



# Onderzoekingen over het Ramaneffect bij kristallen

<https://hdl.handle.net/1874/321633>

7. ju. 192, 1935

ONDERZOEKINGEN OVER  
HET RAMANEEFFECT BIJ  
KRISTALLEN

J. J. WENT

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.

s.  
cht

5







ONDERZOEKINGEN OVER HET RAMANEFFECT  
BIJ KRISTALLEN

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2299 706 2

*Diss. Utrecht 1935*

# ONDERZOEKINGEN OVER HET RAMANEEFFECT BIJ KRISTALLEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN  
DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP  
GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS  
DR. H. BOLKESTEIN, HOOGLEERAAR IN DE  
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-  
GEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT  
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN  
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-  
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG  
25 FEBRUARI 1935 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JAN JACOBUS WENT

GEBOREN TE UTRECHT

AMSTERDAM — 1935

N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMAATSCHAPPIJ

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.





*AAN MIJN OUDERS*



Het is moeilijk om, ook al biedt mij het schrijven van dit proefschrift een nog zoo schoone gelegenheid daarvoor, de woorden te vinden om mijn dank te uiten jegens allen die mijn studie tot een zoo aangename tijd hebben gemaakt.

Ik zou daarom met deze uiting van mijn onvermogen zoowel tegenover U, Hoogleeraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde als tegenover mijn studievrienden willen volstaan, indien niet de zeer bijzondere dank jegens enkele van U mij toch een poging wil doen wagen om mijn gevoelens onder woorden te brengen.

Dat ik, Hooggeleerde ORNSTEIN, Hooggeachte Promotor, zoo- veel jaren in Uw laboratorium heb doorgebracht en in de latere jaren als Uw assistent in nog nauwer contact ben gekomen met het werk van Uw instituut, is voor mijn experimenteele opleiding van groot belang geweest. Doch ook in niet wetenschappelijke kwesties stond gij steeds klaar zoowel raad als zeer daadwerkelijke steun te verleen; gij zult wel willen gelooven hoe dankbaar ik daarvoor ben en hoeveel ik ook dikwijls van die raad heb geleerd.

Dat ik, Hooggeleerde KRAMERS, nog juist Uw Utrechtsche jaren heb kunnen meemaken is een toeval, maar voor mij een zeer gelukkig toeval geweest.

Hooggeleerde KRUYT, slechts enkele maanden heb ik in Uw instituut en onder Uw leiding kunnen werken, doch veel heb ik in die korte tijd geleerd. Gij hebt mij doen zien hoe belangrijk het is een tijd lang in een geheel anders georiënteerd wetenschappelijk milieu te werken.

# INHOUD.

---

	BLADZ.
Inleiding . . . . .	1
<b>HOOFDSTUK I. Eigenschappen der kristallen.</b>	
§ 1. Kalkspaaht en zijn eigentrillingen . . . .	4
§ 2. Het kwarts en zijn eigentrillingen . . . .	6
<b>HOOFDSTUK II. Intensiteitsmetingen bij gelijkblijvende temperatuur van het kristal.</b>	
§ 3. Intensiteit van een Ramanlijn als functie van de intensiteit van het ingestraalde licht	10
§ 4. Beschrijving der methode . . . . .	13
§ 5. Meetresultaten bij kwarts en kalkspaaht .	21
§ 6. Intensiteitsverhouding van verschillende Ramanlijnen bij kalkspaaht . . . . .	27
<b>HOOFDSTUK III. Intensiteit der Ramanlijnen bij verschillende temperatuur van het kristal.</b>	
§ 7. Beschrijving van de gebruikte opstelling .	29
§ 8. Intensiteitsverhouding van Stokesche en anti-Stokesche Ramanlijnen . . . . .	40
§ 9. Verandering van de intensiteit van een Stokesche Ramanlijn met de temperatuur .	43
<b>HOOFDSTUK IV. Andere veranderingen in het Ramanspectrum bij wijziging van de temperatuur.</b>	
§ 10. Verandering van de frequentie bij verhooging van de temperatuur . . . . .	48
§ 11. Verbreeding van de Ramanlijnen bij stijging van de temperatuur . . . . .	51
<b>Zusammenfassung. . . . .</b>	<b>55</b>

---

## INLEIDING.

Wanneer zichtbaar of ultraviolet licht op moleculen valt, treedt er lichtverstrooiing op.

Het verstrooide licht kan :

1<sup>o</sup>. of dezelfde golflengte bezitten als het opvallende licht. Dit type van verstrooiing, dat door Lord RAYLEIGH het eerst uitvoerig werd onderzocht, wordt gewoonlijk als Rayleighsche verstrooiing aangeduid.

