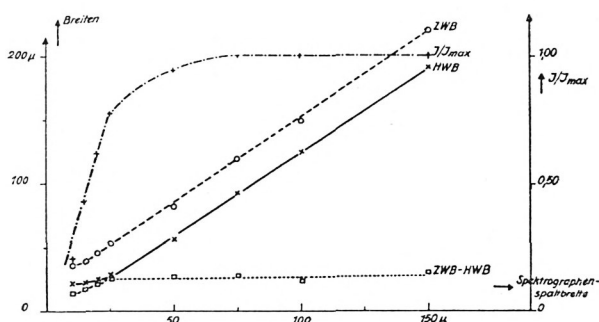


Fig. 4. Cd-Linie 4678 Å. Halb- und Zehntelwertsbreite in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite

HWB irgendwie äußert. Die HWB wird erst dann konstant, wenn $I/I_{\max}$ linear abfällt. 3. Die ZWB verläuft parallel zur HWB. Dementsprechend ist die Differenz ZWB-HWB konstant etwa $25\ \mu$. Theoretisch ergibt sich diese Konstanz aus der Beugung, wie Moser erwähnt. 4. Die HWB ist durchweg um etwa $6\ \mu$ kleiner als sie einer Abbildung des Spektrographenspaltes durch die Kollimator- und Kameralinse entsprechen würde. Nach Moser ergibt sich aus der Beugung im Spektralapparat theoretisch und experimentell, daß im Fall kohärenter Spektrographenspaltbeleuchtung die HWB immer etwas kleiner als das Bild des Spektrographenspaltes ist, es sei denn, daß er relativ schmal ist. Wo diese Grenze für die Spaltbreite liegt, hängt von der Größe der Aperturblende ab. Im Fall inkohärenter Spaltbeleuchtung gilt immer, daß die HWB etwas größer oder gleich der Spektrographenspaltbreite ist. Bei der hier vorliegenden Abbildung hat man einen Zwischenfall zwischen kohärenter und inkohärenter Spaltbeleuchtung, nämlich den Fall des gleichmäßig voll ausgeleuchteten Kollimators vor sich. Für diesen Fall gilt, wie Moser zeigte, daß die HWB immer zwischen der für den kohärenten und für den inkohärenten Fall liegt. So sind also die HWB der Cd-Linie ganz im Bereich der bisherigen Erfahrung.

Wegen der außerordentlich großen Schärfe der Cd-Linie darf man annehmen, daß ihr Profil der reinen Beugungsfigur entspricht.

2. Hg-Linien 4047, 4358, 4916 und 5461 Å.

Als Lichtquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner S 700 der Quarzlampengesellschaft Hanau. Die Abbildung (vgl. Fig. 5) erfolgte wiederum so, daß die Kollimatorlinse voll ausgeleuchtet

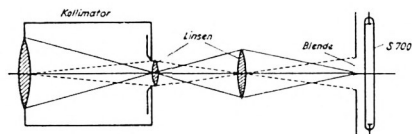


Fig. 5. Abbildung des Quecksilberbrenners.

war. Die HWB und ZWB der vier als Erregerlinien für den Raman-Effekt in Frage kommenden Hg-Linien wurden in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite gemessen. Dazu muß jeweils das ganze Linienprofil aufgenommen werden. Das Ergebnis ist in Fig. 6 zusammengefaßt. Man erkennt folgendes: 1. Die

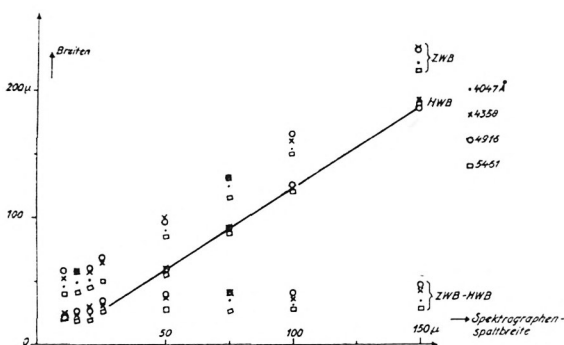


Fig. 6. Hg-Linien. Halb- und Zehntelwertsbreiten in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite

HWB aller vier Linien decken sich nahezu vollständig. Nach der Erfahrung von Moser ist die HWB im kohärenten Fall für große Wellenlängen etwas kleiner als für kleine Wellenlängen. Im inkohärenten Fall ist die HWB für lange Wellenlängen gleich oder nur etwas größer als die HWB für kurze Wellen. Da bei den vor-

bereitenden Messungen die Meßgenauigkeit nur etwa 5μ war, ist zu verstehen, daß sich die HWB nahezu decken. Ab Spektrographenspaltbreite 20μ wird die HWB konstant 24μ . Die Verlängerung des linearen Teiles geht durch den Nullpunkt. Die HWB der Hg-Linien unterscheiden sich nicht von den HWB der Cd-Linien. 2. Die ZWB der einzelnen Linien decken sich nicht. Am größten sind die von 4358 und 4916, dann folgen die von 4047 und schließlich die von 5461. Dafür ist wohl der kontinuierliche Untergrund in der Hg-Strahlung verantwortlich zu machen, der bei dem verwendeten Brenner besonders im Blaugrünen ziemlich stark ist. Der Verlauf der ZWB für die Cd-Linie 4678 deckt sich etwa mit dem von 5461. 3. Die ZWB verläuft wieder parallel zur HWB. Dementsprechend ist die Differenz ZWB-HWB konstant, nur der Zahlenwert ist für die einzelnen Linien etwas verschieden. Aus den Rechnungen und Messungen von Moser folgt, daß im kohärenten und inkohärenten Fall die Differenz ZWB-HWB der Beugungsfigur einer monochromatischen Linie für lange Wellenlängen immer größer ist als für kurze Wellenlängen. Die hier berichteten Messungen zeigen eine Abweichung von dieser Gesetzmäßigkeit. Es ist anzunehmen, daß der oben erwähnte kontinuierliche Untergrund und eine Druckverbreiterung der Hg-Linien dafür verantwortlich zu machen ist.

3. Rayleigh-Streuung an Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Das Benzol (puriss. et crystallisabile) wurde bei diesen Messungen mehrmals durch ein gewöhnliches Filtrierpapier gefiltert und hierauf in das sorgfältig gereinigte Streurohr gefüllt. Dann wurden die Linienprofile der an dieser Flüssigkeit gestreuten Hg-Linien wiederum in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite ausgemessen. Aus diesen Profilen wurden die HWB und ZWB entnommen. Sie sind in der Fig. 7 aufgetragen. Aus dieser sieht man folgendes: 1. Die HWB sind nur ein wenig vergrößert gegenüber den HWB der ungestreuten Hg-Linien. Die Unterschiede sind aus der Tabelle 1 zu ersehen. Die Werte gelten für eine Spektrographenspaltbreite von 14μ . Die Breiten der ungestreuten Hg-Linien sind den in Abschnitt C I 2 geschilderten Messungen entnommen.

λ \ HWB	ungestreut	gestreut an C_6H_6	Differenz	$\frac{\Delta HWB}{HWB}$
4047	22 μ	31 μ	9 μ	41 %
4358	25 μ	35 μ	10 μ	40 %
5461	21 μ	26 μ	5 μ	24 %

Tabelle 1

Die Differenz ist gering, jedoch der relative Unterschied ganz beträchtlich.

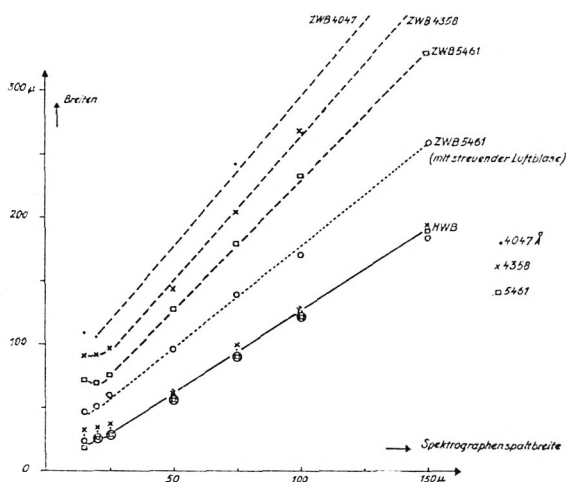


Fig. 7. Streuung an Benzol. Halb- und Zehntelwertsbreiten

2. Die ZWB zeigt eine sehr deutliche Abweichung gegenüber den entsprechenden Werten für die ungestreuten Hg-Linien. Für die Spektrographenspaltbreite 14 μ sind in der Tabelle 2 die ZWB der ungestreuten und an Benzol gestreuten Hg-Linien aufgeführt.

λ \ ZWB	ungestreut	gestreut C_6H_6	Differenz	$\frac{\Delta ZWB}{ZWB}$
4047	52 μ	107 μ bzw. 13 cm^{-1}	55 μ	106 %
4358	59 μ	92 μ bzw. 12.4 cm^{-1}	33 μ	56 %
5461	45 μ	70 μ bzw. 16.5 cm^{-1}	25 μ	56 %

Tabelle 2

Die ZWB der ungestreuten Hg-Linien zeigen keine spezifische Abhängigkeit von der Wellenlänge. Demgegenüber zeigen die ZWB der gestreuten Linien, wenn man sie in μ angibt, eine deutliche Abhängigkeit, und zwar wird die ZWB kleiner, je größer die Wellenlänge wird. Rechnet man jedoch diese Werte mit Hilfe der Lineardispersion in Wellenzahlen um, so ist eine spezifische Abhängigkeit von der Wellenlänge nicht mehr zu erkennen. Die Verbreiterung der gestreuten Linien hat also nichts mit der Beugung zu tun, sondern muß eine echte Frequenzverbreiterung sein, die auf die Streuung an Benzol zurückzuführen ist. Diese Verbreiterung ist für die Streuflüssigkeit charakteristisch.

3. Der Verlauf der ZWB ist nicht mehr parallel zur HWB, sondern verläuft viel steiler, und zwar ist die Steigung um so größer, je kleiner die Wellenlänge ist. Sehr deutlich drückt sich dieser Unterschied in der Differenz ZWB-HWB aus, die in Fig. 8 auf-

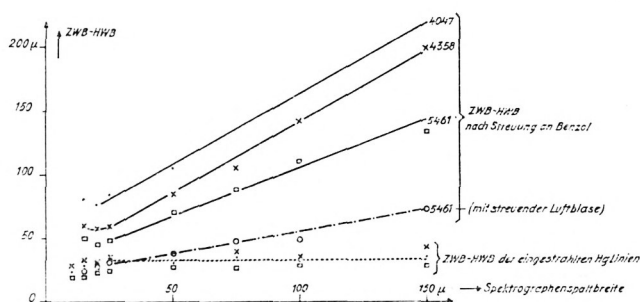


Fig. 8. Streuung an Benzol. Differenz zwischen Halb- und Zehntelwertsbreite

getragen ist. Die Differenz ist nicht mehr konstant wie bei der reinen Beugungsfigur, sondern nimmt mit der Spektrographenspaltbreite stark zu.

4. Bei einer Messung der Streuung von 5461 an C_6H_6 war am vorderen Streurohrfenster, wie erst später bemerkt wurde, eine Luftblase, die eine starke störende Streustrahlung zur Folge hatte. Die Maximalintensität war um den Faktor 1.7 angestiegen. Der Verlauf der Zehntelwertsbreite nähert sich merklich den ungestreuten Werten. In den Fig. 7 und 8 sind die entsprechenden Werte mit kleinen Ringen eingezeichnet.

Die gleichen Messungen wie an Benzol wurden auch an Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt. Das Ergebnis zeigt Fig. 9 und Tabelle 3 und 4. Man sieht folgendes:

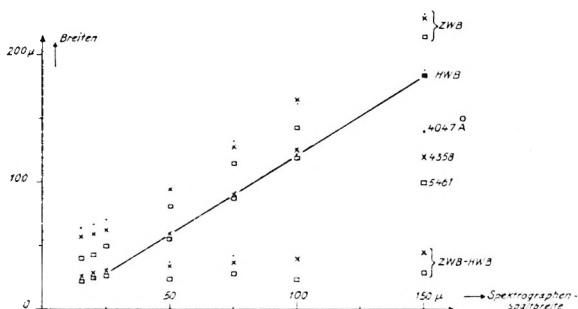


Fig. 9. Streuung an Tetrachlorkohlenstoff. Halb- und Zehntelwertsbreiten.

a) Die HWB sind nur sehr wenig vergrößert gegenüber denen der ungestreuten Linien. Eine geringe Verbreiterung, die beträchtlich kleiner als die von Benzol ist, ist jedoch erkennbar. Die Werte gelten wiederum für eine Spektrographenspaltbreite von 14 μ .

HWB λ	ungestreut	gestreut an CCl_4	Differenz	$\frac{\Delta \text{HWB}}{\text{HWB}}$
4047	22 μ	25 μ	3 μ	14%
4358	25 μ	28 μ	3 μ	12%
5461	21 μ	25 μ	4 μ	19%

Tabelle 3

b) Eine Vergrößerung der ZWB ist nur mehr bei der Streuung von 4047 festzustellen. Bei den anderen Linien ist die Dispersion zu gering. Deshalb verschwindet die Verbreiterung in der Beugungsfigur.

ZWB λ	ungestreut	gestreut an CCl_4	Differenz	$\frac{\Delta \text{ZWB}}{\text{ZWB}}$
4047	52 μ	64 μ bzw. 7.8 cm^{-1}	8 μ	15%
4358	59 μ	59 μ bzw. 7.9 cm^{-1}	0 μ	0
5461	45 μ	43 μ bzw. 10 cm^{-1}	-2 μ	0

Tabelle 4

c) Die Differenz ZWB-HWB ist wiederum konstant, wie bei den ungestreuten Linien.

Aus diesen Messungen folgt im Vergleich zu den Messungen von Weiler (3) folgendes:

a) Weiler konnte bei der Streuung von 5461 an C_6H_6 keine Verbreiterung feststellen. Diese ist nun durch die neuen Messungen nachgewiesen. Man erkennt hier den Gewinn an Genauigkeit bei photoelektrischer Messung gegenüber photographischer Messung.

b) Weiler schloß aus seinen Messungen auf eine Frequenzabhängigkeit der Verbreiterung und damit auf eine Frequenzabhängigkeit der molekularen Polarisierbarkeit. (Eigentlich könnte er aber nur auf eine Frequenzabhängigkeit der optischen Anisotropie der Polarisierbarkeit und nicht der Polarisierbarkeit selbst schließen.) Aus den neuen Messungen ist eine solche Abhängigkeit der Verbreiterung, wie man aus der Tabelle 2 sieht, nicht zu erkennen.

c) Die Abhängigkeit der Verbreiterung der Rayleigh-Linien von der optischen Anisotropie des betreffenden Moleküls zeigt sich deutlich am Verlauf der ZWB bei Variierung der Spektrographenspaltbreite. Bei Benzol, das eine relativ große optische Anisotropie hat, verläuft die ZWB wesentlich steiler als die HWB. Bei Tetrachlorkohlenstoff, das optisch isotrop ist, ist die ZWB wieder parallel zur HWB wie bei den ungestreuten Hg-Linien.

II. Verbreiterung der *Rayleigh*-Linien von verschiedenen Flüssigkeiten

In Teil I wurde aus der Abhängigkeit der ZWB von der Spektrographenspaltbreite auf die Verbreiterung der Rayleigh-Linien geschlossen. Nunmehr sollten für eine konstante Spektrographenspaltbreite von 14μ die Profile der eingestrahnten und der Rayleigh-gestreuten Hg-Linien genauer miteinander verglichen werden.

1. Einfluß der Entstaubung der Flüssigkeit auf das Profil.

Bei den oben geschilderten Messungen wurde von einer Messung der Streuung der 5461-AE-Linie an Benzol berichtet, bei

der sich eine Luftblase im Streurohr befand. Man sieht aus Fig. 7, daß die ZWB dieses Profils wesentlich kleiner ist, als die Streuung ohne Luftblase ergibt, und sich den Werten der ungestreuten Hg-Linie nähert. Alles falsche Streulicht wirkt sich so aus, daß sich eine Verbreiterung der Rayleigh-Linie in der ZWB weniger ausprägt, als es bei rein molekularer Streuung der Fall sein sollte. Man muß deshalb sehr darauf achten, daß die Flüssigkeit einmal chemisch möglichst rein ist. Aus diesem Grund wurden, soweit erhältlich, Substanzen des Reinheitsgrades „pro analysi“ verwendet. Cyclohexan und Wasser wurden in einer Vakuumdestillationsanlage destilliert. Ferner wurden alle Substanzen durch Membranfilter nach Zsigmondy der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen, gefiltert. Nach Stein und Doty (17) haben sich solche bakteriologischen Filter mit einer maximalen Porengröße von 0.8μ zur Entstaubung von Flüssigkeiten als sehr nützlich erwiesen; vgl. auch Stuart (18). Für Wasser und Schwefelkohlenstoff wurden gewöhnliche Membranfilter und für alle anderen Flüssigkeiten die sogenannten Cellafilter verwendet. Beide Filter hatten die Durchlässigkeitsstufe „fein“, also eine Porengröße zwischen 0.2 bis 0.5μ . Die Filter wurden im Filtrationsapparat „Stefi 4“ der Membranfilter-Gesellschaft verwendet. Das Streurohr wurde durch mehrmaliges Spülen mit der gefilterten Flüssig-

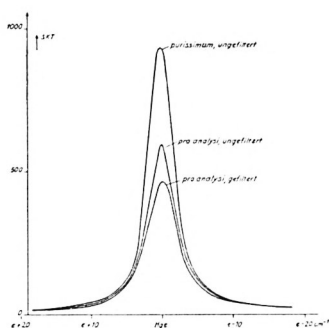


Fig. 10. Streuung an Benzol. Abhängigkeit des Profils der Rayleigh-Linie vom Reinheitsgrad; Profile unnormiert

keit gereinigt. Fig. 10 zeigt die Profile der an benzolum purissimum und ungefiltert, pro analysi und ungefiltert, und pro analysi und gefiltert gestreuten Hg-Linie 4358 Å. Benzolum purissi-

zum streut viel stärker als pro analysi. Die Wirkung der Filtration bei benzolum pro analysi ist sehr deutlich zu sehen. Die Ränder der drei Profile decken sich jedoch nahezu vollständig. Normiert man die Maxima der drei Kurven auf einen willkürlichen Wert – im folgenden ist immer 3000 gewählt –, so erhält man Fig. 11. Man erkennt sehr deutlich den Einfluß des Reinheitsgrades

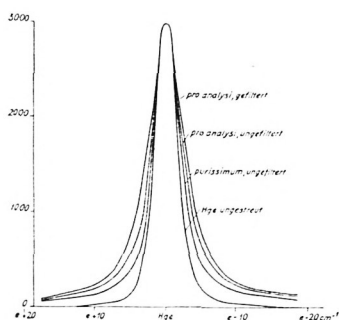


Fig. 11. Streuung an Benzol. Abhängigkeit des Profils der Rayleigh-Linie vom Reinheitsgrad; Profile normiert.

des auf die HWB und die ZWB der Profile. Zum Vergleich ist auch noch das Profil der ungestreuten Hg-Linie 4358 Å eingezeichnet.