2<sup>o</sup>. of een frequentie bezitten, die een bepaald aantal  $\text{cm}^{-1}$  grooter of kleiner is dan die van het ingestraalde licht ; men spreekt in deze twee gevallen van anti-Stokesche en Stokesche lichtverstrooiing. Wel heeft LOMMEL<sup>1)</sup> de mogelijkheid van een dergelijk verschijnsel voorspeld, doordat hij de beschouwingen van MAXWELL over het moleculaire karakter van de lichtverstrooiing van de hemel toepaste op moleculen, die hij als anharmonische oscillatoren opvatte en is zoowel door SMEKAL als door KRAMERS en HEISENBERG op de basis der moderne quantentheorie op de mogelijkheid van een dergelijke verstrooiing gewezen ; het is echter de verdienste van RAMAN<sup>2)</sup> haar experimenteel gevonden te hebben en haar theoretische beteekenis in algemeene lijnen begrepen te hebben. De tweede soort van lichtverstrooiing wordt thans dan ook algemeen Ramanverstrooiing genoemd. Zij kan zoowel bij atomen als moleculen optreden, doch is tot nu toe uitsluitend bij de laatste waargenomen.

De algemeene quantentheorie leert ons de zeer algemeene discussie van de verschijnselen (zie § 5 en § 8); omtrent bepaalde moleculen (behalve twee-atomige) kan zij echter, wegens de geringe kennis van de aangeslagen electrontoestanden, nog weinig van het Ramaneffect voorspellen.

---

1) E. LOMMEL, Pogg. Ann. 143, 26, 1871; Wied. Ann. 3, 251, 1878.

2) C. V. RAMAN, Nature 121, 501, 1928.

G. LANDSBERG und L. MANDELSTAM, Naturw. 16, 57, 1928, hebben analoge verschijnselen vrijwel tegelijkertijd met RAMAN gevonden.

PLACZEK <sup>1)</sup> gaat, ter vereenvoudiging, van de polariseerbaarheid uit die, wanneer men zich buiten dispersiegebieden bevindt, alleen als een functie van de kerncoördinaten kan worden beschouwd; daardoor kan hij direct de invloed van de kernbewegingen op de lichtverstrooiing in rekening brengen. Het is hem zoodoende mogelijk, de verbodregels voor het Ramaneffect af te leiden uit symmetrie-eigenschappen van de polariseerbaarheid; op dezelfde basis worden door hem de regels omtrent de polarisatie van de Ramanlijnen gevonden. De symmetrie-eigenschappen van de polariseerbaarheid hangen samen met en worden gevonden uit de symmetrie-eigenschappen van het molecuul. De regels voor het Ramaneffect verkregen, verschillen van die voor het infrarode emissie- of absorptiespectrum, dat eveneens met de kerntrillingen samenhangt.

Het doel van dit proefschrift is, bij kristallen quantitative metingen over het Ramaneffect te verrichten. Hierbij zijn mogelijk:

- 1<sup>o</sup>. Frequentiemetingen;
- 2<sup>o</sup>. Polarisatiemetingen;
- 3<sup>o</sup>. Intensiteitsmetingen.

Tot nu toe zijn door de meeste waarnemers metingen over de frequenties verricht. Tengevolge van de grootere experimenteele moeilijkheden zijn de twee andere gebieden nog slechts weinig onderzocht. De in dit proefschrift beschreven metingen hebben, met uitzondering van § 10, betrekking op metingen van de intensiteit van het Ramaneffect.

De kristallen, die voor het onderzoek gekozen werden, zijn kwarts en kalkspaat; deze keuze is geschied om de volgende redenen:

- a. Van beide soorten waren betrekkelijk groote en heldere kristallen beschikbaar.
- b. In het infrarood zijn beide stoffen met groote zorgvuldigheid onderzocht.
- c. De kristalstructuur is voor beide uitgebreid onderzocht, al zijn voor kwarts nog niet alle parameters nauwkeurig bekend.
- d. Kwarts vertoont geen sterke dispersie in het ultraviolet, kalk-

---

<sup>1)</sup> Zie voor een algemeene theoretische samenvatting van het Raman-effect zoowel als van het werk van PLACZEK in het bijzonder: G. PLACZEK, Handbuch der Radiologie, Bnd. VI, 2, 1934.

spaaht daarentegen wel. Daardoor verkrijgen wij resultaten, die de invloed der absorptie (dispersie) kunnen toonen.

Ten eerste zijn eenige algemeene eigenschappen van de Ramanstraling onderzocht, gelijk bijvoorbeeld de wijze waarop de intensiteit der Ramanstraling van de frequentie afhangt (hoofdstuk II, behalve § 6) en de intensiteiten van de Stokesche en anti-Stokesche Ramanlijnen in hun afhankelijkheid van de temperatuur (hoofdstuk III). Ten tweede zijn in hoofdstuk I en IV eigenschappen en meetresultaten behandeld, die meer in het bijzonder met de eigenschappen der onderzochte kristallen voor zich zelve samenhangen.