2. Profile der von einer Mastix-Emulsion gestreuten Hg-Linien.

Es zeigte sich, daß das Profil der ungestreuten Hg-Linien nach jeder neuen Einstellung des Spektralapparates neu gemessen werden mußte, da sich immer zwar kleine, aber meßbare Unterschiede ergaben. Der Grund liegt wohl darin, daß sich die Prismenstellung nicht mit genügender Genauigkeit reproduzieren ließ. Auch dürfte die Raumtemperatur schon einen Einfluß haben. Bei der Differenzbildung zwischen dem Profil der molekular gestreuten Linie und der eingestrahlten Hg-Linie wurden immer nur die bei der entsprechenden Spektrographeneinstellung zusammengehörigen Werte verwendet. Um nun die Raman-Lampe nicht immer wieder neu justieren zu müssen, wurde das Profil der ungestreuten Hg-Linie nicht mit der in Abschnitt C I 2 beschriebenen Abbildung (Fig. 5) gemessen, sondern es wurde nur das

Streuhr aus der Lampe herausgenommen und am hinteren Ende der Lampe ein Stück weißes Zeichenpapier angebracht (Fig. 12). Durch die Streuung am Papier wird das Profil in keiner

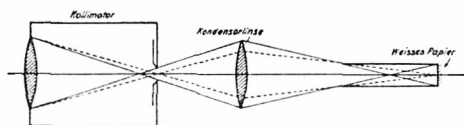


Fig. 12. Abbildung des weißen Papiers.

Weise verändert. Bildete man die Differenz zwischen einem z. B. an Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Profil und dem so gemessenen Profil der Hg-Linie 5461, wobei man beide Profile im Maximum auf denselben Wert (3000) zu normieren hat, so erhielt man merkwürdige Zwischenmaxima. Die Differenz konnte sogar negativ werden, d. h. das Profil der molekular-gestreuten Linie liegt tiefer als das Profil der eingestrahlichten Hg-Linie (Fig. 13). Dies



Fig. 13. Differenz zwischen dem Profil der an Tetrachlorkohlenstoff molekular-gestreuten Linie und dem Profil der an weißem Papier gestreuten Hg-Linie

konnte nur daran liegen, daß man verschiedene Beleuchtungsbedingungen des Spektrographenspaltes hatte: Im Fall der molekularen Streuung hat man einen Volumenstrahler und bei der Messung des Profils der eingestrahlichten Hg-Linie einen Flächenstrahler am hinteren Lampenende. Die Kohärenz der Beleuchtung ist in beiden Fällen verschieden. Man muß also dafür sorgen, daß man auch das Profil der eingestrahlichten Hg-Linien an einem Volumenstrahler mißt. Dieser Volumenstrahler muß nun gerade die umgekehrten Eigenschaften haben wie die zu untersuchenden Flüssigkeiten: seine molekulare Streuung muß vernachlässigbar klein sein gegenüber seiner Streuung infolge Inhomogenität. Dies erreicht man durch eine Mastix-Emulsion. Einige Mastix-Perlen (Harz des Mastixbaumes) werden in Alkohol gelöst. Einige wenige Tropfen dieser Lösung werden dann in das mit Wasser gefüllte Streuhr gegeben. Die so erhaltene Lösung streut außer-

ordentlich stark. Die Lösung darf nicht zu konzentriert sein, sonst kommt das am hinteren Ende gestreute Licht nur stark geschwächt auf den Spektrographenspalt, einmal infolge Absorption, zum anderen aber auch infolge „Trübung“ durch die zu starke Streuung und die Kohärenz wäre wieder nicht dieselbe wie bei der molekularen Streuung der optisch klaren Flüssigkeiten. Es zeigte sich nun, daß die am Zeichenpapier gestreute Hg-Linie in der Nähe des Maximums ein breiteres Profil hatte als die an der Mastix-Emulsion gestreute (Fig. 14). Das Profil der eingestrahlichten Hg-

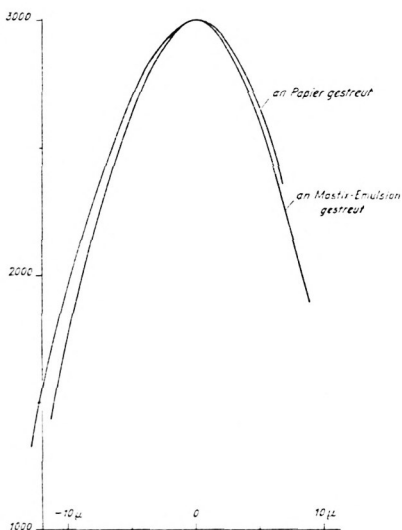


Fig. 14. Einfluß der Kohärenz auf das Beugungsprofil in der Nähe des Maximums

Linien wurde deshalb bei allen späteren Messungen immer durch die Streuung an der Mastix-Emulsion gemessen. Mittelwerte dieser Breiten sind in der Tabelle 5 angegeben. Es wurden jeweils die Profile der Hg-Linien durch Streuung an einer schwachen und einer etwas stärkeren Mastix-Emulsion gemessen und es ergab sich, daß die Profile von der Konzentration nicht sehr kritisch abhängen, solange sich natürlich die Konzentrationen nicht zu sehr voneinander unterscheiden. Aus den in Fig. 15 gezeichneten Profilen (durchgezogene Kurven) ergaben sich folgende Werte:

λ	HWB	ZWB	ZWB - HWB
4047 AE	23.8 μ	46.2 μ	22.4 μ
4358 AE	24.3 μ	47.2 μ	22.9 μ
5461 AE	19.5 μ	35.5 μ	16.0 μ

Tabelle 5

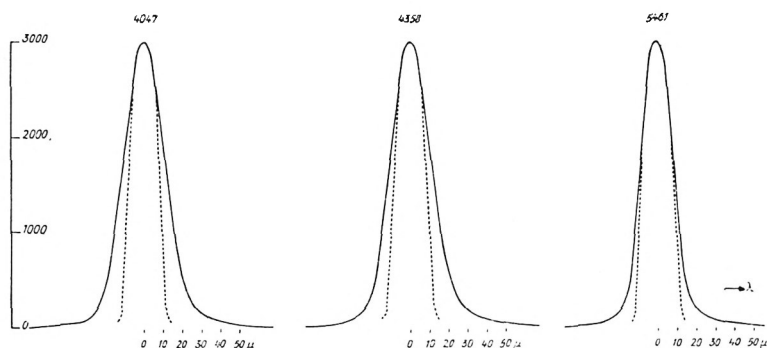


Fig. 15. Profile der an einer Mastix-Emulsion gestreuten Hg-Linien (durchgezogene Kurven). Theoretisch zu erwartende Profile einer monochromatischen Linie (gestrichelte Kurven)

3. Profile der Rayleigh-Linien.

In den folgenden Figuren 16–21 sind die gemessenen Profile der Rayleigh-Linien jeweils für die drei Hg-Linien 4047, 4358 und 5461 AE für die sechs Flüssigkeiten Benzol, Schwefelkohlen-

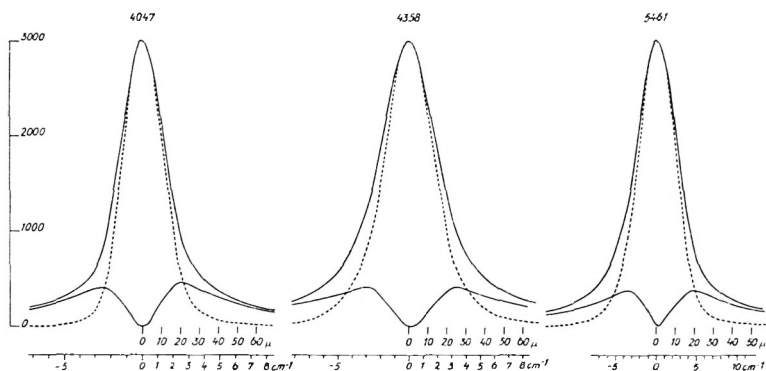


Fig. 16. Profile und Verbreiterung der Rayleigh-Linien von Benzol (durchgezogene Kurven) und Profile der an einer Mastix-Emulsion gestreuten Hg-Linien (gestrichelte Kurven)

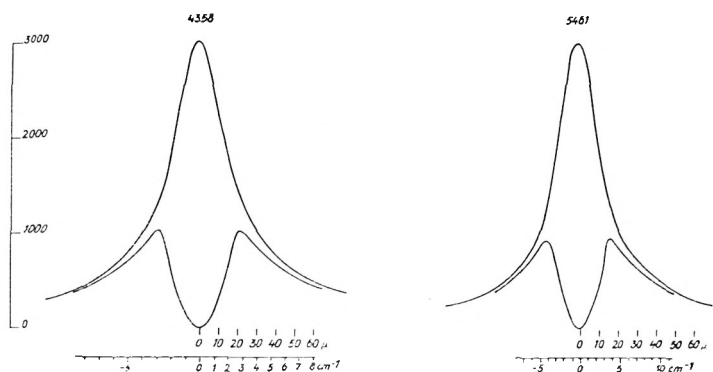


Fig. 17. Profile und Verbreiterung der Rayleigh-Linien von Schwefelkohlenstoff

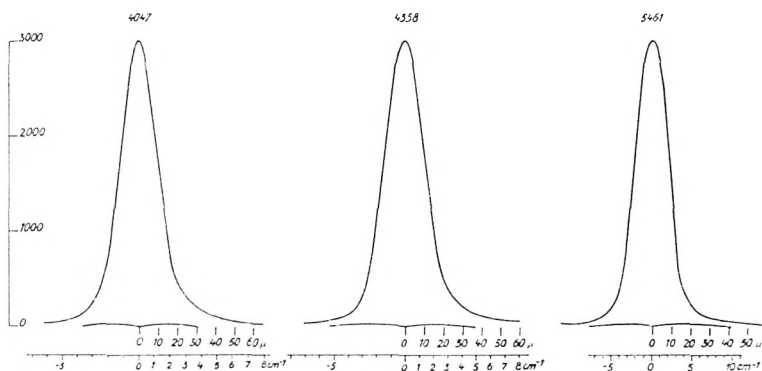


Fig. 18. Profile und Verbreiterung der Rayleigh-Linien von Tetrachlorkohlenstoff

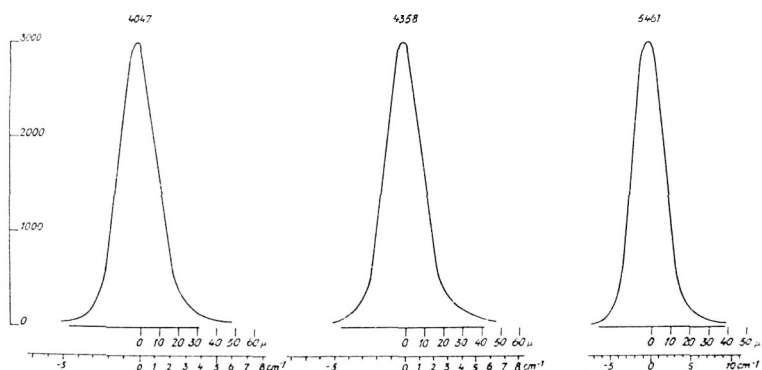


Fig. 19. Profile und Verbreiterung der Rayleigh-Linien von Cyclohexan

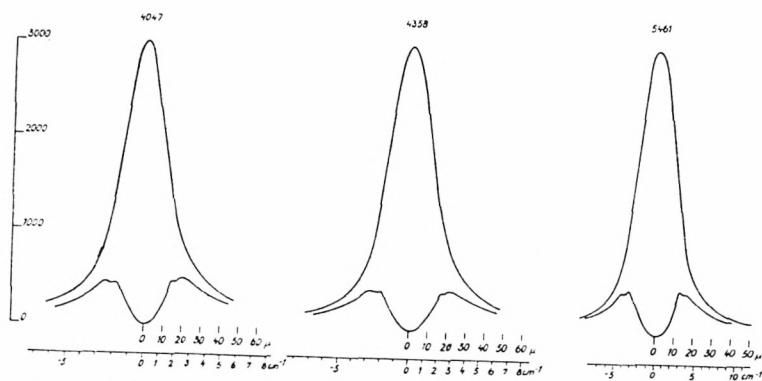


Fig. 20. Profile und Verbreiterung der Rayleigh-Linien von Toluol

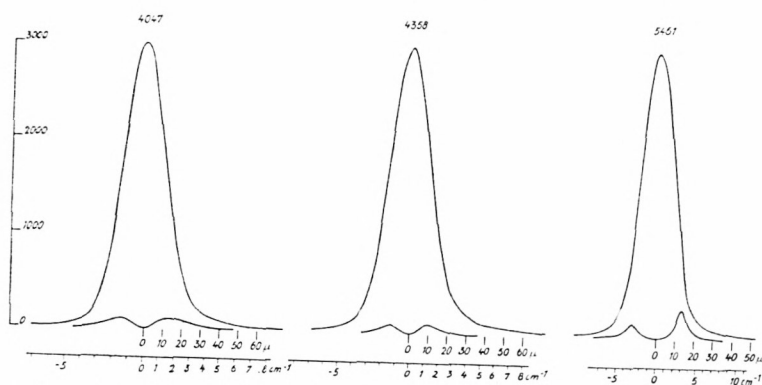


Fig. 21. Profile und Verbreiterung der Rayleigh-Linien von Wasser

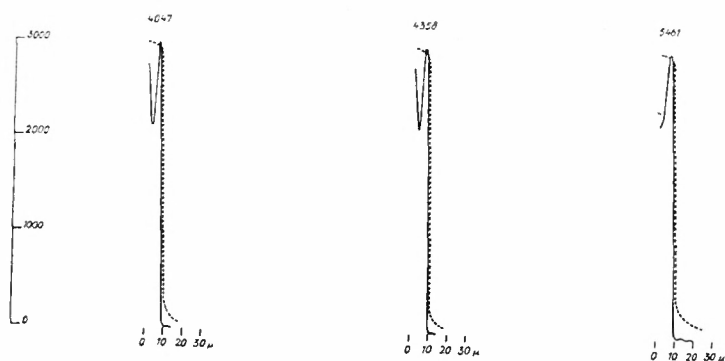


Fig. 22. Beugungsprofile von monochromatischen Linien. Kohärenter Fall: durchgezogen; inkohärenter Fall: gestrichelt

stoff, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Toluol und Wasser gezeichnet. In der Fig. 16, die die Streuung an Benzol darstellt, sind auch noch die durch die Streuung an der Mastix-Emulsion gewonnenen Profile der eingestrahlichten Hg-Linien eingezeichnet. In den anderen Kurven sind diese Hg-Profile der Einfachheit halber weggelassen. Alle Profile sind im Maximum auf 3000 normiert. Die Differenz zwischen dem durch Streuung an der Flüssigkeit erhaltenen und dem durch Streuung an der Mastix-Emulsion erhaltenen Profil gibt die Verbreiterung an. Die Abszisse gibt den Abstand vom Schwerpunkt der unverschobenen Linie in μ an, der mit Hilfe der Dispersion in Wellenzahlen umgerechnet wurde.

D. Diskussion der Meßergebnisse

I. Profile der Erregerlinien

1. Das apparative Beugungsprofil für die Hg-Linien.

Nach v. Cittert (19) ist das Beugungsprofil einer streng monochromatischen Spektrallinie bei einem Prismenspektrographen gegeben durch eine Funktion $J = J(t)$, wobei t der Abstand in der Bildebene ist (Fig. 23). (Vgl. auch Moser [16]). Für kohärente Spektrographenspaltbeleuchtung ist

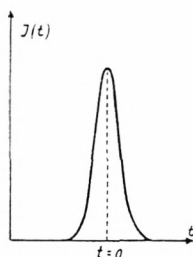


Fig. 23. Zur Berechnung des Beugungsprofils nach v. Cittert (19)

$$J(t) \sim [\text{Si}(\psi_0 - \varphi) d + \text{Si}(\psi_0 + \varphi) d]^2$$

und für inkohärente Spektrographenspaltbeleuchtung ist

$$J(t) \sim \text{Si}^2(\psi_0 - \varphi) d + \text{Si}^2(\psi_0 + \varphi) d - \frac{\sin^2(\psi_0 - \varphi) d}{(\psi_0 - \varphi) d} - \frac{\sin^2(\psi_0 + \varphi) d}{(\psi_0 + \varphi) d}.$$

Hierin ist $\psi_0 = \frac{2\pi}{\lambda f_1} b$ und $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda f_2} t$,

wobei $2b$ = Spektrographenspaltbreite,

$2d$ = Seitenlänge der quadratischen Aperturblende,

f_1 = Kollimatorbrennweite,

f_2 = Kamerabrennweite.

Die apparativen Profile wurden nach diesen Gleichungen für die Daten des verwendeten Steinheil-GH-Spektrographen mit Raman-Optik für die drei Wellenlängen 4047, 4358 und 5461 Å numerisch ausgerechnet. Die Spektrographenspaltbreite war $2b = 14 \mu$, was mit einem Mikroskop gemessen wurde. Ferner war $2d = 36 \text{ mm}$, $f_1 = 195 \text{ mm}$ und $f_2 = 255.5 \text{ mm}$. Das Ergebnis der Rechnung ist in der Fig. 22 gezeichnet. Diese Beugungsprofile würde man streng genommen bei unendlich schmalen Photometerspalt erhalten. Die Photometerspaltbreite betrug nun bei allen Messungen 7μ . Um diese Breite müssen also alle Beugungsprofile „verwaschen“ werden, um die theoretischen Profile mit den tatsächlich gemessenen vergleichen zu können. Aus den Fig. 22 und 15 kann man folgendes entnehmen:

1. Die HWB nimmt immer mit wachsender Wellenlänge etwas ab. Im inkohärenten Fall ist die HWB immer größer als im kohärenten. Die Verwaschung um den Betrag der Photometerspaltbreite bringt eine Vergrößerung der HWB.

2. Die ZWB nimmt bei den unverwaschenen Profilen mit wachsender Wellenlänge zu, während sie bei den verwaschenen bei 4358 ein Maximum durchläuft. Im inkohärenten Fall ist die ZWB immer größer als im kohärenten. Die Verwaschung durch die Photometerspaltbreite bringt immer eine Vergrößerung der ZWB.

3. Die Differenz ZWB-HWB nimmt bei den unverwaschenen Profilen mit wachsender Wellenlänge zu, d. h. die Profile werden flacher. Bei den verwaschenen Profilen durchläuft die Differenz bei 4358 ein Maximum. Die Differenz ZWB-HWB ist im inkohärenten Fall größer als im kohärenten. Durch die Verwaschung um 7μ werden die Profile flacher.

Die Ausleuchtung des Spektrographen mit einem Volumenstrahler hat zur Folge, daß weder der kohärente noch der in-

kohärente Fall vorliegt, sondern die tatsächlichen Verhältnisse werden zwischen diesen beiden Fällen liegen. Es ist daher vernünftig, ein zwischen dem kohärenten und inkohärenten Fall liegendes Profil mit den gemessenen an Mastix gestreuten Profilen zu vergleichen. In Fig. 15 ist jeweils zu den gemessenen Profilen das theoretisch zu erwartende Profil für die streng monochromatische Linie gestrichelt eingezeichnet. Die Tabelle 6 gibt eine Gegenüberstellung der theoretisch zu erwartenden und der gemessenen Breiten. Die gemessenen Profile sind breiter als die theoretisch zu erwartenden. Der Grund dafür ist, daß ein Hg-Hochdruckbrenner mit etwa 1 Atmosphäre Hg-Dampfdruck nicht mehr sehr scharfe Spektrallinien aussendet. Eine Druckverbreiterung macht sich schon deutlich bemerkbar. Die größte Verbreiterung zeigt 4358, dann folgt 4047. Am wenigsten, aber immerhin noch deutlich erkennbar, verbreitert ist die grüne Hg-Linie 5461 AE.

	theoretisch Mittel zw. kohärent u. inkoh., verwasch. um 7μ			gemessen Mastix gestreut			Differenz gemessen – theoret.	
	HWB	ZWB	ZWB-HWB	HWB _g	ZWB _g	ZWB _g -HWB _g	HWB _g -HWB	ZWB _g -ZWB
4047	18.0 μ	24.0 μ	6.0 μ	23.8 μ	46.2 μ	22.4 μ	5.8 μ	22.2 μ
4358	17.7 μ	24.8 μ	7.1 μ	24.3 μ	47.2 μ	22.9 μ	6.6 μ	22.4 μ
5461	16.9 μ	23.8 μ	6.9 μ	19.5 μ	35.5 μ	16.0 μ	2.6 μ	11.7 μ

Tabelle 6

2. Die Wellenlängenverteilung der einzelnen Hg-Linien im S-700-Brenner.

Aus dem Unterschied des durch Streuung an der Mastix-Emulsion erhaltenen, gemessenen Profils und des für eine monochromatische Linie theoretisch zu erwartenden, apparativen Beugungsprofils (s. Fig. 15) kann man die Wellenlängenverteilung der Hg-Linien im S-700-Brenner ermitteln. Das hierzu notwendige Verfahren der Entzerrung der Spektrallinien hat Elste (20) angegeben. Voraussetzung dazu ist, daß sich alle Profile, das gemessene, das apparative Beugungsprofil und die Wellenlängenverteilung durch die sogenannten Voigt-Funktionen darstellen lassen. Es stellte sich heraus, daß das vorliegende

apparative Beugungsprofil nur durch die Differenz zweier Voigt-Funktionen darstellbar war. Die bei Elste angegebenen Formeln mußten auf diesen Fall umgeändert werden (Näheres bei Moser [16]). Das Ergebnis der etwas umständlichen numerischen Rechnung, die vorerst nur als Beispiel für die 4358-Linie durchgeführt wurde, ist in Fig. 24 dargestellt. Die HWB der so ermit-

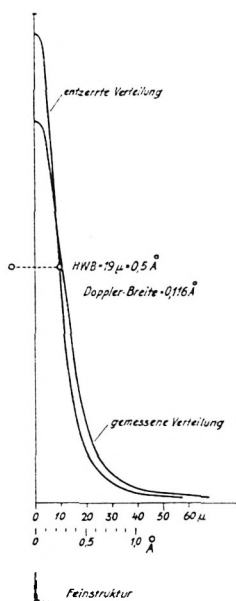


Fig. 24. Wellenlängenverteilung der 4358-Linie im S 700-Brenner

telten Wellenlängenverteilung ist 19μ , was 0.5 AE entspricht. Die Feinstruktur der 4358-Linie wurde von Burger und v. Cittert (21) berechnet und von den beiden Babcock (22) gemessen. Der Abstand der am weitesten vom Linienschwerpunkt abliegenden, nur sehr schwachen Feinstrukturkomponente ist etwa 0.2 AE . Die HWB der Doppler-Verteilung errechnet sich nach Schütz (23) aus der Beziehung

$$\text{HWB}_{\text{Doppler}} = 2 \sqrt{\ln 2} \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Hierin bedeutet λ_0 die Wellenlänge der unverbreiterten Linie, T die absolute Temperatur der Lichtquelle, m das Atomgewicht des

strahlenden Atoms (im vorliegenden Fall des Hg-Atoms) in absoluten Einheiten. Nach Meyer und Seitz (24) beträgt die Temperatur des Lichtbogens 6000 bis 8000° C. Damit errechnet sich die HWB der Doppler-Verteilung für die 4358-Linie zu 0.116 AE. Feinstruktur und Doppler-Effekt können also als Ursache für die Breite der Wellenlängenverteilung nicht in Frage kommen. Da auch die Strahlungsdämpfung ausscheidet, kann als Ursache nur mehr eine Druckverbreiterung übrigbleiben. Eine solche ist auch durchaus zu erwarten, da der Hg-Dampfdruck im S-700-Brenner etwa 1 Atmosphäre beträgt. Nimmt man an, daß die HWB der Wellenlängenverteilung durch die Lorentzsche Stoßdämpfung bedingt ist, so kann man aus ihr nach der Umrechnung in Frequenzeinheiten direkt die Zahl Z der wirksamen Zusammenstöße pro Sekunde erhalten nach der Beziehung

$$(\text{HWB})_{\text{in sec}^{-1}} = 2 Z.$$

Da einer Wellenlängendifferenz von 0.5 AE eine Frequenzdifferenz von $8 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ äquivalent ist, so ist $Z = 4 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$. Andererseits gilt nach Schütz (25) für die Stoßzahl Z die Beziehung

$$Z = 4 \sqrt{\pi} n \sigma^2 \sqrt{\frac{N_L k T}{M}} = 4,44 \cdot 10^{22} \sigma^2 p \sqrt{\frac{1}{T}}.$$

Hierin ist n die Zahl der als Stoßpartner verfügbaren Atome pro cm^3 , N_L die Loschmidtsche Zahl, k die Boltzmannsche Konstante, M das Molekulargewicht von Hg, σ der Wirkungsradius der Hg-Atome und p der Druck des Gases in mm Hg. Der Absolutbetrag der Stoßzahl bleibt unbestimmt, weil über den wirkamen Radius σ der Atome zunächst nichts bekannt ist. Man kann aber umgekehrt aus der gemessenen HWB einen Wert für σ berechnen. Für $p = 760 \text{ mm Hg}$ und $T = 7000^\circ \text{ K}$ erhält man $\sigma = 31.4 \text{ AE}$. Der gaskinetische Radius des Hg-Atoms ist bei sehr hohen Temperaturen nach Landolt-Börnstein (26) $\sigma_{\text{gaskin.}} = 1.26 \text{ AE}$. Der optische Wirkungsradius der Hg-Atome übertrifft also den gaskinetischen Wert etwa um den Faktor 25. Bei Na-Atomen ist dieser Faktor nach Schütz (23) größer als 30 und deutet auf Resonanzerscheinungen bei der Wechselwirkung der Atome. Solche Resonanzeffekte sind wohl auch dafür verantwortlich zu machen, daß die Breiten der verschiedenen Hg-

Linien nicht gleich sind. Es handelt sich hier um einen Kopplungseffekt, der sich in einer besonders starken gegenseitigen Beeinflussung gleichartiger Atome äußert und als quantenmechanische Resonanzerscheinung aufgefaßt werden kann (vgl. (27)).

II. Vergleich der Profile der *Rayleigh*-Linien mit der Theorie

1. Die Theorie der Rotations-Raman-Spektren mehratomiger Moleküle von Placzek und Teller.

Zu den allgemeinen Voraussetzungen der Polarisierbarkeits-theorie (s. Placzek [28]) kommen bei der Theorie der Rotationsstruktur noch solche spezieller Natur hinzu. Die wesentlichste spezielle Voraussetzung ist, daß das Molekül in erster Näherung als starr angesehen werden kann. Die Ergebnisse werden für Moleküle, die ganz oder teilweise frei drehbare Gruppen enthalten, ungültig. Die Gesamtintensität einer Rotationsbande ist gleich der mit dem Übergange verbundenen Streuintensität eines nichtrotierenden Moleküls, das im Raum festgehalten und über dessen räumliche Lage gemittelt wird. Dem entspricht, daß man das Matrixelement der Polarisierbarkeit im molekülfesten Koordinatensystem zu bilden hat. Um auch die Verteilung auf die einzelnen Rotationslinien zu erhalten, muß man das Matrixelement im raumfesten Koordinatensystem bilden. Die explizite Berechnung ist nur für Moleküle möglich, die durch einen symmetrischen Kreisel dargestellt werden können. Das Trägheitsellipsoid ist dann ein Rotationsellipsoid. Zwei von den Hauptträgheitsmomenten sind einander gleich. C sei das Trägheitsmoment um die Figurenachse, A das Trägheitsmoment um eine dazu senkrechte Achse. Fig. 25 zeigt die Verhältnisse am Benzol-

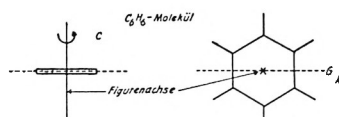


Fig. 25 a

Fig. 25 b

Fig. 25 a. Von der Seite gesehen

Fig. 25 b. Von oben gesehen

molekül. a ist von der Seite gesehen, b von oben. Das Kreuz in b ist der Durchstoßpunkt der Figurenachse. Die Lage des Träg-

heitsellipsoids ist in Fig. 26 gezeichnet. Bei einem symmetrischen Kreisel ist das Polarisierbarkeitsellipsoid auch ein Rotationsellipsoid (Fig. 27), dessen Achse mit der Figurenachse zusammen-

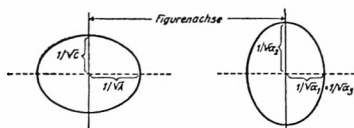


Fig. 26

Fig. 27

Fig. 26. Trägheitsellipsoid

Fig. 27. Polarisierbarkeitsellipsoid

fällt, wenn man sich auf optisch inaktive Moleküle beschränkt, bei denen der Polarisierbarkeitstensor symmetrisch ist. Das Rotationsspektrum besteht dann aus folgenden fünf Zweigen:

$$\left. \begin{array}{ll} \nu_{J+2}^J &= -(4J+6) B/h & \text{S-Zweig} \\ \nu_{J-2}^J &= (4J-2) B/h & \text{O-Zweig} \\ \nu_{J+1}^J &= -(2J+2) B/h & \text{R-Zweig} \\ \nu_{J-1}^J &= 2J B/h & \text{P-Zweig} \\ \nu_J^J &= 0 & \text{Q-Zweig} \end{array} \right\} \quad (1)$$

mit $B = h^2/2A$ und $J = \text{Rotationsquantenzahl}$. Placzek und Teller (29) berechneten nun die Rotationsstruktur der unverschobenen Linie, die ebenso auch für die totalsymmetrischen Raman-Linien gilt. Sie erhielten z. B. für die Intensität F_s der einzelnen Linien des S-Zweiges $J \rightarrow J+2$, angegeben in Bruchteilen der Intensität der gesamten mit einem Schwingungsübergang verbundenen Anisotropiestreuung

$$F_s = \frac{3}{2S} \frac{e^{-\sigma J(J+1)}}{(J+1)(J+2)(2J+3)} \sum_K [(J+1)^2 - K^2] [(J+2)^2 - K^2] e^{-\sigma \beta K^2}. \quad (2)$$

Hierin ist S die Zustandssumme des symmetrischen Kreisels, außerdem

$$\sigma = \frac{B}{kT}, \quad \beta = \frac{A}{C} - 1 \quad (3)$$

und K die Quantenzahl des Drehimpulses um die Figurenachse (läuft von J bis $-J$). Die Ausdrücke für die Linien der anderen Zweige sind analog. Der Abstand zweier Linien beträgt $2B/h$. Für die meisten mehratomigen Moleküle sind die Trägheitsmomente A zu klein, als daß eine Auflösung in einzelne Linien möglich wäre, und es ist bloß eine Verbreiterung der Rayleigh- bzw. Raman-Linien festzustellen (z. B. ist der Abstand zweier Rotationslinien bei Benzol 0.39 cm^{-1} ; zum Vergleich dazu beträgt die HWB der an der Mastix-Emulsion gestreuten 4358-Linie schon 3.4 cm^{-1}). Placzek und Teller berechneten deshalb weiterhin die Struktur der unaufgelösten Banden. Um die Intensitätsverteilung – wenigstens im klassischen Grenzfall – unabhängig vom speziell vorliegenden Trägheitsmoment und der Temperatur angeben zu können, führten sie an Stelle von ν_R und F die Größen

$$x = \nu_R hc / \sqrt{kTB}, \quad f(x) = F(\nu) \sqrt{kTB} / hc \quad (4)$$

ein (ν_R ausgedrückt in cm^{-1}). f entwickelt nach $\sqrt{\sigma}$ wird

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} \sqrt{\sigma} + \dots \quad (5)$$

Nach einer etwas umständlichen Rechnung erhielten sie

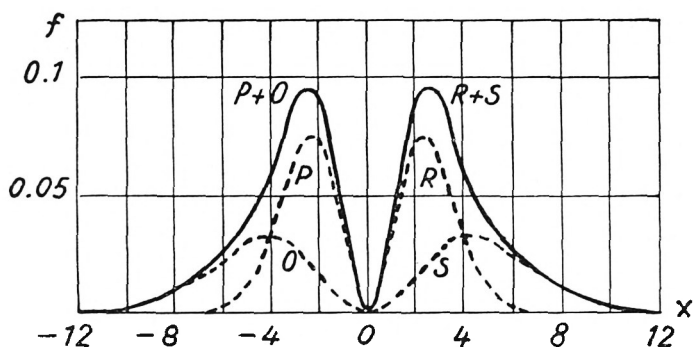
$$f_O^{(0)} = f_S^{(0)} = \frac{3\sqrt{1+\beta}}{16\sqrt{\pi}} \left[\left(\frac{x\sqrt{\pi}}{4\beta^{1/2}} - \frac{4\sqrt{\pi}}{x\beta^{3/2}} + \frac{48\sqrt{\pi}}{x^3\beta^{5/2}} \right) \Phi\left(\frac{x}{4}\beta^{1/2}\right) + \left(\frac{1}{\beta} - \frac{24}{x^2\beta^2} \right) e^{-\frac{x^2}{12}\beta} \right] e^{-\frac{x^2}{16}} \quad (6a)$$

$$f_P^{(0)} = f_R^{(0)} = \frac{3\sqrt{1+\beta}}{2\sqrt{\pi}} \left[\left(\frac{\sqrt{\pi}}{x\beta^{3/2}} - \frac{6\sqrt{\pi}}{x^3\beta^{5/2}} \right) \Phi\left(\frac{x}{2}\beta^{1/2}\right) + \frac{6}{x^2\beta^2} e^{-\frac{x^2}{4}\beta} \right] e^{-\frac{x^2}{4}}. \quad (6b)$$

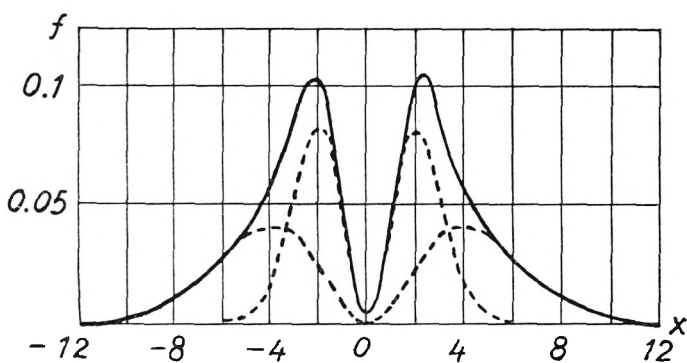
Dabei ist
$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

und
$$f^{(1)} = \frac{1}{2} x f^{(0)} \quad (7)$$

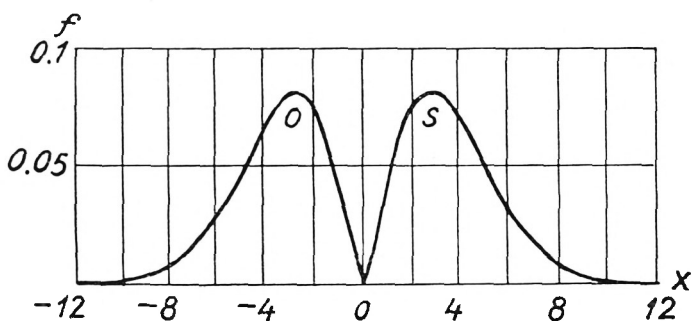
In der Fig. 28 ist die Intensitätsverteilung für drei spezielle Werte von β , nämlich $\beta = -0.5$, ebener Fall (Beispiel Benzol), $\beta = 0$ Kugelkreisel (Beispiel Tetrachlorkohlenstoff) und $\beta = \infty$ Rotator (Beispiel Schwefelkohlenstoff) gezeichnet. Die Größen $f^{(0)}$ stellen die klassische Näherung dar, denn f wird gleich $f^{(0)}$ nach (5),



a) $\beta = -0.5$, $C/A = 2$, ebener Fall (z. B. Benzol)



b) $\beta = 0$, $C/A = 1$, Kugelkreisel (z. B. Tetrachlorkohlenstoff)



c) $\beta = \infty$, $C/A = 0$, Rotator (z. B. Schwefelkohlenstoff)

Fig. 28. Struktur der frequenzverschobenen Zweige nach Placzek und Teller (29)

wenn σ sehr klein wird. Das ist nach Gl. (3) der Fall, wenn die charakteristische Temperatur B/k klein ist gegen die Beobachtungstemperatur T . Bis auf Wasser, das als asymmetrischer Kreislauf ohnehin nicht mit der Theorie verglichen werden kann, sind die Trägheitsmomente aller untersuchten Stoffe sehr groß, so daß die klassische Näherung voll ausreichend ist. Die gestrichelten Kurven in Fig. 28 a, b, c geben diese klassische Intensität der einzelnen Zweige, die durchgezogenen Kurven deren Summe. Die Intensitätsverteilung ist in diesem Fall symmetrisch zum Q-Zweig, dessen Anteil an der Gesamtanisotropiestreuung gegeben ist durch

$$C_Q = \frac{1}{8} \left[\left(2 + \frac{21}{\beta} + \frac{27}{\beta^2} \right) - \left(\frac{12}{\beta} + \frac{27}{\beta^2} \right) \sqrt{1 + \beta} \frac{\arcsin \sqrt{\beta}}{\sqrt{\beta}} \right]. \quad (8)$$

Für den Vergleich der Rotationsverbreiterung der Streulinien, wie sie durch die Fig. 28 dargestellt sind, mit dem Experiment hat man in den Figuren noch die Intensitäten des Q-Zweiges und der Spurstreuung einzutragen. Um von der in Gl. (4) definierten Einheit x zu der für die Abszisse üblichen Einheit der Wellenzahl überzugehen, hat man die Abszisse mit $\sqrt{kTB}/hc$ zu multiplizieren. Die Ordinate gibt die Intensität in Einheiten der Gesamtanisotropiestreuung, wenn man sie durch $\sqrt{kTB}/hc$ dividiert. Diese Intensität der Gesamtanisotropiestreuung ist nach Stuart (18) gegeben durch

$$J_Y = \frac{2^8 \pi^5}{3^3 \lambda_0^4} \gamma^2 J_0 = Q_Y J_0. \quad (9)$$

Die Spurstreuung ist

$$J_z = \frac{2^7 \pi^5}{3 \lambda_0^4} \alpha^2 J_0 = Q_z J_0. \quad (10)$$

Hierin bedeutet

$$\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)/3 \quad (11)$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2]. \quad (12)$$

α und γ^2 sind Invarianten des Polarisierbarkeitstensors, und zwar ist α die mittlere Polarisierbarkeit und proportional zur Spur der Matrix und γ^2 heißt die optische Anisotropie. J_0 ist die Intensität

des auf die Flächeneinheit pro Sekunde einfallenden Lichtes der Wellenlänge λ_0 . Die Größen Q_γ bzw. Q_α haben die Dimension einer Fläche, man bezeichnet sie deshalb als Wirkungsquerschnitte gegen Licht oder Streuquerschnitte.