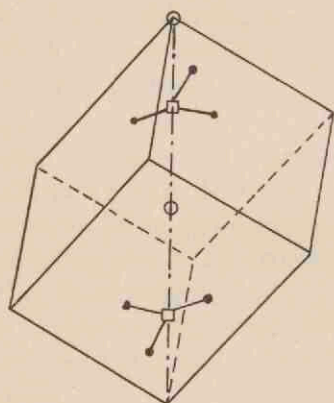


## HOOFDSTUK I.

### Eigenschappen der kristallen.

#### § 1. Kalkspaat en zijn eigentrillingen.

Een kristalrooster denken wij ons opgebouwd uit een groot aantal identieke cellen, die een bepaald aantal  $s$  atomen bevatten. De vorm van de primaire cel wordt gegeven door drie, niet in één vlak gelegen, vectoren  $a_1$ ,  $a_2$  en  $a_3$ . Deze vectoren bezitten de eigenschap, dat alle roosterpunten kunnen worden verkregen door de  $s$  roosterpunten van de elementaire cel te onderwerpen aan translaties met veelvouden van de vectoren  $a$ .



- *Ca atoom*
- *C " "*
- *O " "*

Fig. 1. Ligging der atomen in een roostercel van kalkspaat.

punten van de elementaire cel te onderwerpen aan translaties met veelvouden van de vectoren  $a$ .

BRESTER<sup>1)</sup> heeft voor punt-systemen van bepaalde symmetrie het aantal en de aard der eigentrillingen bepaald door beschouwing van de symmetrie-eigenschappen.

Uit de op deze wijze onderzochte aard der trillingen is zoowel af te leiden of ze optisch actief of inactief zijn (dus of bij de trilling een verandering van het elektrisch moment plaats heeft) maar ook of de trillingen tot een Ramanverstrooiing aanleiding kunnen geven<sup>2)</sup> (d.w.z. of bij de trilling een verandering van de polariseerbaarheid optreedt).

Voor kalkspaat wordt de roosterstructuur, die bij dit kristal uit het röntgenografisch onderzoek zeer nauwkeurig bekend is, door fig. 1 weergegeven. In deze is één roostercel voorgesteld. Het blijkt,

<sup>1)</sup> C. J. BRESTER, diss. Utrecht 1923.

<sup>2)</sup> Dit laatste punt is door PLACZEK uitgewerkt.

dat men moet onderstellen, dat zich in één cel twee  $\text{CaCO}_3$ -groepen bevinden. De Ca en C-atomen liggen op een as, terwijl de O-atomen, die met het C-atoom in een vlak loodrecht op deze as liggen, de hoekpunten van een gelijkzijdige driehoek vormen. In het zwaartepunt van deze driehoek bevindt zich dus het C-atoom.

BRESTER heeft voor deze stof in zijn dissertatie het resultaat der symmetriebeschouwingen gegeven, en PLACZEK<sup>1)</sup> heeft later daarenvens de juiste interpretatie der Ramanverbodregels afgeleid. Wij volstaan daarom met een samenvattende tabel (tabel 1), waarin nog afzonderlijk de zoogenaamd in en uitwendige trillingen zijn aangegeven. Men verstaat daaronder de twee trillingstypen, waarbij óf hoofdzakelijk de atomen van een bepaalde groep bewegen (hier dus de  $\text{CO}_3$ -groep) óf respectievelijk de groepen ten opzichte van elkaar trillen.

TABEL 1.

Schema van de eigenfrequenties van kalkspaat.

v = verboden;  $M_{\parallel}$  is het elektrisch moment evenwijdig aan de as van de Ca en C-atomen;  $M_{\perp}$  dat loodrecht op deze as.

Type	Aard	Aantal trillingen		Infrarood		Raman-effect	
		Inw.	Uitw.	Inwendig	Uitwendig	Inwendig	Uitwendig
$A_1$	enkelvoudig	1	0	v	v	9,2 $\mu$	v
$A_2$	"	1	2	v	v	v	v
$B_1$	"	1	1	v	v	v	v
$B_2$	"	1	2	11,38 $\mu$	28 $\mu$ ; 92 $\mu$ $M_{\parallel} \neq 0$	v	v
C	tweevoudig	2	3	6,7 à 7 $\mu$ ; 14,6 $\mu$	30 $\mu$ ; 50 $\mu$ ; 92 $\mu$ $M_{\perp} \neq 0$	v	v
D	"	2	2	v	v	7 $\mu$ ; 14,1 $\mu$	35,5 $\mu$ ; 64,5 $\mu$

Het beschouwde kristal bezit een symmetriecentrum (immers het heeft een zestallige draaispiegelaas); de trillingen zijn dan te verdeelen in symmetrische en antisymmetrische t.o.v. het symmetriecentrum; de eerstgenoemde trillingen zijn optisch inactief, terwijl

1) G. PLACZEK, Leipziger Vorträge 1931, Engelsche uitgave.

de tweede in het Ramaneffect verboden zijn. Er bestaat dus een alternatief verbod, gelijk uit tabel 1 blijkt.

$A_1$  is de totaalsymmetrischetrilling, waarbij  $Ca$  en  $C$ -atomen stil staan en de  $O$ -atomen radiaal naar de  $C$ -atomen toe en ervanaf trillen; de twee groepen, die zich in één cel bevinden, gaan tegelijkertijd naar binnen en naar buiten. Is dit laatste niet het geval, dan behoort de trilling tot  $B_1$ ; de frequentie zal in het laatste geval vrijwel gelijk zijn aan die van  $A_1$ , aangezien de twee  $CO_3$ -groepen elkaar slechts weinig beïnvloeden.

$B_2$  geeft een inwendige trilling, waarbij het electrisch moment  $\perp$  op het  $CO_3$ -vlak verandert. De overeenkomstige atomen in de twee  $CO_3$ -groepen bewegen steeds in dezelfde zin. Zoo dit laatste niet het geval is, behoort de trilling tot  $A_2$ .

De overige twee typen inwendige  $CO_3$ -trillingen behooren tot  $C$  of  $D$ , al naar gelang zij antisymmetrisch of symmetrisch t.o.v. het centrum zijn. Ook hier hebben de desbetreffende frequenties weer ongeveer gelijke waarde, zooals te verwachten is bij geringe wisselwerking tusschen de groepen.

## § 2. *Het kwarts en zijn eigentrillingen.*

Van kwarts, dat in vele modificaties bekend is, is alleen het zogenoemde  $\alpha$ -kwarts, welke modificatie tot ongeveer  $575^\circ C$ . stabiel is, onderzocht.

Door BRAGG en GIBBS <sup>1)</sup> is uit röntgenmetingen de vrij gecompliceerde roosterstructuur afgeleid, die uit fig. 2 blijkt. In een cel bevinden zich drie  $SiO_2$ -groepen, welke zich om een drietallige schroefas groepeeren. Loodrecht op deze as staan nog drie tweetallige assen, die polair zijn. De atomen zijn in de figuur door grooté cirkels weergegeven om duidelijk te laten uitkomen, welke vóór en welke boven elkaar liggen.

Om de trillingsmogelijkheden te onderzoeken, moet het isomorfe puntsysteem <sup>2)</sup> worden bekeken. De drietallige schroefas wordt dan een gewone drietallige as en de drie  $Si$ -atomen worden dus een

<sup>1)</sup> W. BRAGG and R. E. GIBBS, Proc. Roy. Soc. A **109**, 405, 1925.  
R. E. GIBBS, Proc. Roy. Soc. A **110**, 443, 1926.

<sup>2)</sup> Zie BRESTER, l.c.

oogenblik in een vlak gedacht, terwijl drie O-atomen erboven en de drie andere er onder komen te liggen. Kiest men de drietallige as

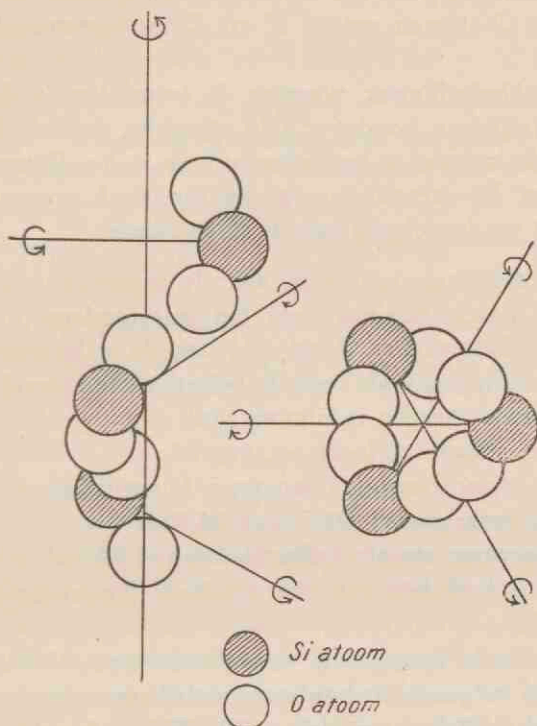


Fig. 2. Ligging der atomen in een roostercel van kwarts.