2. Diskussion der Verbreiterung der Rayleigh-Linien der einzelnen Flüssigkeiten.

a) Benzol (Fig. 16)

Für dieses Molekül ergibt sich aus Messungen des Kerr-Effektes und des Brechungsindex des Dampfes $\alpha_1 = \alpha_3 = 123.1 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, $\alpha_2 = 63.5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Damit errechnet sich nach Gl. (11) $\alpha = 103.2 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\gamma^2 = 3.55 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6$. Für $\lambda_0 = 4358 \text{ AE}$ wird somit nach Gl. (9) bzw. (10) der Streuquerschnitt der Spurstreuung $Q_\alpha = 37.3 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ und der der Gesamtanisotropiestreuung $Q_\gamma = 2.84 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$. Nach Placzek und Teller ist der Anteil des Q-Zweiges an der Gesamtanisotropiestreuung bei einem ebenen Molekül 25.4%. Damit wird der Streuquerschnitt des Q-Zweiges $0.722 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$. Die Verteilung der frequenzverschobenen Zweige in Einheiten der Gesamtanisotropiestreuung ergibt sich aus Fig. 28a, wenn man die Ordinate mit $\sqrt{kTB}/hc$ dividiert. Bei Benzol ist das Trägheitsmoment um eine zur Figurenachse senkrechte Achse $A = 145 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$. Damit errechnet sich mit Gl. (1) für eine Temperatur von etwa 40°C $\sqrt{kTB}/hc = 6.45 \text{ cm}^{-1}$. Mit diesem Faktor ist die Abszisse zu multiplizieren, um Wellenzahlen zu erhalten. Die theoretische Struktur der Rayleigh- und totalsymmetrischen Raman-Linien von dampfförmigem Benzol zeigt Fig. 29 (durchgezogene Kurven). Als Ordinate ist der Streuquerschnitt aufgetragen. Für die verschobenen Zweige P, O, R und S gilt ein 100mal größerer Ordinatenmaßstab. Zum Vergleich mit dem Experiment wäre diese Rotationsverteilung, die für eine streng monochromatische Linie gilt, zunächst mit der Wellenlängenverteilung der 4358-Linie im S-700-Brenner (Fig. 24) zu falten. Diese so gefaltete Kurve wäre dann mit dem gerechneten apparativen Beugungsprofil (Fig. 15, gestrichelte Kurve) zu falten. Eine Überlegung im Anschluß an die Arbeit von Elste (20) zeigt jedoch, daß man diese zweimalige Faltung ersetzen kann durch

eine einmalige Faltung mit dem gemessenen Profil der eingestrahnten 4358-Linie (Fig. 15, durchgezogene Kurve), da beide Kurven, mit denen gefaltet werden sollte, sich durch Voigt-

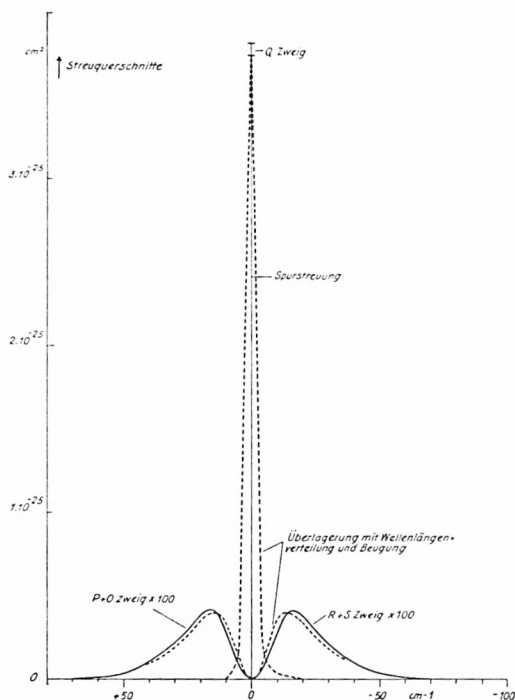


Fig. 29. Struktur der Rayleigh-Linie von Benzol nach Placzek und Teller (29).

Funktionen darstellen lassen. Das Ergebnis dieser Faltung ist in Fig. 29 gestrichelt gezeichnet. Die Verteilung in den verschobenen Zweigen wird dadurch nur sehr wenig verändert. Das Maximum rutscht um etwa 2 bis 3 cm^{-1} an die unverschobene Linie hin. Zum besseren Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist in Fig. 30 nochmals die theoretisch zu erwartende und die gemessene Struktur im gleichen Abszissen- und Ordinatenmaßstab wie in Fig. 16 aufgezeichnet.

Man erkennt folgendes:

1. Die Verbreiterung der an flüssigem Benzol gestreuten Linie verändert das Profil viel stärker als es die Theorie für Benzol-

dampf fordert. (Man beachte, daß in den Fig. 29 und 30 die theoretische Rotationsverbreiterung ohne die 100fache Ordinatenmaßstabsvergrößerung nicht zu erkennen wäre.) Der Grund ist, daß in den Flüssigkeiten gegenüber dem Gas eine gewisse Nah-

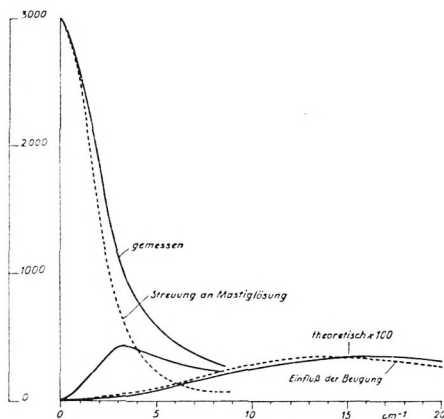


Fig. 30. Gemessene und theoretische Struktur der Rayleigh-Linie von Benzol
(Es muß heißen: „Streuung an Mastix-Emulsion“)

ordnung besteht. Um ein beliebig herausgegriffenes Molekül besitzen die Nachbarn eine ausgeprägte Ordnung hinsichtlich der Abstände und der Orientierung. Diese Ordnung ist schon nach wenigen Moleküllängen abgeklungen. Pierce (30) hat aus Röntgenuntersuchungen die Flüssigkeitsstruktur von Benzol diskutiert und kommt zu der Ansicht, daß das Benzolmolekül sechs Nachbarn in der Ringebeine bei einem mittleren Abstand von 6.7 AE der Zentren besitzt und die parallelen Ebenen der flachen Moleküle um 3.7 AE entfernt sind. Aus Elektroneninterferenzversuchen weiß man, daß der Kernabstand der CH-Bindung 1.04 AE und der $C_{ar} - C_{ar}$ -Bindung 1.4 AE für Benzol ist. Damit ergibt sich für die Nahordnung des flüssigen Benzols etwa ein in Fig. 31 dargestelltes Bild. Dieser Ordnungszustand in der Flüssigkeit hat zur Folge, daß die kohärente Spurstreuung durch zwischenmolekulare Interferenzen geschwächt wird, so daß die Intensität der Rayleigh-Streuung nicht entsprechend der Dichtezunahme mehrere 100mal so groß ist, sondern nur etwa eine Größenordnung stärker als im Gas unter Normalbedingungen

ist. Eine genauere Berechnung der Schwächung stößt naturgemäß auf große Schwierigkeiten. Zimm (31) hat eine direkte Summierung der von den einzelnen Molekülen einer Flüssigkeit gestreuten Wellen für isotrope kleine Moleküle durchgeführt. Das Ergebnis seiner Rechnungen deckt sich in erster Näherung mit der schwankungstheoretisch abgeleiteten Streuintensität. Die Raman-Streuung dagegen ist, da die Phasen der Kernschwingungen

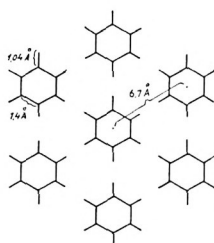


Fig. 31. Nahordnung von flüssigem Benzol
nach Pierce (30)

und Rotationen und damit auch die der ihnen entsprechenden induzierten Momente von Molekül zu Molekül dem Zufall folgend verschieden sind, inkohärent. Daher ist die Intensität der Raman-Streuung von Ordnungs- und Aggregatzustand in erster Näherung unabhängig und einfach der Zahl der streuenden Moleküle proportional. Auch der Q-Zweig der Anisotropiestreuung wird nicht streng in eine Linie (nämlich die unverschobene) zusammenfallen, sondern in Wirklichkeit wird er durch Anharmonizität und andere Ursachen etwas aufgespalten, so daß auch er inkohärent sein wird. Die Schwächung der Spurstreuung durch intermolekulare Interferenzen hat zur Folge, daß sich die Rotationsverbreiterung im Verhältnis stärker bemerkbar macht. Dementsprechend wurde der Streuquerschnitt des R- und S-Zweiges (gefaltet mit dem gemessenen Profil der eingestrahelten 4358-Linie), mit verschiedenen Gewichtungsfaktoren 1, 10, 50 und 100 multipliziert, zum Beugungsprofil der unverschobenen Streustrahlung addiert und in Fig. 32 (durchgezogene Kurve) aufgetragen. Man sieht, daß sich keine Kurve mit den Meßwerten, die als Kreuze eingetragen sind, in vernünftiger Weise zur Deckung bringen läßt. Dies führt zum 2. Punkt, der aus

Fig. 30 schon deutlich zu erkennen ist, daß das gemessene Maximum der Rotationsverbreiterung wesentlich näher an der unverschobenen Linie liegt, als es theoretisch für Gase zu erwarten wäre. Das Maximum soll nach Placzek und Teller im Abstand $\nu_{max} = 16.8 \text{ cm}^{-1}$ von der unverschobenen Linie liegen.

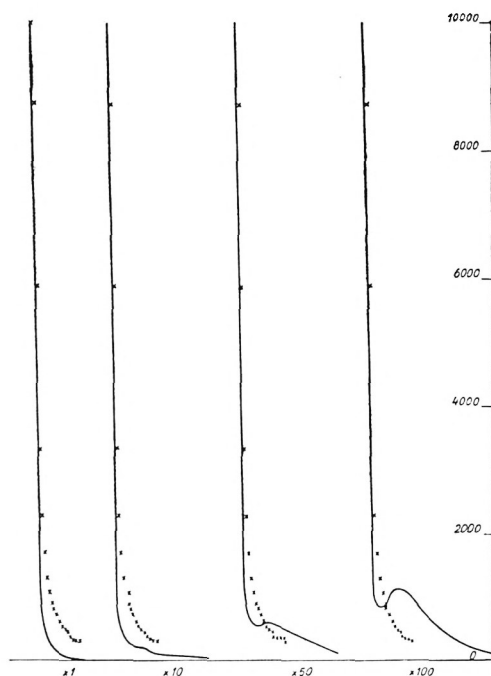


Fig. 32. Verschiedene Gewichte der Anisotropiestreuung.
Die Kreuze stellen das gemessene Profil dar

Die Faltung mit der Wellenlängenverteilung und dem apparativen Beugungsprofil ergibt eine Verringerung dieses Abstandes um etwa 2 bis 3 cm^{-1} . Gemessen wird dagegen ein Abstand von etwa 3.5 cm^{-1} . Da aber Lewis und Houston (6) bei Gasen die Placzek-Tellersche Theorie der Intensitätsverteilung der Rotations-Raman-Linie voll bestätigen konnten, muß die Ursache für die hier erhaltene große Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment durch die Struktur der Flüssigkeiten bedingt sein.

b) Schwefelkohlenstoff. (Fig. 17)

Für dieses Molekül ergibt sich wiederum aus Messungen des Kerr-Effektes und des Brechungsindex des Dampfes $\alpha_1 = 151.4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 55.4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Damit wird $\alpha = 87.4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\gamma^2 = 9.22 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6$. Für $\lambda_0 = 4358 \text{ AE}$ werden die Streuquerschnitte $Q_\alpha = 27.6 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ und $Q_\gamma = 7.38 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$. Der Anteil des Q-Zweiges an der Gesamtanisotropiestreuung ist für einen Rotator 25 %. So wird der Streuquerschnitt des Q-Zweiges $1.85 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$. Das Trägheitsmoment $A = 256.4 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$. So wird der Faktor $\sqrt{kTB/hc} = 4.84 \text{ cm}^{-1}$. Wiederum zeigt sich, wie bei Benzol, daß bei der Streuung an flüssigem Schwefelkohlenstoff die Verbreiterung im Verhältnis zur unverschobenen Linie wesentlich stärker in Erscheinung tritt, als sie für den dampfförmigen Schwefelkohlenstoff theoretisch zu erwarten ist. Der Grund ist wiederum die Schwächung der kohärenten Spurstreuung durch Interferenz infolge Nahordnung. Das Maximum der Verbreiterung sollte theoretisch bei etwa 13.8 cm^{-1} sein, während es bei 4358 AE etwa 2.8 cm^{-1} von der unverschobenen Linie entfernt liegt. (Bei starker UV-Bestrahlung, namentlich in Gegenwart von etwas Wasser, zersetzt sich der Schwefelkohlenstoff sehr leicht und wird dann gelblich trübe. Aus diesem Grunde wurde das Streurohr vor dem Einfüllen von CS_2 mit CCl_4 gespült und gut ausgetrocknet. Außerdem wurde das Licht des Hg-Brenners mit dem von der Firma Steinheil mitgelieferten Absorptionsfilter für 4047, 4358 bzw. 5461 AE gefiltert. Der CS_2 blieb dann bei der Bestrahlung mit 4358 und 5461 optisch vollkommen klar. Bei Bestrahlung mit dem durch das 4047-Glas gefilterten Licht fluoreszierte der CS_2 stark, so daß die Rayleigh-Streuung und auch der Brechungsindex bei dieser Wellenlänge nicht gemessen werden konnte).

c) Tetrachlorkohlenstoff. (Fig. 18)

Es ist $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 105 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Dieses Molekül ist also vollständig isotrop. Die optische Anisotropie $\gamma^2 = 0$. Es sollte nur eine Spurstreuung existieren, deren Streuquerschnitt $Q_\alpha = 39.7 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ ist. Die Messung ergibt jedoch eine zwar sehr kleine, jedoch mit Sicherheit feststellbare Verbreiterung, woraus

zu folgern ist, daß das CCl_4 -Molekül doch eine kleine, aber endliche optische Anisotropie besitzt. Neugebauer (32) hat 1942 eine größere Arbeit über die Lichtzerstreuung und die Kerr-Konstante von kugelsymmetrischen Molekülen veröffentlicht. Diese ist für Tetrachlorkohlenstoff einschlägig. Die drei Hauptpolarisierbarkeiten α_1 , α_2 , α_3 , die im obigen schon öfters verwendet wurden, lassen sich im allgemeinsten Fall für Dipolmoleküle ohne Symmetrieachse aus den klassischen Gleichungen für den Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung, den Kerr-Effekt und den Brechungsindex berechnen. Aus der Quantenmechanik folgen jedoch noch weitere Glieder in den Formeln für die Lichtzerstreuung und den Kerr-Effekt, die meistens im Verhältnis zu den schon aus der klassischen Theorie hergeleiteten Gliedern so klein sind, daß sie die auf klassischem Wege erhaltenen Resultate nur ganz unbemerkt beeinflussen. Die Verhältnisse werden jedoch ganz anders bei kugelsymmetrischen Molekülen, weil bei denen sowohl die Depolarisation, wie die Kerr-Konstante nach der klassischen Theorie (und auch die derselben Theorie entsprechenden Glieder nach der Quantenmechanik) verschwinden. Die vorher erwähnten weiteren Glieder werden also in diesem Falle für den in mehreren Fällen beobachteten jedoch kleineren Effekt allein verantwortlich sein. Die Ursache für das Auftreten dieser weiteren Glieder sind: Erstens; wird ein Oszillationszustand des fraglichen Moleküls angeregt, so ändert sich sein Polarisierbarkeitsellipsoid, also auch der Depolarisationsgrad und der Kerr-Effekt. Zweitens entsteht das der klassischen Langevin-Bornschen Orientierungstheorie entsprechende Dipolglied und Anisotropieglied beim Kerr-Effekt aus der Entwicklung des Boltzmann-Faktors nach der Feldintensität. Aus der Entwicklung der Eigenfrequenz und der Übergangswahrscheinlichkeiten entstehen jedoch noch weitere Glieder, die in der klassischen Orientierungstheorie nicht enthalten sind. Drittens ändern sich auch die Polarisierbarkeiten eines Moleküls infolge der Rotationsverzerrung. Die Größenordnung des letzten Effektes ist jedoch, wie Neugebauer zeigte, bei normalen Temperaturen viel zu klein, um beobachtet werden zu können. Zur Berechnung des ersten Effektes ist es notwendig, den Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung unter Berücksichtigung der Rotationsverzerrung zu berechnen.