als  $Z$ -as en de  $Si$ -atomen zoodanig in het  $XOY$ -vlak, dat een  $Si$ -atoom op de positieve  $Y$ -as komt te liggen, dan zijn volgens BRESTER en PLACZEK de volgende trillingswijzen mogelijk:

- $A_1$  vier optisch inactieve enkelvoudige trillingen, die in het Raman-effect zijn toegelaten. De  $Si$ -atomen trillen radiaal en loodrecht op de  $Z$ -as; de twee  $O$ -atomen, die behooren bij het, op de  $Y$ -as liggende,  $Si$ -atoom, trillen zoodanig, dat de  $Y$ -componenten gelijk en de  $X$  en  $Z$ -componenten tegengesteld zijn; de overige  $O$ -atomen voeren analoge trillingen uit.
- $A_2$  vijf enkelvoudige trillingen, waartoe de translatie in de richting van de  $Z$ -as behoort, zoodat er vier eigenlijke trillingen over-

blijven. Deze trillingen zijn in het Raman-effect verboden en in het infrarood toegelaten, er treedt een elektrisch moment in de richting van de  $Z$ -as op. Thans hebben de twee bij elkaar behorende  $O$ -atomen gelijke  $X$  en  $Z$  en tegengestelde  $Y$ -componenten.

C negen dubbeltrillingen, waartoe de translaties in de  $X$  en  $Y$ -richting behoren, zoodat er acht eigenlijke dubbeltrillingen over blijven, die zoowel in het infrarood als in het Raman-effect zijn toegelaten. De verandering van het elektrisch moment heeft hier loodrecht op de richting van de  $Z$ -as plaats.

Wil men deze verwachtingen aan de experimenteele gegevens toetsen, dan beschikken wij voor het infraroodspectrum over de metingen van LIEBISCH en RUBENS<sup>1)</sup> van de reflectiecoëfficiënten, zoowel voor de gewone als voor de buitengewone straal.

De door hen verkregen resultaten zijn:

a) gewone straal; reflectie-maxima bij:

8,3 en 9  $\mu$  (met eventueel nog meer fijnstructuurcomponenten); 12,5  $\mu$ ; 15  $\mu$  (zeer zwak); 21,5  $\mu$  en 26,5  $\mu$ .

b) buitengewone straal; reflectie-maxima bij:

8,5 en 8,9  $\mu$  (ook hier een niet opgeloste fijnstructuur); 12,8  $\mu$ ; 19,5  $\mu$  en 27,5  $\mu$ .

Uit de bekende monografie van KOHLRAUSCH<sup>2)</sup> blijkt, dat in ieder geval de volgende Ramanfrequenties bestaan en wel:

79  $\mu$  (sterk); 48,5  $\mu$  (middel sterk); 37,5  $\mu$  (zwak); 28  $\mu$  (z.); 24,7  $\mu$  (z.); 21,5  $\mu$  (sterk); 14,2  $\mu$  (z.); 9,35  $\mu$  (z.) en 8,6  $\mu$  (z.).

Wil men deze gegevens onderling vergelijken, dan dient men te bedenken, dat, volgens de beschouwingen van FÖRSTERLING<sup>3)</sup> en HAVELOCK<sup>4)</sup>, de golflengte, waarbij maximale reflectie optreedt, in het algemeen niet samenvalt met de golflengte der eigenfrequenties van het beschouwde rooster. De grootte van dit verschil hangt van de individueele omstandigheden af, doch in het algemeen hebben de reflectie-maxima een iets kleinere golflengte dan de absorptie-maxima.

<sup>1)</sup> TH. LIEBISCH und H. RUBENS, Berl. Ber. 1919, 198.

<sup>2)</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, der Smekal-Raman-Effect, 1931.

<sup>3)</sup> K. FÖRSTERLING, Ann. der Phys. 61, 577, 1920.

<sup>4)</sup> T. H. HAVELOCK, Proc. Roy. Soc. A 105, 488, 1924.

Het is nog een open vraag of het breede reflectiegebied bij  $8,5 \mu$  als één eigenfrequentie moet worden opgevat. Bij de gewone straal zijn de twee opgegeven maxima vrij scherp gescheiden, bij de buitengewone straal niet.

Deze gegevens zijn samengevat in tabel 2.

TABEL 2.  
Schema van de eigenfrequenties van kwarts.

Type	aantal trillingen	Infrarood	Ramaneffect
$A_1$	4	v	$21,5 \mu$ ; $37,5 \mu$ ; $48,5 \mu$ ; $79 \mu$
$A_2$	4	$8,5 \text{ à } 9 \mu$ ; $12,8 \mu$ ; $19,5 \mu$ ; $27,5 \mu$	v
C	8	$8,3 \text{ à } 9 \mu$ ; $12,5 \mu$ ; $15,0 \mu$ ; $21,5 \mu$ ; $26,5 \mu$	$8,6 \mu$ en $9,35 \mu$ ; $14,1 \mu$ ; $24,7 \mu$ ; $28 \mu$

Eenige twijfel zou kunnen bestaan aangaande de Ramanlijn van  $21,5 \mu$ ; het is n.l. de vraag of deze tot  $A_1$  dan wel tot C behoort (en dus zou overeenkomen met het infraroodmaximum van  $21,5 \mu$ ). Dit laatste kan echter niet het geval zijn, omdat alle ont-aarde trillingen evenals de aan een symmetrie-element antisymmetrische trillingen voor natuurlijk invallend licht en een waarneming onder een hoek van  $90^\circ$  t.o.v. de invalrichting een depolarisatiegraad  $\varrho = \frac{6}{7}$  moeten hebben. Zoowel CABANNES als MENZIES geven voor deze Ramanlijn echter  $\varrho = 0$  als polarisatiegraad op; de beschouwde trilling moet dus zeker tot  $A_1$  behoren.

Het feit, dat niet alle acht dubbeltrillingen zijn gevonden, is niet verklaard. Men moet echter wel bedenken:

a) dat de reststraalmethode slechts metingen bij enkele golflengten toelaat, terwijl wellicht tusschen deze punten nog wel een maximum van reflectie zou kunnen liggen.

b) dat alle Ramanfrequenties van C zeer zwak van intensiteit zijn, zoodat bijv. de Ramanfrequentie, die bij de infraroodlijn van  $15 \mu$  behoort, ook nog niet is gevonden. Het is dus niet geheel uitgesloten, dat ook hier nog enkele meerdere frequenties zullen worden gevonden.

## HOOFDSTUK II.

Intensiteitsmetingen bij gelijkblijvende temperatuur van het kristal.

§ 3. *Intensiteit van een Ramanlijn als functie van de intensiteit van het ingestraalde licht*<sup>1)</sup>.

De lichtverstrooiing van een molecuul, dat zich in een toestand  $k$  bevindt en dat door opvallend licht van de frequentie  $\nu$  getroffen wordt, wordt beïnvloed door alle mogelijke toestanden  $r$ , waarin zich het molecuul bevinden kan, daar het door het opvallende licht gestoorde molecuul gedefinieerd wordt door de eigenfuncties van alle toestanden waarin het zich bevinden kan.

Naarmate twee toestanden, waarvan de eene bij het Raman- of Rayleighproces is betrokken, een geringer energieverval hebben, zal de onderlinge wisselwerking sterker zijn. Dientengevolge zal veelal het in rekening brengen van een of enkele toestanden  $r$  voldoende zijn om een beschrijving van de verschijnselen te geven.

Een overgang tusschen de toestanden  $k$  en  $n$  (zie fig. 3) zal

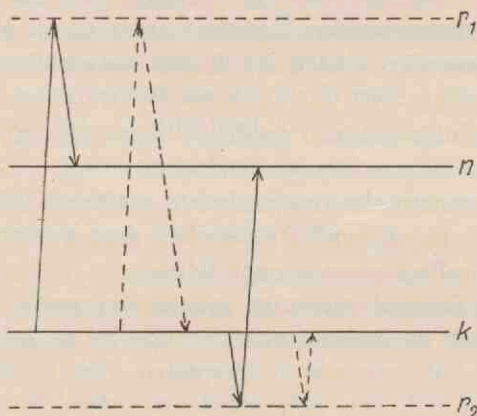


Fig. 3. Schema van energietoestanden van het molecuul.

<sup>1)</sup> Zie voor een uitvoerige toelichting: G. PLACZEK, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, 2.

alleen dan plaats vinden, als er tenminste een derde niveau  $r$  is, dat met beide toestanden  $k$  en  $n$  kan combineeren. In de fig. zijn de combinaties, die noodzakelijk moeten bestaan om het Raman-effect mogelijk te maken, door getrokken pijlen en die voor de Rayleighsche verstrooiing noodig zijn (waarbij dus begin en eindniveau samenvallen), door gestippelde pijlen aangegeven.

De invloed van deze tusschentoestanden, die, wat de energie betreft, in het geheel niet door het opvallende lichtquant  $h\nu$  bereikbaar behoeven te zijn, volgt direct uit de dispersietheorie van KRAMERS en HEISENBERG.