sichtigung der angeregten Oszillationsniveaus für asymmetrische Moleküle zu berechnen. Die Berechnung der Intensitätsverteilung im Rotations-Raman-Spektrum, die Placzek und Teller für den symmetrischen Kreisel durchführten, ist für einen asymmetrischen Kreisel nicht mehr durchführbar. Neugebauer konnte jedoch den Gesamteinfluß auf den Depolarisationsgrad berechnen. Außerdem stellte er fest, daß auch für den bei kugelsymmetrischen Molekülen von den angeregten Oszillationsniveaus herührenden sehr kleinen Depolarisationsgrad und Kerr-Effekt der übliche klassische Zusammenhang Gl. (14) gilt. Ist nun die optische Anisotropie eines Kugelkreisels durch die Wirkung der angeregten Oszillationszustände bedingt, so berechnet sich aus Depolarisationsgrad und Kerr-Konstante angenähert dieselbe optische Anisotropie. Dagegen ist das Kennzeichen der zweiten möglichen Ursache für eine Anisotropie, daß ein endlicher Kerr-Effekt existiert, jedoch kein endlicher Depolarisationsgrad. Nach Stuart (18) ist der Depolarisationsgrad für unpolarisiertes Einfallslcht beim Dampf von CCl_4 0.15 bis $0.5 \cdot 10^{-2}$. Daraus berechnet sich mit dem für ein Gas gültigen Zusammenhang zwischen Depolarisationsgrad und optischer Anisotropie (vgl. Stuart (18))

$$\gamma^2 = \frac{9}{2} \alpha^2 \frac{10 \Delta_u}{6-7 \Delta_u} \quad (13)$$

für CCl_4 $\gamma^2 = 0.124$ bis $0.42 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6$. Der klassische Zusammenhang zwischen Kerr-Konstante K und Depolarisationsgrad ist nach Stuart

$$K = \frac{3}{20 k T} \frac{(n_\infty - 1)(n - 1)}{\pi N} \frac{10 \Delta_u}{6-7 \Delta_u} = \frac{1}{30 k T} \frac{(n_\infty - 1)(n - 1)}{\pi N} \frac{\gamma^2}{\alpha^2}. \quad (14)$$

Wiederum nach Stuart (18) ist für CCl_4 -Dampf $K < 0.2 \cdot 10^{-15}$, und damit errechnet sich aus Gl. (24) $\gamma^2 < 0.159 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6$. Da dieser aus dem Kerr-Effekt berechnete Wert von γ^2 im Bereich des oben aus dem Depolarisationsgrad berechneten Wertes liegt, liegt es nahe als Ursache für die kleine Anisotropie des CCl_4 -Moleküls den Einfluß der angeregten Schwingungszustände verantwortlich zu machen. Dies ist nach Stuart insofern durchaus

denkbar, als die Kernschwingungen wegen ihrer niedrigen Frequenzen (218, 314, 459 und $762/90 \text{ cm}^{-1}$) schon bei Zimmertemperatur ungefähr bei der Hälfte aller Moleküle angeregt sind. So scheint also die kleine gemessene Verbreiterung der Rayleigh-Linien bei CCl_4 auf dem quantenmechanischen Effekt der angeregten Schwingungszustände zu beruhen. Man muß hier allerdings etwas vorsichtig sein, da an flüssigem Tetrachlorkohlenstoff gemessen wurde. Peterlin und Stuart (33) betonen, daß auch eine Assoziation oder zeitliche Schwankungen in der Nahordnung bei kugelsymmetrischen Molekülen eine Anisotropie hervorrufen können. Das Trägheitsmoment des Moleküls ist $A = 520 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$. Damit errechnet sich $\sqrt{kTB}/hc = 3.42 \text{ cm}^{-1}$. Nach der Theorie müßte also das Maximum der Verbreiterung bei 7.5 cm^{-1} liegen. Gemessen wurde dagegen ein Wert in der Größenordnung von 2 cm^{-1} .

d) Cyclohexan. (Fig. 19)

Bei diesem Molekül ergibt sich aus der Kerr-Konstante und dem Brechungsindex $\alpha_1 = 92.5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\alpha_2 = \alpha_3 = 116.8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Die mittlere Polarisierbarkeit ist also $\alpha = 108.7 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und die optische Anisotropie $\gamma^2 = 0.59 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6$. Letztere ist also sehr klein. Dementsprechend konnte auch innerhalb der Meßgenauigkeit keine Verbreiterung festgestellt werden. Die beiden Trägheitsmomente sind $A = 116.8 \cdot 10^{-40}$ und $C = 201.8 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$. Damit wird die Größe $\beta = -0.42$, d. h. das Molekül ist nahezu eben. Es würde also die Rotationsverteilung der Fig. 28a gelten. Das Maximum der Verbreiterung müßte bei etwa 7.2 cm^{-1} liegen.

e) Toluol. (Fig. 20)

Alle bisherigen Moleküle waren durch einen symmetrischen Kreisel darstellbar und außerdem unpolar. Toluol nun ist ein asymmetrischer Kreisel und hat ein schwaches permanentes elektrisches Moment. Seine Hauptpolarisierbarkeiten lassen sich aus dem Kerr-Effekt, dem Brechungsindex und dem Depolarisationsgrad bestimmen zu $\alpha_1 = 136.6 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, $\alpha_2 = 74.8 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\alpha_3 = 156.4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Die mittlere Polarisierbarkeit ist $\alpha = 122.6 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und die optische Anisotropie $\gamma^2 = 5.45 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6$. Entsprechend dem hohen Wert von γ^2 ist auch eine

starke Verbreiterung beobachtet worden. Die Trägheitsmomente des Moleküls wurden aus der Atomkonfiguration abgeschätzt. Das Trägheitsmoment C um die Figurenachse ergibt sich zu etwa $470 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$. Die anderen beiden Trägheitsmomente sind 151.6 und $331 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$. Das Molekül kann also auch nicht angenähert als symmetrischer Kreisel dargestellt werden, so daß ein Vergleich mit der Theorie von Placzek und Teller nicht durchgeführt werden kann. Zum Unterschied von allen anderen Verbreiterungen zeigen sich deutlich jeweils zwei Maxima.

f) Wasser. (Fig. 21)

Direkte Angaben über die Hauptpolarisierbarkeiten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ und die mittlere Polarisierbarkeit α liegen nicht vor. Einen Anhaltspunkt für die ungefähre Größe der optischen Anisotropie kann man aus dem Depolarisationsgrad Δ_u gewinnen, der für Wasserdampf nach Stuart (18) zu 0.02 bestimmt wurde. Damit kann man aus Gl. (13) γ^2 berechnen, wenn man die Polarisierbarkeit α kennt. Die Molrefraktion von Wasser ist etwa 3.75 cm^3 . Nimmt man die Lorentz-Lorenz-Gleichung auch für Wasser als gültig an, so folgt hieraus $\alpha = 14.9 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Mit diesen Werten erhält man für die optische Anisotropie $\gamma^2 = 0.034 \cdot 10^{-47} \text{ cm}^6$, also einen zunächst überraschend kleinen Wert. Diesbezüglich schreibt Stuart (18), daß Hydridmoleküle wie HCl, H₂O, H₂S, NH₃, obwohl sie elektrisch asymmetrisch sind, d. h. ein festes Dipolmoment besitzen, relativ kleine Depolarisationsgrade, also einen hohen optischen Symmetriegrad besitzen. Ein Vergleich der Lage des Maximums mit der Theorie ist nicht möglich, da das Wassermolekül ein asymmetrischer Kreisel ist.

3. Vergleich der Flüssigkeiten untereinander.

a) Lage des Maximums der Verbreiterung.

In der Tabelle 7 ist der Abstand ν_{max} des Maximums der Verbreiterung (s. Fig. 33) für die drei verschiedenen Erregerlinien 4047, 4358 und 5461 AE jeweils für das Stokessche und Anti-Stokessche Gebiet eingetragen. Man erkennt, daß die Werte für ν_{max} in den beiden Gebieten nahezu vollständig gleich sind, was auch die Theorie für den klassischen Grenzfall fordert. In

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16				
Flüssigkeiten	4047		$\Delta\nu_{max}^1$		in cm^{-1}		$\Delta\nu_{max}^2$	$\Delta\nu_{max}^3$	J_{max}^6 in relativen Einheiten							J_{max}^7			
	ST ²	AST ³	ST	AST	ST	AST	5461	zent- rirt ⁴ cm^{-1}	theore- tisch ⁵ cm^{-1}	4047	ST	AST	4358	ST	AST	5461	ST	AST	J_{max}^7
C_6H_6	2,5	2,7	3,5	3,0	5,0	5,0	3,5	16,8	—	470	400	410	410	400	400	400	400	400	0,42
CS_2	— ⁸	— ⁸	2,8	2,8	3,9	3,9	3,3	13,8	— ⁸	— ⁸	— ⁸	1025	1020	953	930	930	930	930	1,00
CCl_4	+ ⁹	+ ⁹	2,1	1,9	1,7	+ ⁹	1,9	7,5	< 100	< 100	< 100	< 70	< 70	< 160	< 70	< 70	< 70	< 70	< 0,10
C_6H_{12}	— ¹⁰	— ¹⁰	— ¹⁰	— ¹⁰	— ¹⁰	— ¹⁰	— ¹⁰	7,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1,9	1,9	2,7	2,7	3,2	3,3	2,9	—	470	447	447	420	420	479	476	476	476	476	0,46
H_2O	2,5	2,5	3,2	3,2	3,8	4,0	3,6	—	504	450	450	400	409	450	444	444	444	444	0,45
	1,5	1,4	2,0	2,0	2,9	3,2	2,5	—	100	100	100	110	95	320	160	160	160	160	0,15

Tabelle 7. Abstand und Größe der Verbreiterung

1 Abstand des Maximums der Verbreiterung vom Linienschwerpunkt.

2 Stockessches Gebiet

3 Anti-Stockessches Gebiet

4 Der Einfluß der Beugung ist eliminiert

5 Abstand des Maximums der frequenzverschobenen Zweige nach der Theorie von Placzek und Teller (29)

6 Größe des Maximums der gemessenen Verbreiterung

7 Mittelwert der Höhe der Maxima der Verbreiterungen bei allen Wellenlängen und im Stockesschen und Anti-Stockess-

schen Gebiet normiert auf CS_2 gleich 1.00.

8 Könnte wegen Fluoreszenz nicht gemessen werden.

9 Die Verbreiterung ist so klein, daß das Maximum nicht mit Sicherheit angegeben werden kann.

10 Innerhalb der Meßgenauigkeit keine Verbreiterung feststellbar.

11 Toluol hat jeweils zwei Maxima.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Flüssigkeit	Hauptpolarisierbk. ¹			mittl. Pol. ²	opt. An. ²	Kompr. ³	Dep. Grad. ¹	opt. An. ⁴	opt. An. ⁵	Trägheitsmomente ⁶		
	α_1 10 ⁻²⁵ cm ³	α_2 10 ⁻²⁵ cm ³	α_3 10 ⁻²⁵ cm ³	α 10 ⁻²⁵ cm ³	γ^2 10 ⁻¹⁷ cm ⁶	β 10 ⁻¹² dyn ⁻¹ cm ²	Δn 10 ⁻²	γ^2/l 10 ⁻¹⁷ cm ⁶	γ^2/l 10 ⁻¹⁷ cm ⁶	C 10 ⁻⁴⁰ gcm ²	A 10 ⁻⁴⁰ gcm ²	B 10 ⁻⁴⁰ gcm ²
C ₆ H ₆	123.1	63.5	123.1	103.2	3.55	113	42-43	2.17-2.27	1.02	290	145	145
CS ₂	151.4	55.4	55.4	87.4	9.22	112	64-68	6.92-8.95	—	0	256.4 ¹	256.4 ¹
CCl ₄	105	105	105	105	0.12- -0.42 ⁷	125	4.8-5.6	0.14-0.17	—	520	520	520
C ₆ H ₁₂	92.5	116.8	116.8	108.7	0.59	120	6.3	0.175	0.24	201.8	116.8	116.8
C ₆ H ₅ CH ₃ ..	136.6	74.8	156.4	122.6	5.45	104	43-47	2.47-2.99	2.3	470 ⁹	151.6 ⁹	331 ⁹
H ₂ O	—	—	—	14.9 ⁸	0.034 ⁷	44.9	7.7-8.8	0.009-0.01	—	3.013 ¹	1.007 ¹	1.929 ¹

Tabelle 8. Molekülkonstanten

¹ Nach Stuart (18).² Berechnet aus α_1 , α_2 , α_3 .³ Nach D'Ans und Lax (58) für ca. 40° C.⁴ Berechnet aus Δn nach Gl. (15).⁵ Berechnet aus Kerr-Effekt.⁶ Nach Landolt-Börnstein (26).⁷ Berechnet aus Δn für Dampf nach Gl. (13).⁸ Berechnet aus dem Brechungsindex.⁹ Berechnet aus der Atomkonfiguration.

Fig. 34 ist $\Delta\nu_{max}$ in Abhängigkeit von der Erregerfrequenz (ausgedrückt in Wellenzahlen cm^{-1}) für die verschiedenen Flüssigkeiten aufgeführt. Bei allen Substanzen ist deutlich ein Anstieg von $\Delta\nu_{max}$ mit abnehmender Wellenzahl zu erkennen. Eine Be-

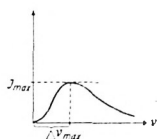


Fig. 33. Zur Bezeichnung von $\Delta\nu_{max}$ und J_{max} .

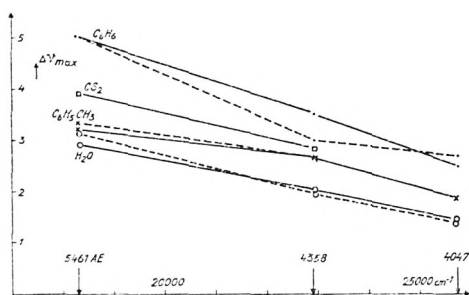


Fig. 34. $\Delta\nu_{max}$ in Abhängigkeit von der Erregerfrequenz. Stokessche Verbreiterung; durchgezogen; Anti-Stokessche Verbreiterung gestrichelt

trachtung im Anschluß an die Arbeit von Moser (16) zeigt jedoch, daß diese Frequenzabhängigkeit von $\Delta\nu_{max}$ durch die Überlagerung der Verbreiterung mit dem apparativen Beugungsprofil vorgetäuscht wird. Die Überlegungen, die dies zeigen, sind ganz analog denen, die den Einfluß der Diffusion in der photographischen Schicht auf die Lage von Bandenköpfen haben. Es stellt sich heraus, daß der um die Beugung entzerrte Wert von $\Delta\nu_{max}$ etwa zwischen den Werten bei 4358 und 5461 AE liegt. Dieser wahre Wert ist in Tabelle 7 Spalte 8 eingetragen. Daneben steht in der Spalte 9 der aus der Placzek-Tellerschen Theorie errechnete Wert für die Lage des Maximums der Summe der P- und R- bzw. O- und S-Zweige. Die gemessenen Werte sind gegenüber den theoretischen um den Faktor 4 bis 5 kleiner.

b) Größe der Verbreiterung.

In den Spalten 10 bis 15 sind die Intensitäten des Maximums der Verbreiterung in relativen Einheiten eingetragen. Die Intensitäten im Stokesschen und Anti-Stokesschen Gebiet sind im großen und ganzen gleich, im Einklang mit der Theorie für den klassischen Grenzfall. Sie zeigen auch keine spezifische Abhängigkeit von der Wellenlänge der Erregerlinie, wie Fig. 35

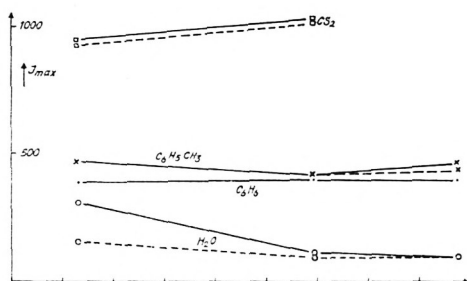


Fig. 35. $J_{\max}$ in Abhängigkeit von der Erregerfrequenz.
Die Abzisse ist die gleiche wie in Fig. 34

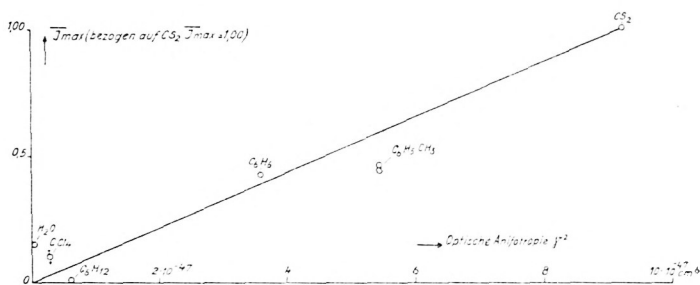


Fig. 36. Maximum der Verbreiterung in Abhängigkeit von der optischen Anisotropie des Dampfes

deutlich demonstriert. Es ist daher sinnvoll, über alle 6 Intensitäten zu mitteln. Dieser Mittelwert ist in Spalte 16 eingetragen (auf den Wert von Schwefelkohlenstoff als Einheit bezogen) und in Fig. 36. in Abhängigkeit der für den entsprechenden Dampf geltenden optischen Anisotropie γ^2 (Tabelle 8) aufgezeichnet. Es besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Maximum der Verbreiterung und der optischen Anisotropie. Die Verbreiterung

von Wasser ist etwas zu hoch. Hier ist aber die Berechnung der optischen Anisotropie sehr fraglich. Eine Verbreiterung von Cyclohexan sollte eigentlich bei der vorliegenden optischen Anisotropie schon feststellbar sein. Im Zusammenhang mit der weiter unten berichteten schwankungstheoretischen Auswertung der Meßergebnisse, bei der Cyclohexan auch aus dem übrigen Zusammenhang herausfällt, läßt sich folgern, daß die Messung bei dieser Substanz nicht voll zu werten ist. Vermutlich war die Probe-Flüssigkeit nicht ganz rein, was nach Fig. 11 zur Folge hat, daß eine eventuell vorhandene Verbreiterung weniger zur Geltung kommt.