Voor de berekening van de intensiteit  $I$  der Ramanfrequentie  $\nu_{kn}$  (wij geven alleen het geval der Stokesche Ramanlijnen aan, omdat alleen dit geval experimenteel verder wordt onderzocht) is <sup>1)</sup>

$$I_{kn} = \frac{64 \pi^4}{3 c^3} (\nu - \nu_{kn})^4 |\mathfrak{M}_{kn}|^2. \quad (1)$$

De dispersietheorie geeft

$$\mathfrak{M}_{kn} = \frac{1}{h} \sum_r \left\{ \frac{(\mathfrak{G} \mathfrak{M}_{kr}) \mathfrak{M}_{rn} \cdot \nu_{rk}}{\nu_{rk}^2 - \nu^2} - \frac{\mathfrak{M}_{kr} (\mathfrak{G} \mathfrak{M}_{rn}) \cdot \nu_{nr}}{\nu_{nr}^2 - \nu^2} \right\}. \quad (2)$$

Hierin is:

$\mathfrak{G}$  = elektrische vector van het opvallende licht van frequentie  $\nu$ ;

$\mathfrak{M}$  = elektrische momenten, die samenhangen met de spontane overgangen tusschen de desbetreffende toestanden, die door indices worden weergegeven. De beteekenis van deze indices volgt direct uit fig. 3.

Ook de indices bij de  $\nu$ 's hebben een overeenkomstige beteekenis.

Voor de Rayleighsche verstrooiing volgen de formules direct uit 1 en 2 door  $n=k$  te stellen, dus:

$$I_{kk} = \frac{64 \pi^4}{3 c^3} \nu^4 |\mathfrak{M}_{kk}|^2. \quad (3)$$

(immers  $\nu_{kk}=0$ ) en

$$\mathfrak{M}_{kk} = \frac{1}{h} \sum_r \left\{ \frac{(\mathfrak{G} \mathfrak{M}_{kr}) \mathfrak{M}_{rk} \cdot \nu_{rk}}{\nu_{rk}^2 - \nu^2} - \frac{\mathfrak{M}_{kr} (\mathfrak{G} \mathfrak{M}_{rk}) \cdot \nu_{kr}}{\nu_{kr}^2 - \nu^2} \right\}. \quad (4)$$

1) Zie bijv. BORN und JORDAN, Elementare Quantenmechanik.



I. Wanneer de ingestraalde frequentie  $\nu$  klein is t.o.v. de verschillende overgangsfrequenties uit de formules 2 en 4, zal volgens de formules 1 en 3 de verstrooide lichtintensiteit alleen evenredig zijn met  $(\nu - \nu_{kn})^4$ , respectievelijk  $\nu^4$ .

II. Voor de verdere discussie der formules is de eenvoudigste onderstelling, dat slechts één overgangsfrequentie van dezelfde orde van grootte als  $\nu$  wordt. Men kan dan onderstellen of:

a)  $\nu_{ik} \propto \nu$ , waarbij  $r > k$ , d.w.z. we hebben te maken met een absorptie-frequentie; de intensiteit van het verstrooide licht wordt dan evenredig met

$$\frac{(\nu - \nu_{kn})^4}{(\nu_{rk}^2 - \nu^2)^2} \text{ resp. } \frac{\nu^4}{(\nu_{rk}^2 - \nu^2)^2}$$

of

b)  $\nu_{kr} \propto \nu$ , dus  $r < k$  en  $\nu_{kr}$  is een emissiefrequentie van de grondtoestand. Een dergelijke frequentie beïnvloedt alleen de Rayleighsche verstrooiing. (zie verg. 4);

of

c)  $\nu_{nr} \propto \nu$ , dus  $r < n$ , d.w.z.  $\nu_{nr}$  is een emissiefrequentie van de eindtoestand  $n$ , waardoor omgekeerd alleen het Ramanlicht wordt beïnvloed (zie verg. 2).

Het geval, dat  $\nu$  gelijk wordt aan één der overgangsfrequenties, kan hier buiten beschouwing worden gelaten, daar deze punten experimenteel moeilijk te bereiken zijn. Voor dit geval zou men de demping in rekening moeten brengen.

III. Het gebied, waarin metingen van het Ramaneffect worden verricht, is altijd zoodanig, dat het geval,  $\nu$  is groot t.o.v. de verschillende overgangsfrequenties, niet in aanmerking komt.

Een toetsing van de theorie zou op twee manieren mogelijk zijn, n.l.:

10. Men vergelijkt de intensiteit van het door het Ramaneffect verstrooide licht met het Rayleighsche verstrooide licht en gaat na of deze verhouding der intensiteiten al dan niet constant is. LANDSBERG en MANDELSTAM<sup>1)</sup> hebben, kort na de ontdekking van het Ramaneffect, een dergelijke meting uitgevoerd. Er zijn hier-

1) GR. LANDSBERG und L. MANDELSTAM, Zs. f. Phys. 60, 364, 1930.

tegen bezwaren. Bij een groote  $\nu_{kn}$  zal ten eerste tengevolge van geval I een verschil optreden tusschen  $(\nu - \nu_{kn})^4$  en  $\nu^4$ , waarvoor nog wel te corrigeeren is. Verder zou echter het geval II,  $b$  of  $c$  moeilijkheden kunnen geven en tenslotte bestaat er nog het experimenteële bezwaar, dat men bij de opnamen volkomen zeker moet zijn, dat enkel moleculair verstrooid licht optreedt, wat speciaal bij kristallen een moeilijk te vervullen eisch is.