III. Zur Theorie der optischen Eigenschaften von Flüssigkeiten

1. Optische Anisotropie von Flüssigkeiten.

In Fig. 36 ist als Abszisse die optische Anisotropie, die sich aus Messungen am dampfförmigen Zustand der entsprechenden Substanzen ergibt, aufgetragen. Nun wurde aber am flüssigen Zustand gemessen. Ramanathan (34) hat eine Beziehung zwischen der optischen Anisotropie des Einzelmoleküls und dem Depolarisationsgrad der Flüssigkeit angegeben

$$\gamma_{fl.}^2 = \frac{9}{2} \alpha^2 R T \beta \frac{\rho}{M} \frac{10 \Delta_u}{6-7 \Delta_u}. \quad (15)$$

Hierin ist β die isotherme Kompressibilität, ρ die Dichte, M das Molekulargewicht und Δ_u der Depolarisationsgrad der Flüssigkeit für unpolarisiertes Einfallslight. Gl. (15) ist unter folgenden Voraussetzungen abgeleitet: Das Molekül hat auch bei großen Dichten noch die Anisotropie des freien Moleküls. Die Moleküle können unabhängig voneinander rotieren. Für das am Ort des Einzelmoleküls angreifende Feld könne $\mathfrak{E} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)$ angesetzt werden. Sicherlich sind diese Voraussetzungen nicht alle in befriedigender Weise erfüllt. Setzt man sich jedoch zunächst darüber hinweg, so erhält man aus Gl. (15) die in der Tabelle 8, Spalte 9 angeführten Werte. Auch aus dem an der Flüssigkeit gemessenen Kerr-Effekt kann man einen Wert für die optische

Anisotropie der Flüssigkeit abschätzen, der nach Daten von Stuart (18) berechnet und in Spalte 10 eingetragen wurde. In Fig. 37 ist das Maximum der Verbreiterung in Abhängigkeit

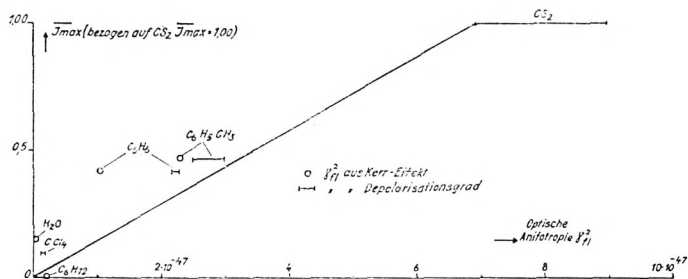


Fig. 37. Maximum der Verbreiterung in Abhängigkeit von der optischen Anisotropie der Flüssigkeit.

von der optischen Anisotropie der Flüssigkeit aufgezeichnet. Der proportionale Zusammenhang zwischen der Größe der Verbreiterung und der optischen Anisotropie ist aus Fig. 36, wo die optische Anisotropie des Dampfes als Abszisse aufgetragen ist, wesentlich besser erfüllt. Nun ist aber die sowohl aus dem Depolarisationsgrad als auch aus dem Kerr-Effekt berechnete optische Anisotropie der Flüssigkeit eine recht unsichere und fragliche Größe; denn gerade in einer Flüssigkeit werden die Voraussetzungen, die zu ihrer Berechnung notwendig sind, nämlich die vollkommen freie Rotation und die Isotropie der Lorentz-Kraft nicht mehr erfüllt sein. Mueller (35) hat in einer ausführlichen Arbeit über die optischen Eigenschaften von Flüssigkeiten gerade diese Rotationsbehinderung und die Anisotropie der Lorentz-Kraft mit zu berücksichtigen versucht.

2. Theorie der optischen Eigenschaften von unpolaren Flüssigkeiten von H. Mueller.

Ein Vergleich der Werte für die optische Anisotropie des Einzelmoleküls, wie sie sich aus Messungen am Dampfe (Tabelle 7, Spalte 6) und aus Messungen an der Flüssigkeit (Tabelle 7, Spalte 9 und 10) ergeben, zeigt, daß es so aussieht, als ob die optische Anisotropie des Einzelmoleküls einer Flüssigkeit kleiner

wäre, als die des Einzelmoleküls des betreffenden Dampfes. Dies bildet den Ausgangspunkt der Überlegungen Muellers. Er sagt, da für die meisten Substanzen das Absorptionsspektrum für die gasförmige, flüssige und auch feste Phase im wesentlichen die gleiche ist, könne die Änderung der optischen Anisotropie nicht von einer Änderung der Molekülstruktur herrühren, sondern müsse mit der Tatsache verknüpft sein, daß die Moleküle in Flüssigkeiten nicht unbehindert rotieren können. Diese Rotationsbehinderung ist die Folge einer Nahordnung, von der schon früher bei der Diskussion der Meßergebnisse bei Benzol die Rede war. Nach Debye (36) kann man annehmen, daß die Achse jedes Moleküls in jedem Augenblick eine bestimmte Vorzugsrichtung hat. Man benötigt ein bestimmtes Potential $V(\Theta)$, um die Achse um einen bestimmten Winkel Θ aus der Vorzugsrichtung abzu lenken. Für nichtpolare, symmetrische Moleküle muß das Potential V symmetrisch bezüglich zweier Minima bei $\Theta = 0$ und $\Theta = \pi$ sein. Das einfachste Beispiel eines solchen symmetrischen Behinderungspotentials ist

$$V = V_0 (1 - \cos^2 \Theta). \quad (16)$$

Mueller zeigte, daß die Einführung eines Rotationsbehinderungspotentials allein noch zu keinen Abweichungen von der Lorentz-Lorenz-Gleichung führt. Auch die Ausdrücke für die Kerr-Konstante und den Depolarisationsgrad werden nicht geändert. Nun zeigt aber gerade das Experiment, daß bei der Flüssigkeit Abweichungen von den für Gase gültigen Beziehungen auftreten. Die Rotationsbehinderung allein reicht also nicht aus, um die optischen Eigenschaften der meisten Flüssigkeiten zu berechnen. Man muß zusätzlich noch eine Anisotropie der Lorentz-Kraft einführen, was wegen der Nahordnung in der Flüssigkeit, die in gewisser Hinsicht analog zu der Ordnung eines Kristalls ist, notwendig wird. Aus der Beugung von Röntgen-Strahlen an Flüssigkeiten weiß man, daß für stab- oder scheibenförmige Moleküle (z. B. CS_2 bzw. C_6H_6) die Vorzugslagen der nächsten Nachbarmoleküle in einem Gitter mit Achsensymmetrie angeordnet sind. (Hermann (37) und Fischer (38)). Die Lage und Orientierung irgendeines weit abliegenden Moleküls ist beliebig (zum Unterschied vom Kristall). Mueller teilt nun die Umgebung

eines Moleküls in 3 Bereiche ein (Fig. 38): 1. Der sog. cybotactische Bereich. Er hat eine ausgesprochene Gitterstruktur. In ihm haben alle Moleküle die gleiche Vorzugsrichtung. Die Dimensionen dieser Zone müssen kleiner als die Lichtwellenlänge sein. Er nimmt an, daß sie wenigstens 20 bis 30 Moleküle einschließt

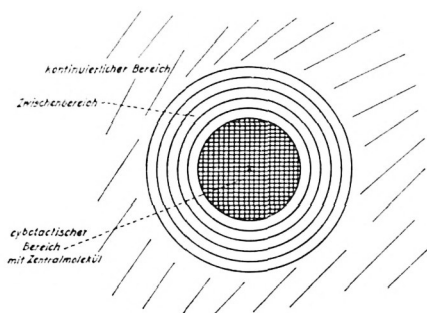


Fig. 38. Umgebung eines Flüssigkeitsmoleküls nach Müller (35)

und daß sie die Gestalt eines Rotationsellipsoides hat, dessen Exzentrizität kleiner ist als die Exzentrizität des Ellipsoides, das die Gestalt des Moleküls repräsentiert. In den meisten Fällen genügt es sogar, die Gestalt einer Kugel anzunehmen. Der Name für diesen Bereich ist von Stewart (39) übernommen, der jedoch der Meinung war, daß diese cybotactischen Gruppen viel größer seien, nämlich 100 bis 1000 Moleküle umfassen. 2. Der kontinuierliche Bereich. Dieser schließt alle weit abliegenden Moleküle ein, deren Lagen und Orientierungen unabhängig von dem betrachteten Molekül in der Mitte des cybotactischen Bereichs sind. Die Wirkung dieser entfernten Moleküle entspricht der einer kontinuierlichen Verteilung der Materie. Dieser kontinuierliche Bereich, der sich ins Unendliche erstreckt, beginnt bei einer gewissen Grenze, die die gleiche Form hat wie die Begrenzung des cybotactischen Bereichs. 3. Der Zwischenbereich zwischen dem cybotactischen und dem kontinuierlichen Bereich. Hier sind die Moleküle nur leicht durch die zwischenmolekularen Kräfte, die durch das Zentralmolekül ausgeübt werden, beeinflusst. Dieser Bereich kann in eine Reihe von konzentrischen Kugelschalen eingeteilt werden. Jedes Molekül im Inneren einer Schale wird in der gleichen Weise durch das Zentralmolekül beeinflusst.

Entsprechend der Einteilung in die verschiedenen Bereiche setzt sich das innere Feld $\mathfrak{F}$ in einer Flüssigkeit aus mehreren Termen zusammen. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ erhält die Flüssigkeit eine mittlere Polarisation $\mathfrak{P}$ in der Richtung von $\mathfrak{E}$. Innerhalb einer cybotactischen Gruppe ist jedoch die Polarisation nicht in der Richtung des Feldes. Deswegen führt Mueller den Begriff der „lokalen“ Polarisation $\mathfrak{P}^*$ ein. $\mathfrak{P}^*$ ändert sich kontinuierlich durch die Flüssigkeit hindurch und hängt von der lokalen Vorzugsrichtung ab. Dementsprechend ergibt sich z. B. für die x -Komponente des inneren Feldes

$$\mathfrak{F}_x = \mathfrak{E}_x + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x + 4\pi \left(L_x - \frac{1}{3} \right) \mathfrak{P}_x^*. \quad (17)$$

$\frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x$ ist das Feld der weit abliegenden Moleküle, die wie ein Kontinuum wirken. Es gilt also hier der übliche Ausdruck für die Lorentz-Kraft. $4\pi \left(L_x - \frac{1}{3} \right) \mathfrak{P}_x^*$ ist das Feld der Dipole in der cybotactischen Gruppe. Dieser Beitrag ist anisotrop, da die Zahlenfaktoren L_x , L_y , L_z im allgemeinen voneinander verschieden sind. Für sie folgt aus der Poissonschen Gleichung

$$L_x + L_y + L_z = 1. \quad (18)$$

Die Dipole im Zwischenbereich geben kein Feld, da das Feld einer einheitlich polarisierten Kugelschale im Mittelpunkt verschwindet. Um dies zu zeigen, muß Mueller jedoch Ergebnisse aus der Gittertheorie von idealen Kristallen auch für die Flüssigkeit übernehmen. Er glaubt dazu berechtigt zu sein, insofern als die Struktur einer Flüssigkeit eine engere Beziehung zu der eines Kristalls als zu der eines Gases hat, und approximiert die Flüssigkeit durch ein „diffuses“ Gitter, in dem die Moleküle um ihre Gleichgewichtslagen oszillieren. Mit Hilfe des inneren Feldes Gl. (17) rechnete Mueller die Molrefraktion, den Depolarisationsgrad und den Kerr-Effekt an Flüssigkeit aus. Aus dem Vergleich seiner theoretischen Ausdrücke mit den gemessenen Daten an Benzol kommt er zu dem Ergebnis, daß der Wert der Molrefraktion des flüssigen Benzols, ihre Dispersion, Temperatur- und Druckabhängigkeit, die Intensität und Depolarisation des Streulichtes und ihre Frequenzabhängigkeit und schließlich die Kerr-Konstante und ihre Temperatur- und Frequenzabhängigkeit alle

im wesentlichen zur gleichen Anisotropie der Lorentz-Kraft und zur gleichen Höhe des Rotationsbehinderungspotentials führen, wenn sie nach seiner Theorie interpretiert werden. Die Zahlenwerte, die Mueller für Benzol erhält, sind in der Tabelle 9 zusammengestellt. Caldirola (40) hat die Auswertung der Muellerschen Formeln für flüssigen Schwefelkohlenstoff durchgeführt. Auch diese Werte sind in Tabelle 9 eingetragen. Daneben stehen zum Vergleich die Werte, die man für ein Gas bei vollkommen freier Rotation der Moleküle zu erwarten hat. Man sieht, daß das

	C_6H_6	CS_2	Gas
Rotationsbehinderungspotential V_0	$8.8 \text{ } kT$	$(2-3) \text{ } kT$	0
Lorentz-Faktoren $L_x = L_y$	0.01	0.40-0.36	$\frac{1}{3}$
L_z	0.98	0.19-0.28	$\frac{1}{3}$

Tabelle 9. Rotationsbehinderungspotential und Lorentz-Faktoren für Benzol nach Mueller (35) und für Schwefelkohlenstoff nach Caldirola (40)

Behinderungspotential ganz beachtlich hoch ist. Außerdem scheint CS_2 im flüssigen Zustand etwas „gasähnlicher“ zu sein als Benzol. Peterlin und Stuart (33) üben Kritik an der Muellerschen Theorie. Mueller faßte die Ordnung in der Flüssigkeit als verwackelte Kristallordnung auf und übernahm, wie oben erwähnt, Ergebnisse aus der Gittertheorie von Kristallen. Peterlin und Stuart scheint dies ein zu weitgehend spezielles Vorgehen zu sein. Sie führen ohne weitere Annahmen die Anisotropie der Lorentz-Kraft und das Behinderungspotential ein. Sie können beide Größen nicht durch den Vergleich zwischen ihrem theoretischen Ausdruck und den gemessenen Werten z. B. der Molrefraktion allein bestimmen, sondern benötigen jeweils den Vergleich zwischen Theorie und Experiment von zwei Größen. V_0 und L_x , L_y , L_z können sie erhalten a) aus der Molrefraktion und der elektrischen Doppelbrechung oder b) aus der Molrefraktion und der magnetischen Doppelbrechung. Ihre Ergebnisse für Benzol und Schwefelkohlenstoff sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt. Die aus den beiden Methoden a) und b) für Benzol bestimmten Werte von V_0 und den Lorentz-Faktoren stimmen

nicht ganz überein, liegen jedoch in der gleichen Größenordnung. Sie sind auch nicht sehr verschieden von den Muellerschen Werten (Tabelle 9). Eine konsequente molekulare Theorie der Flüssigkeiten müßte außer der Rotationsbehinderung und der Anisotropie auch noch andere Umstände zu berücksichtigen haben, die bisher nicht erfaßt wurden. Sicherlich wird die wahre Assozia-

	C_6H_6	CS_2
Rotationsbehinderungspotential V_0		
a) aus Molrefraktion und elektr. Doppelbrechung	$10.7 \text{ } kT$	$5.5 \text{ } kT$
b) aus Molrefraktion und magnet. Doppelbrechung	$6.5 \text{ } kT$	—
Lorentz-Faktoren		
a) aus Molrefraktion und elektr. Doppelbrechung		
$L_x = L_y$	0.21	0.37
L_z	0.59	0.25
b) aus Molrefraktion und magnet. Doppelbrechung		
$L_x = L_y$	0.19	—
L_z	0.63	—

Tabelle 10. Rotationsbehinderungspotential und Lorentz-Faktoren für Benzol und Schwefelkohlenstoff nach Peterlin und Stuart (33)

tion, die durch Bindung an einen oder mehrere bevorzugte Nachbarn charakterisiert ist und die Einführung von Doppel- oder Mehrfachmolekülen in die theoretische Behandlung verlangt, eine wesentliche Rolle spielen. Ferner wird nach Peterlin und Stuart außerdem noch eine Deformation der Elektronenhülle des Moleküls bei dichter Packung auftreten, also die Polarisierbarkeiten des Moleküls im Gas und in der Flüssigkeit nicht genau dieselben sein, und die Nahordnung wird zeitlichen Schwankungen unterliegen. An der Größenordnung des Behinderungspotentials und der Anisotropie dürfte sich jedoch wohl nicht mehr viel ändern.

3. Das Molekül unter der Wirkung eines Rotationsbehinderungspotentials.

In Abschnitt II 3a wurde festgestellt, daß der Abstand des Maximums der gemessenen Verbreiterung vom Schwerpunkt

der unverschobenen Linie um einen Faktor 4 bis 5 kleiner ist, als sich nach der Placzek-Tellerschen Theorie für den Abstand des Maximums der Summe aus den frequenzverschobenen P- und R- bzw. O- und S-Zweigen errechnet. Da, wie schon erwähnt, die Theorie für Gase bestätigt wurde, kann die Abweichung nur an anderen Verhältnissen in der Flüssigkeit liegen. Dazu schreibt Placzek (28): „Hier aber treffen die Voraussetzungen der für freie Moleküle entwickelten Theorie nicht mehr zu, vielmehr dürfte hier, abgesehen von anderen Ursachen einer Verbreiterung, die Behinderung der freien Rotation auch eine Veränderung der Intensitätsverteilung zur Folge haben. Hier hat zunächst wohl noch das Experiment das Wort.“

Zunächst lag die Vermutung nahe, daß man die Verbreiterung an der Flüssigkeit etwa durch ein vergrößertes Trägheitsmoment A' beschreiben könne. Denn nach Gl. (4) ist $\nu_R \sim x\sqrt{B} \sim x/\sqrt{A}$. Für ein vorgegebenes x wird also ν_R kleiner, wenn A größer wird. Statt $A = 145 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$ kann man mit dem sehr stark vergrößerten Trägheitsmoment $A' = 3350 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$ das theoretische Maximum mit dem gemessenen zur Deckung bringen (Fig. 39). Es liegen dann jedoch die theoretisch zu erwartenden

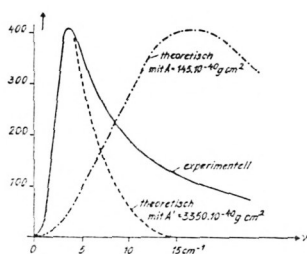


Fig. 39. Versuch der Deutung der experimentellen Verbreiterung durch Annahme eines vergrößerten Trägheitsmomentes in der Flüssigkeit

Flanken viel tiefer als die gemessenen. Auch eine Faltung mit dem Beugungsprofil und der Wellenlängenverteilung der Hg-Linie ändert hieran nicht viel. Das Verhalten der Flüssigkeit kann also nicht einfach durch eine Vergrößerung des Trägheitsmoments beschrieben werden. Eine besondere Rolle muß das im vorigen Abschnitt erwähnte Rotationsbehinderungspotential V_0 spielen.

Caldirola (40) hat im Anschluß an frühere Arbeiten von Wilson (41), Pauling (42) und Stern (43) das Verhalten eines Moleküls unter der Wirkung eines Rotationsbehinderungspotentials mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 A}{h^2} (E - V_0 \sin^2 \Theta) \Psi = 0 \quad (19)$$

studiert. Für den Grenzfall $V_0 = 0$ ergaben sich die Energieeigenwerte des freien Rotators

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 A} J(J+1). \quad (20)$$

Für große Werte von V_0 gab Wilson folgenden asymptotischen Ausdruck der Eigenwerte an

$$E = h\nu_0 (1 + r + J) \left(1 + \frac{\varepsilon}{2(1 + r + J)} \right), \quad (21)$$

worin

$$\nu_0 = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{V_0}{2A}} \quad (22)$$

und $\varepsilon \rightarrow 0$ geht, wenn V_0 immer mehr wächst. Außerdem ist $r = 0, 2, 4$. Näherungsweise kann man deshalb für großes V_0 feststellen, daß die Eigenwerte die eines schwachen harmonischen Oszillators sind. Ein Kriterium zur Beurteilung, ob für einen vorliegenden Wert von V_0 in der Struktur der Niveaus die Rotation überwiegt oder die Oszillation, hat Pauling angegeben. Danach herrscht die Schwingung vor, wenn

$$1 + r + J < \frac{2\pi}{h} \sqrt{AV_0/2}, \quad (23a)$$

und es überwiegt die Rotation, wenn

$$1 + r + J > \frac{2\pi}{h} \sqrt{AV_0/2}. \quad (23b)$$

Für den Fall von Schwefelkohlenstoff mit $V_0 \approx 10^{-13}$ erg berechnete Caldirola, daß die Oszillation vorherrscht in allen Niveaus unter dem 35. Niveau. Die Wahrscheinlichkeit, daß dieses Niveau bei 20° C angeregt ist, erhält er zu etwa 0.09. Sie ist also ziemlich klein. Er schließt daraus, daß die Moleküle von flüssigem CS₂ Schwingungen vollführen, die quasiharmonisch sind

und die nach Gl. (22) die Wellenzahlen 13 bis 16 cm^{-1} hätten. Das Molekül habe jedoch immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit um sich selbst zu rotieren. Um genauer sagen zu können, wie groß die Änderung der Energieeigenwerte bei einer Änderung von V_0 ist, berechnete er numerisch die ersten Niveaus von CS_2 für die folgenden Werte des Potentials

$$V_0 = 0; \quad V_0 = 9.4 \cdot 10^{-17} \text{ erg}; \quad V_0 = 37.5 \cdot 10^{-17} \text{ erg}.$$

Seine Ergebnisse sind in der Fig. 40 aufgezeichnet. Man sieht, daß schon für $V_0 = 37.5 \cdot 10^{-17} \text{ erg}$, also für ein rund 250mal kleineres Potential, als es bei CS_2 tatsächlich vorliegt, die Eigen-

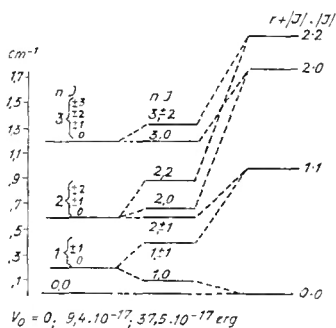


Fig. 40. Veränderung der Energieniveaus von CS_2 unter der Wirkung eines Rotationsbehinderungspotentials nach Caldirola (40), n = Hauptquantenzahl, J = Rotationsquantenzahl, $r = 0, 2, 4, \dots$

werte gegenüber dem des freien Rotators ganz erheblich verändert sind. Damit wird die Anwendung der Theorie von Placzek und Teller, die mit den Eigenwerten des freien Rotators rechnen, auf die Flüssigkeit sehr problematisch. Eine exakte Theorie für Flüssigkeiten müßte davon ausgehen, daß durch die zahlreichen Zusammenstöße die niederen Rotationsniveaus weitgehend gestört sind, so daß nach Raman und Bhagavantam (44) eine Änderung der statistischen Verteilung in der Weise erfolgen muß, daß die höheren, weniger gestörten Rotationsniveaus gegenüber den niederen mehr Intensität zu einer bestimmten Rotationslinie beitragen. (Siehe auch Weiler (4)).

In einer weiteren Arbeit, in der er den Einfluß der intermolekularen Kräfte auf das Raman-Spektrum von Flüssigkeiten studiert, schreibt Caldirola (45), daß ein Behinderungspotential die Rotationsstruktur der Rayleigh-Linie in eine „Zwischenstruktur“ zwischen Rotation und Schwingung ändere, die sich oftmals hauptsächlich der einer reinen Schwingung annähere. Die Vorsicht Gerlachs (2), als die Ursache der Linienverbreiterung nicht einfach die Rotationsfrequenzen anzusehen, erscheint hier neu gerechtfertigt. Über die Art dieser „Zwischenstruktur“ wird leider nichts Näheres angegeben. Auch ein Briefwechsel mit Herrn Prof. Caldirola (Mailand) brachte keine weitere Klärung. Man kann sich auch überlegen, daß eine Modifikation der Placzek-Tellerschen Theorie für Flüssigkeiten auf größte Schwierigkeiten stößt, da wegen der eigenartigen „Zwischenstruktur“ der Energieeigenwerte die statistischen Gewichte sehr schwierig abzuschätzen sein werden. Ganz grob kann man vielleicht folgendes sagen: Nach Placzek und Teller ist die Intensität der Rotationslinien z. B. des S-Zweiges proportional zu

$$F_s \sim \sum_K e^{-E/hT} \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+2)^2 - K^2]}{(J+1)(J+2)(2J+3)}. \quad (24)$$

E ist die Gesamtenergie des Moleküls. Die Verff. setzten $E = E_{rot} + E_{osz}$ und für die Rayleigh-Linie und die totalsymmetrischen Raman-Linien gilt $E = E_{rot}$. Die Rotationsenergie ist

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[\frac{J(J+1)}{A} + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right) K^2 \right]. \quad (25)$$

Die Rotationsbehinderung hat zur Folge, daß zur Gesamtenergie E noch eine gewisse potentielle Energie hinzukommt, die man in erster Näherung vielleicht in der Größenordnung von E_{rot} annehmen kann, so daß in Gl. (24) die e -Funktion $e^{-2E_{rot}/kT}$ eingeht. Dies hat zur Folge, daß das Argument aller in der Gl. (6) auftretenden e -Funktionen mit dem Faktor 2 zu multiplizieren ist. Für CS_2 mit $\beta \rightarrow \infty$ läßt sich die Wirkung dieses Faktors am schnellsten abschätzen, da hierfür in Gl. (6a) $\Phi \rightarrow 1$ geht und der Term mit $e^{-x^2\beta/12}$ verschwindet. Die in Fig. 28 dargestellte Verteilung des O-Zweiges muß nun nochmals mit $e^{-x^2/16}$ multipliziert

werden. Das Maximum der Verbreiterung wird dadurch von 13.8 cm^{-1} nach etwa 7 cm^{-1} verschoben. Gemessen wurde das Maximum bei etwa 3.3 cm^{-1} . Eine bessere Übereinstimmung ist bei dieser äußerst groben Abschätzung der Wirkung eines Rotationsbehinderungspotentials nicht zu erwarten.

Eine ähnliche Frequenzverschiebung ist in der Mikrowellenspektroskopie beobachtet worden (vgl. Maier (46)). Bleaney und Loubser (47) beobachteten am Inversionsspektrum von NH_3 , daß die Resonanzfrequenz der gesamten Inversionsbande sich bei Drucken oberhalb 100 mm Hg nach kleineren Frequenzen verschiebt und bei 1 at praktisch auf Null gesunken ist. Smith (48) hat diese Beobachtungen durch Messungen der NH_3 -Absorption bei 4.43 cm und 3.20 cm bei Drucken von 0.7 bis 7 at bestätigt. Margenau (49) hat gezeigt, daß die Verschiebung der Resonanzfrequenzen nach kleineren Werten auf der Grundlage der statistischen Theorie als alleinige Folge der elektrostatischen Dipolwechselwirkung gedeutet werden kann, die bei dichter Packung größer ist als bei niedrigen Drucken. Anderson (50) hat die Stoßunterbrechungstheorien und die statistischen Theorien der Druckverbreiterung vereint und hat Ausdrücke für die Verschiebung der Resonanzfrequenz durch die zwischenmolekularen Kraftfelder abgeleitet.

Die in den Fig. 16 bis 21 aufgezeichneten Verbreiterungskurven, die die Differenz zwischen dem an der Flüssigkeit und dem an der Mastix-Emulsion gestreuten Profil sind, stellt nicht das Rotationsspektrum in der betreffenden Flüssigkeit dar. Die Normierung hat zur Folge, daß der Anteil und die Gestalt des Q-Zweiges mit dieser Methode nicht ermittelt werden kann. So sind die Verbreiterungen im wesentlichen die frequenzverschobenen Zweige R, P, O und S. Um das wahre Rotationsspektrum zu erhalten, müßte man, abgesehen von der Entzerrung der Verbreiterung durch das apparative Beugungsprofil und die Wellenlängenverteilung der Hg-Linie (was explizit nicht möglich ist, da das Rotationsprofil nicht durch Voigt-Funktionen darstellbar ist), den Q-Zweig noch hinzuaddieren. Nun kennt man zwar den Anteil des Q-Zweiges an der Gesamtanisotropiestreuung für Gase. Nimmt man diesen Wert auch noch für Flüssigkeiten als richtig an, so kann man die Größe des Q-Zweiges relativ zu der

übrigen Verbreiterung angeben. Bei Benzol ist die Intensität des Q-Zweiges etwa $\frac{1}{3}$ der R-, O-, P- und S-Zweige zusammen. Es ist aber nicht möglich, diesen Q-Zweig richtig einzuzeichnen, da er infolge seiner Inkohärenz eine gewisse endliche, aber aus diesen Versuchen nicht angebbare Breite besitzt. Das wahre Rotationsspektrum in der Flüssigkeit wird also besonders in der unmittelbaren Nähe der Erregerlinie ganz anders aussehen. Giulotto (51) kann aus der Messung der magnetischen Kernrelaxationszeiten auf das Rotationsspektrum von Flüssigkeiten schließen und erhält eine Verteilung, wie sie Fig. 41 darstellt. Z. B. sind bei Wasser die Ver-

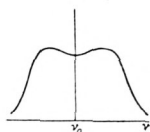


Fig. 41. Rotationsspektrum nach Giulotto (51)

hältnisse folgendermaßen: Eines der zwei Protonen erzeugt in dem Punkt, in dem das andere Proton liegt, ein lokales magnetisches Feld, das man sich in zwei Komponenten aufgespalten vorstellen kann. Die eine Komponente liegt in der Richtung des bei der Kerninduktionsmethode notwendigen konstanten Feldes, die andere in der Ebene senkrecht dazu. Diese zweite Komponente wird beeinflusst von der Molekülrotation und ist deshalb zeitabhängig. Sie beeinflusst den Relaxationsmechanismus.

Es besteht die Vermutung, daß man vielleicht aus dem Vergleich der noch nicht veröffentlichten Messungen von Giulotto mit den hier mitgeteilten Messungen der Verbreiterung der Rayleigh-Linien später einige interessante Folgerungen ziehen kann.

4. Die Schwankungstheorie der Streustrahlung.

Die Schwankungstheorie verzichtet auf die Berechnung der Streustrahlung aus den optischen Konstanten des Einzelmoleküls und betrachtet die von den einzelnen Raumelementen des betreffenden Mediums ausgehenden Wellenzüge, die sich aus den von den einzelnen schwingenden Ladungsträgern ausgestrahlten Wellen zusammensetzen. Nach Smoluchowski (52) und

Einstein (53) ist die vom Volumen V pro Sekunde ausgestrahlte Intensität

$$J = \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4} kT\beta \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 V J_0. \quad (26)$$

Hierin ist λ_0 die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, β die isotherme Kompressibilität, ρ die Dichte, ε die Dielektrizitätskonstante des streuenden Mediums und J_0 die pro Sekunde und pro cm^2 einfallende Intensität. Die Intensität J ist die nicht spektral zerlegte Intensität, umfaßt also die Rayleigh-Linie einschließlich Verbreiterung und alle Raman-Linien. Der Beitrag der letzteren wird aber gewöhnlich nur sehr gering sein. Zur Auswertung von Gl. (26) benötigt man einen Zusammenhang zwischen ε und ρ . Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung der induzierten Dipole wird das induzierte elektrische Moment $\mathfrak{M} = \alpha \left(\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \right)$. Aus diesem Ansatz folgt die Clausius-Mosottische Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha. \quad (27)$$

Aus ihr folgt

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = (\varepsilon - 1) \frac{\varepsilon + 2}{3\rho}. \quad (28)$$

Gl. (28) in Gl. (26) eingesetzt ergibt die Streuintensität, wenn man annimmt, daß das innere Feld $\mathfrak{E}$ die Schwankungen von ρ und ε voll mitmacht. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Elementargebiete, die man bei der schwankungstheoretischen Betrachtung klein gegen die Wellenlänge des erregenden Lichtes annehmen muß, nur noch wenige Moleküle, vielleicht nur einige 10 oder 100 enthalten. Der andere Grenzfall ist die völlige Vernachlässigung: Das innere Feld macht die Schwankungen von ε und ρ nicht mit. Dann gilt an Stelle von Gl. (27) die Beziehung

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N_L \frac{\rho}{M} \alpha. \quad (29)$$

Hieraus folgt

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = (\varepsilon - 1) \frac{1}{\rho}. \quad (30)$$

Man kann also sagen, daß in Gl. (28) der Faktor $\frac{\varepsilon + 2}{3}$ unsicher ist. Nach Stuart (54) liegt er jedoch zwischen 1 und $\frac{\varepsilon + 2}{3}$.

Bisher wurde angenommen, daß die Elementarzelle bezüglich α und damit auch bezüglich ϵ völlig isotrop ist. Dies ist jedoch meistens nicht der Fall, was sich darin äußert, daß ein von Null verschiedener Depolarisationsgrad existiert (s. Gl. (13)). Cabannes (55) zeigte, daß die Berücksichtigung der Schwankung der Anisotropie von α bzw. ϵ die Intensität des Streulichtes um den Faktor $\frac{6(1+\Delta_u)}{6-7\Delta_u}$ („Cabannes-Faktor“) vergrößert. In Fig. 42

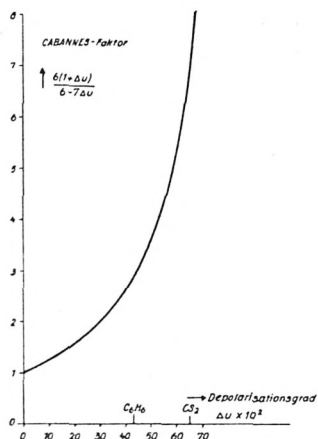


Fig. 42. Cabannes-Faktor

ist diese Größe in Abhängigkeit von Δ_u aufgetragen. Man erkennt, daß bei Flüssigkeiten mit einem großen Depolarisationsgrad die Streuintensität durch die Berücksichtigung der Schwankung der Anisotropie um ein Mehrfaches des ursprünglichen Betrages vergrößert werden kann. Eine Unsicherheit in der experimentellen Bestimmung der Größe Δ_u (vgl. Tabelle 8 Spalte 8) wird sich gleich sehr stark im Cabannes-Faktor äußern. Dies bringt in die schwankungstheoretische Streuformel außer dem Faktor $\frac{\epsilon+2}{3}$ noch eine weitere beträchtliche Unsicherheit.

Die Streuintensität wird, da im optischen Bereich $\epsilon = n^2$ gesetzt werden kann

$$J = \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4} kTVJ_0 \left[\beta (n^2 - 1)^2 \frac{6(1+\Delta_u)}{6-7\Delta_u} \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \right] \quad (31)$$

oder

$$J = \frac{8\pi^3}{3\lambda_0^4} kTVJ_0 \left[\beta (n^2 - 1)^2 \frac{6(1+\Delta_u)}{6-7\Delta_u} \right].$$

Diese Formel soll an Hand der Meßergebnisse geprüft werden. Der außerhalb der eckigen Klammer stehende Faktor bleibt beim Vergleich von zwei Flüssigkeiten gleicher Temperatur und gleichen Volumens konstant. Zur Berechnung des Klammersausdruckes mußten die Brechungsindizes der verschiedenen Flüssigkeiten bei der Meßtemperatur von etwa 40° C und für die verschiedenen Wellenlängen 4047, 4358 und 5461 Å bestimmt werden. Dies erfolgte mit Hilfe des Pulfrich-Refraktometers. Das Ergebnis der Rechnung zeigt die Tabelle 11. Die untere Grenze der theoretischen Werte errechnen sich unter Weglassen des Faktors $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ und mit der unteren Grenze des möglichen Depolarisationsintervalles. Nur bei Cyclohexan ist die untere Grenze gegeben bei Berücksichtigung des Faktors $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$. Alle Werte sind so normiert, daß sich für Tetrachlorkohlenstoff die Intensität 1.00 ergibt. Diesen theoretischen Werten wurden die experimentellen Werte gegenübergestellt. Dazu wurden die im Maximum auf 3000 normierten Profile (Fig. 16 bis 21) der Rayleigh-Linien mit einem Planimeter integriert. Zur Prüfung der Gl. (31) ist zuerst die Normierung wieder rückgängig zu machen. Dann muß auf die gleiche Galvanometerempfindlichkeit bezogen werden. Bei CS₂ und C₆H₁₂ wurde mit den Filtern in der Raman-Lampe gearbeitet. Deshalb gehen auch diese Filterdurchlässigkeiten noch in die Rechnung ein. Nach all diesen Umrechnungen ergeben sich die Flächen der Profile, wenn man jeweils die Fläche des Profils der an CCl₄ gestreuten Linie gleich 1.00 setzt, wie sie in der Tabelle 11 unter J_{gemessen} angegeben sind. Bei den gemessenen Werten ist außerdem noch berücksichtigt, daß infolge der Abbildung das Volumen, aus dem das Streulicht in den Spektralapparat gelangt, vom Brechungsindex der Flüssigkeit abhängt. Bei Flüssigkeiten mit großem Brechungsindex ist das wirksame Volumen etwas größer als bei Flüssigkeiten mit kleinem Brechungsindex (56). Das wirksame Volumen ist also proportional zu n . Daher müssen alle gemessenen Intensitäten, um auf gleiches Volumen zu beziehen, mit dem Faktor n_{CCl_4}/n multipliziert werden. Aus dem Vergleich der gemessenen mit den theoretisch zu erwartenden Intensitätsverhältnissen ergibt sich folgendes: a) Bei Benzol, Schwefelkohlenstoff und Toluol

Flüssigkeit	λ ÅE	n^1	$J_{theoretisch}$	$J_{gemessen}$
C_6H_6	4047	1.5181	2.90–3.23	1.83
	4358	1.5096	2.84–3.13	1.65
	5461	1.4923	2.75–3.02	1.91
CS_2	4358	1.6660	12.68–21.2	6.5
	5461	1.6283	11.55–18.6	9.0
CCl_4	4047	1.4650	1.00	1.00
	4358	1.4605	1.00	1.00
	5461	1.4511	1.00	1.00
C_6H_{12}	4047	1.4289	0.83–0.87	—
	4358	1.4254	0.83–0.87	0.89
	5461	1.4178	0.84–0.88	1.28
$C_6H_5CH_3$	4047	1.5128	2.69–3.26	2.45
	4358	1.5050	2.64–3.21	2.15
	5461	1.4884	2.57–3.08	1.95
H_2O	4047	1.3403	0.16–0.19	0.83
	4358	1.3378	0.16–0.19	0.96
	5461	1.3321	0.16–0.19	1.77

Tabelle 11

Prüfung der schwankungstheoretischen Streuformel

sind die theoretischen Werte etwas größer als die gemessenen. Die Streuformel Gl. (31) schließt die Gesamtintensität der Raman-Linien mit ein. Für Toluol und Benzol liegen Messungen über das Intensitätsverhältnis der Raman-Schwingungslinien zur Rayleigh-Linie von Stamm und Salzmann (57) vor. Daraus läßt sich entnehmen, daß bei Toluol die Gesamtheit der Raman-Schwingungslinien etwa nur 0.4% der Intensität der Rayleigh-Linien ausmacht, bei Benzol, das wegen seiner größeren Symmetrie stärkere Raman-Linien hat, 1%. Daß die gemessenen

¹ Gemessen bei ca. 40° C.

Werte zu klein herauskommen, hat also nicht zur Ursache, daß die Raman-Streuung vernachlässigt wurde. Auch bei den von Stuart (54) angegebenen Beispielen ist die Richtung der Abweichung von der Theorie dieselbe. Er führt dies darauf zurück, daß eine wichtige Voraussetzung zur Gültigkeit der Gl. (31), nämlich die Unabhängigkeit der Dichte- und Anisotropieschwankungen im allgemeinen bei Flüssigkeiten nicht voll erfüllt ist. b) Bei Cyclohexan stimmen die theoretischen und gemessenen Werte gut überein. Doch dürfte dies nur scheinbar sein. Es ist nicht anzunehmen, daß speziell bei dieser Flüssigkeit die Unabhängigkeit der beiden Schwankungen gelten soll. Im Zusammenhang mit den früheren Ergebnissen, daß keine Verbreiterung innerhalb der Meßgenauigkeit festgestellt werden konnte, obwohl seine optische Anisotropie etwa so groß ist wie die von Tetrachlorkohlenstoff, läßt sich folgern, daß das Cyclohexan nicht rein war. c) Im Gegensatz zu allen anderen Flüssigkeiten sind bei Wasser die gemessenen Werte viel höher als die theoretischen. Für Wasser als stark assoziierende und polare Substanz ist jedoch die Anwendung der Gl. (27) sehr fraglich.

Mueller (35) leitete in seiner Theorie der optischen Eigenschaften von Flüssigkeiten einen Ausdruck für die Molrefraktion ab, in dem das Rotationsbehinderungspotential und die Anisotropie der Lorentz-Kraft vorkommen. Die Verwendung seiner Beziehung würde die Unsicherheit im Faktor $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ in Gl. (31) beseitigen. An Stelle der Gl. (27) bzw. (29) gilt nach Mueller für eine Flüssigkeit

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha \left[\frac{B}{1-xB} + \frac{1-B}{1+\frac{x}{4}(1-B)} \right]. \quad (32)$$

Hierin ist

$$B = [1 - g_2 (1 - p)] / (p + 2), \quad (33)$$

wobei p das Verhältnis der Hauptpolarisierbarkeiten ist und g_2 in direktem Zusammenhang mit dem Behinderungspotential steht. In B kommt die Dichte ρ nicht explizit vor, dagegen in der Größe x

$$x = 9 \left(L_z - \frac{1}{3} \right) \rho \frac{4\pi}{3} N_L \alpha / M. \quad (34)$$

Berücksichtigt man dies bei der Bildung des partiellen Differentialquotienten, so erhält man an Stelle von Gl. (28) bzw. (30)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = (\varepsilon - 1) \frac{\varepsilon + 2}{3\rho} + \frac{4\pi}{9} \frac{N_L \alpha}{M} x (\varepsilon + 2)^2 \left[\frac{B^2}{(1 - xB)^2} - \frac{(1 - B)^2}{4(1 + \frac{x}{4}(1 - B))^2} \right]. \quad (35)$$

Für Benzol ist nach Mueller (35) $x = 1$, $g_2 = 0.875$ und $p = 0.516$. Damit errechnet sich das in Gl. (35) gegenüber Gl. (28) auftretende Korrekturglied für die 4358-Linie zu 0.28 und für die 5461-Linie zu 0.27. Der ursprüngliche Term $(n^2 - 1) \frac{n^2 + 2}{3\rho}$ ist 2.07 bzw. 1.96. Für Schwefelkohlenstoff ist nach Caldirola (40) $x = -0.45$ bis -0.18 , $g_2 = 0.55$ und $p = 2.73$. Das Korrekturglied wird für die 4358-Linie -0.026 und für die 5461-Linie -0.02 . Das ursprüngliche Glied ist 2.24 bzw. 2.03. Die Ungenauigkeit der Depolarisationsgradmessung bringt auch hier eine gewisse Unsicherheit. Die mit Hilfe des Ausdrucks (35) berechneten Intensitätsverhältnisse von Benzol zu Schwefelkohlenstoff (nur für diese beiden Flüssigkeiten ist das Behinderungspotential und die Anisotropie der Lorentz-Kraft nach der Muellerschen Theorie bestimmt worden) sind in der Tabelle 12 angeführt und den beiden möglichen Werten der alten Theorie und den Meßwerten gegenübergestellt.

$\frac{J_{C_6H_6}}{J_{CS_2}}$ λ	alte Theorie		Mueller'sche Theorie	gemessen
	mit $\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2$	ohne $\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2$		
4358	0.15 - 0.19	0.18 - 0.23	0.19 - 0.25	0.25
5461	0.16 - 0.20	0.19 - 0.25	0.21 - 0.27	0.21

Tabelle 12. Gegenüberstellung der Verhältnisse der Streuintensitäten von Benzol und Schwefelkohlenstoff nach verschiedenen Theorien mit den gemessenen.

In Fig. 43 sind die jeweiligen Bereiche eingetragen. Man erkennt, daß die alte Theorie mit dem Faktor $\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2$ auf keinen Fall zu den Messungen passende Werte liefert. Das heißt, die Elementargebiete machen die Schwankungen von ρ und ε nicht

voll mit. Eine Entscheidung, ob der alten Theorie ohne den Faktor $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$, d. h. bei voller Vernachlässigung der Wechselwirkung

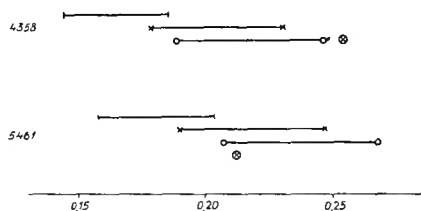


Fig. 43. Prüfung der Schwankungstheorien. Verhältnis der Streuintensitäten von Benzol und Schwefekohlenstoff

- Schwankungstheorie mit $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$
- ×— Schwankungstheorie ohne $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$
- Muellersche Theorie
- gemessenes Verhältnis

oder der Muellerschen Theorie der Vorzug zu geben ist, ist schwer zu treffen, obwohl allerdings der gemessene Wert bei 4358 dem aus der Muellerschen Theorie berechneten Bereich näher liegt.

E. Zusammenfassung

1. Es wird eine *Meßanordnung* angegeben, die es erlaubt, das Profil der Rayleigh-Linie von Flüssigkeiten photoelektrisch auszumessen.

2. Die Profile der Erregerlinien 4047, 4916, 4358 und 5461 AE wurden in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite aufgenommen. Die hieraus entnommenen *Zehntelwertsbreiten*, in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite aufgezeichnet, verlaufen parallel zur Halbwertsbreite. Dagegen steigen die Zehntelwertsbreiten der Rayleigh-Linien z. B. von Benzol viel stärker als die Halbwertsbreiten an. Aus diesem Verlauf konnte auch eine Verbreiterung der an Benzol molekular gestreuten 5461-Linie nachgewiesen werden, wozu die Meßgenauigkeit der photographischen Methode von Weiler nicht ausreichte. Je

kleiner die optische Anisotropie des streuenden Moleküls ist, desto mehr nähert sich der Verlauf der Zehntelwertsbreite in Abhängigkeit von der Spektrographenspaltbreite wieder einer Parallelen zur Halbwertsbreite.

3. Um gleiche Kohärenzbedingungen der Beleuchtung des Spektrographenspaltes zu haben, mußten auch die *Profile der eingestrahlten Erregerlinien* an einem Volumenstrahler gemessen werden. Verwendet wurde dazu eine stark streuende (nicht molekular-streuende) Mastix-Emulsion in Wasser. Aus dem Unterschied dieses Profils zu dem nach v. Cittert berechneten apparativen Beugungsprofil konnte die Druckverbreiterung der Hg-4358-Linie ermittelt werden. Der daraus zu gewinnende optische Wirkungsradius der Hg-Atome übertrifft den gaskinetischen Wirkungsradius etwa um den Faktor 25. Diese quantenmechanische Resonanzerscheinung wurde von Schütz bei Na-Atomen in Niederdruckentladung gefunden.

4. Da kleine Fremdkörper in der Flüssigkeit die molekulare Streuung stark verfälschen, wurden alle untersuchten Flüssigkeiten mit bakteriologischen Filtern der maximalen Porengröße 0.5μ staubfrei gemacht.

5. Aus dem Unterschied der im Maximum normierten Profile der molekular-gestreuten Linien und der Profile der an der Mastix-Emulsion gestreuten Linien 4047, 4358 und 5461 AE wurde für Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Toluol und Wasser die *Verbreiterung der Rayleigh-Linie* gemessen. Die Verbreiterungen sind im Stockesschen und Anti-Stockesschen Gebiet gleich groß. Die Größe der Verbreiterung ist proportional zur optischen Anisotropie des streuenden Moleküls.

6. Dies legt nahe, die Verbreiterung als Rotations-Raman-Effekt zu deuten. Deshalb wurde ein *Vergleich der Meßergebnisse mit der Theorie* der Rotations-Raman-Spektren mehratomiger Moleküle von Placzek und Teller durchgeführt. Der gemessene Abstand des Maximums der Verbreiterung vom Linienschwerpunkt ist durchwegs um den Faktor 4 bis 5 kleiner als der entsprechende theoretische Abstand des Maximums der Summe der frequenzverschobenen P- und R- bzw. O- und S-Zweige.

7. Da die Theorie für Gase quantitativ bestätigt wurde, kann diese Verschiebung des Maximums nur an Eigenschaften der Flüssigkeiten liegen. Aus Arbeiten über die *optischen Eigenschaften von Flüssigkeiten* von Müller und von Peterlin und Stuart ergeben sich bei Benzol und Schwefelkohlenstoff übereinstimmende Werte für das Rotationsbehinderungspotential, dem ein Molekül in einer Flüssigkeit unterworfen ist, und für die Anisotropie der Lorentz-Kräfte. Nach Caldirola ändert schon ein viel kleineres als bei diesen Flüssigkeiten auftretendes Behinderungspotential die Energieeigenwerte des Moleküls sehr stark; die Rotationsstruktur der Rayleigh-Linie von Gasen ändert sich in der Flüssigkeit in eine „Zwischenstruktur“ zwischen Rotation und Schwingung. Eine grobe Abschätzung zeigt, daß sich bei Berücksichtigung der Rotationsbehinderung des Moleküls das Maximum der O- und S-Zweige bei Schwefelkohlenstoff nach der unverschobenen Linie hin bewegt, was auch die Messungen ergeben.

8. Weiterhin wurde die Gültigkeit der *schwankungstheoretischen Streuformel* nachgeprüft. Die gemessenen Werte liegen deutlich unterhalb der theoretisch zu erwartenden Werte. Dies wurde früher schon von Stuart beobachtet und hat vermutlich seinen Grund darin, daß die Dichte- und Anisotropieschwankungen nicht vollständig voneinander unabhängig sind. Bei Wasser dagegen sind die gemessenen Werte beträchtlich höher als die theoretischen.

Dem Vorstand des I. Physikalischen Instituts der Universität München, Herrn Professor W. Gerlach, danke ich für die Bereitstellung der Hilfsmittel des Institutes, für sein reges Interesse und für die Annahme dieser Arbeit als Habilitationsschrift. Ebenso danke ich Herrn Professor E. Rüchardt für zahlreiche Diskussionen. Herr cand. phys. J. Porsche hat bei den mühevollen Messungen und numerischen Rechnungen tatkräftig mitgeholfen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Hilfe gedankt, welche sie Herrn Prof. Gerlach für die Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung stellte.

München, im Mai 1954.

Literatur

- (1) Kohlrausch, K. W. F., Der Smekal-Raman-Effekt, Springer Berlin 1931.
- (2) Gerlach, W., Ann. Physik (V) 1, 301, 1929.
- (3) Weiler, J., Verh. deutsch. phys. Ges. 11, 29, 1930; Z. Physik 68, 782, 1930.
- (4) Weiler, J., Physikal. Z. 33, 489, 1932.
- (5) Amaldi, E., und G. Placzek, Z. Physik 81, 259, 1933.
- (6) Lewis, C. M., und W. V. Houston, Physic. Rev. 44, 903, 1933.
- (7) Rousset, A., J. Physiq. Radium (7) 3, 555, 1932; C. R. Séances Acad. Sci. Paris 197, 1033, 1933; ebenda 198, 1227, 2152, 1934; J. Physiq. Radium (7) 6, 507, 1935; Ann. Physique (11) 5, 5, 1936; Congrès Soc. savantes 1936, 223; C. R. Séances Acad. Sci. Paris 202, 654, 1936; J. Physiq. Radium (7) 7, 84, 1936.
- (8) Birus, K., Physikal. Z. 39, 80, 1938.
- (9) Pniewski, J., Acta physic. Pol. 7, 186, 1938.
- (10) Brandmüller, J., und H. Moser, SB Bayer. Akad. Wiss. 1952, 182.
- (11) Brandmüller, J. und H. Moser, Ann. Physik (VI) 13, 253, 1953.
- (12) Hammer, K., Z. angew. Physik 1, 439, 1949.
- (13) Menzies, A. C., und J. Skinner, J. sci. Instr. 26, 299, 1949.
- (14) Nielsen, J. R., J. opt. Soc. Amer. 20, 701, 1930; 37, 494, 1947.
- (15) Hansen, G., Optik 6, 337, 1950.
- (16) Moser, H., Über das apparative Linienprofil von Prismenspektalapparaten, München 1953, erscheint demnächst.
- (17) Stein, R. S., und Doty, J. Amer. chem. Soc. 68, 159, 1945.
- (18) Stuart, H. A., Die Struktur des freien Moleküls, Springer 1952.
- (19) Cittert, P. H. v., Z. Physik 65, 547, 1930.
- (20) Elste, G., Z. Astrophysik 33, 39, 1953.
- (21) Burger, H. C., und P. H. v. Cittert, Physica 5, 177, 1938.
- (22) Babcock, H. D., und H. W. Babcock, J. opt. Soc. Amer. 41, 783, 1951.
- (23) Schütz, W., Schr. physik.-ökon. Ges. Königsberg i. Pr. 16, 13, 1939.
- (24) Meyer, A. E. H., und E. O. Seitz, Ultraviolette Strahlen, W. de Gruyter Berlin 1949.
- (25) Schütz, W., Z. Physik 35, 260, 1926.
- (26) Landolt-Börnstein, Tabellenwerk Bd. I/1, Springer 1950.
- (27) Geiger-Scheel, Handbuch der Physik Bd. XXI, 430, Springer Berlin 1929.
- (28) Placzek, G., in Marx, Handbuch der Radiologie Bd. VI, Teil II, Akad. Verl., Leipzig 1934.
- (29) Placzek, G., und E. Teller, Z. Physik 81, 209, 839, 1933.
- (30) Pierce, W. C., J. chem. Physic. 5, 717, 1937.
- (31) Zimm, B. H., J. chem. Physic. 13, 141, 1945.
- (32) Neugebauer, Th., Z. Physik 119, 114, 1942.
- (33) Peterlin, A., und H. A. Stuart, Z. Physik, 113, 628, 1939.

- (34) Ramanathan, K. R., Indian J. Physic., I, 413, 1927.
- (35) Mueller, H., Physic. Rev. 50, 547, 1936.
- (36) Debye, P., Physikal. Z., 36, 100, 193, 1935.
- (37) Herrmann, K., Physik in regelm. Ber. 4, 63, 1936.
- (38) Fischer, E., Physik in regelm. Ber. 8, 113, 1940.
- (39) Stewart, G. W., Indian. J. Physic. 7, 603, 1933; Kolloid-Z. 67, 130, 1934.
Trans. Faraday Soc. 29, 982, 1933.
- (40) Caldirola, P., Nuovo Cim., 18, 57, 1941.
- (41) Wilson, A. H., Proc. roy. Soc. London A 118, 628, 1928.
- (42) Pauling, L., Physic. Rev., 36, 430, 1930.
- (43) Stern, T. E., Proc. roy. Soc. London A 130, 551, 1931.
- (44) Raman, C. V., und S. Bhagavantham, Indian J. Physic. 6, 353, 1931.
- (45) Caldirola, P., Nuovo Cim., 18, 280, 1941.
- (46) Maier, W., Ergebn. exakt. Naturwiss. 24, 324, 1951.
- (47) Bleaney, B., und J. H. N. Loubser, Nature London 161, 522, 1948.
- (48) Smith, F. de Forest, Physic. Rev. 74, 506, 1948
- (49) Margenau, H., Physic. Rev. 76, 121, 585, 1423, 1949.
- (50) Anderson, P. W., Physic. Rev. 76, 647, 1949.
- (51) Giulotto, L., Physic. Rev. im Erscheinen.
- (52) Smoluchowski, M. v., Ann. Physik 25, 203, 1908.
- (53) Einstein, A., Ann. Physik 35, 591, 1911.
- (54) Stuart, H. A., Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 8, II, 80, 1936.
- (55) Cabannes, J., La diffusion de la lumière, Kap. 11, Paris 1929.
- (56) Brandmüller, J., Ausleuchtung von Spektrographen durch Volumenstrahler, erscheint a. a. O.
- (57) Stamm, R. F., und C. F. Salzmann, Jr., J. opt. Soc. Amer. 43, 126, 1953.
- (58) D'Ans, J., und E. Lax, Taschenbuch f. Chemiker und Physiker, Springer 1949.