2<sup>o</sup>. Men maakt een relatieve vergelijking tusschen de intensiteit van het Ramanlicht en het ingestraalde licht. Stel, men heeft ingestraald  $Hg$ -licht, waarvan de lijnen intensiteiten  $a_1, a_2 \dots a_n$  t.o.v. elkaar hebben, en één Ramanlijn bij ieder van die  $Hg$ -lijnen met onderlinge intensiteiten  $b_1, b_2 \dots b_n$ , dan behoeven slechts te worden bepaald de quotiënten  $\frac{a_1}{b_1}; \frac{a_2}{b_2}$  respectievelijk  $\frac{a_1}{b_1}; \frac{a_3}{b_3}$  enz. Het voordeel van deze methode is dus niet alleen, dat men slechts een meting over het Ramaneffect alleen te verrichten heeft en dus een direct met de theorie vergelijkbaar resultaat verkrijgt, maar ook, dat eventueele lichtverstrooiing door onzuiverheden in het kristal van geen invloed zullen zijn, daar deze lichtverstrooiing immers zonder frequentieverandering plaats heeft.

Behalve de hiervoor genoemde metingen van LANDSBERG en MANDELSTAM aan kristallen, zijn slechts organische vloeistoffen onderzocht<sup>1)</sup>, waarbij meestentijds de methode 2 is gevolgd. Ook de metingen, in dit proefschrift beschreven, zijn volgens ten 2<sup>o</sup>. gedaan.

#### § 4. *Beschrijving der methode.*

In de eerste plaats is van belang, om de metingen over een zoo groot mogelijk spectraalgebied uit te breiden. Daarom is als lichtbron een kwartskwiklamp gebezigd, waarbij het effect voor alle

<sup>1)</sup> L. S. ORNSTEIN und J. REKVELD, Zs. f. Phys. 61, 543, 1930; 65, 719, 1930.  
J. REKVELD, Zs. f. Phys. 68, 543, 1931.

————— Dissertatie Utrecht 1931.

S. C. SIRHAR, Ind. Journ. Phys. 6, 133, 1931.

M. WERTH, Phys. Rev. 39, 299, 1932.

G. ELLENBERGER, Ann. der Phys. [5] 14, 221, 1932.

K. HABERL, Ann. der Phys. [5] 21, 285, 1934.

sterke lijnen tusschen 4358 Å en de resonantielij 2537 Å werd gebruikt.

Groote lichtsterkte is altijd een van de voornaamste eischen bij een opstelling ter meting van het Raman-effect en om deze te bereiken, werd om kristal en lamp een cilindrische trommel met ellipsvormige doorsnede zoodanig aangebracht, dat het kristal zich in de eene en de lamp in de andere brandlijn bevond. Daar echter op die manier in hoofdzaak gereflecteerd licht in het kristal valt, was het reflectievermogen van het spiegelend oppervlak van groot belang, omdat immers de intensiteitsverhoudingen van het invallende licht bekend moeten zijn. Een zoo gering mogelijke selectiviteit is dus voordeelig. Zeer geschikt voor ons doel is Chroom, dat volgens FRÉDERICKSZ <sup>1)</sup> tusschen 2570 Å en 5790 Å een reflectiecoëfficiënt heeft, varieerend tusschen 60 en 72 %. Dit metaal heeft het voordeel van geringe selectiviteit, gecombineerd met een groot reflectievermogen voor het ultraviolet, terwijl ook het maken van electrolytische chroomspiegels geen groote bezwaren oplevert <sup>2)</sup>. De metingen van FRÉDERICKSZ zijn verricht aan een massief stuk gepolijst chroom. In ons geval werd een roodkoperen gepolijste en daarna electrolytisch verchromde trommel gebruikt. Het was daarom gewenscht, nog eens voor onze niet zoo erg volmaakte spiegels een ijking uit te voeren. Daartoe is in de eerste plaats de procentueele verandering van de reflectiecoëfficiënt in het hierboven genoemde gebied gemeten; deze bleek te bedragen 80 %, terwijl voor 5460 Å de waarde der reflectiecoëfficiënt 60 % was. De samenstelling van het in het kristal vallende licht blijkt juist zoo te zijn, alsof het geheel en al eenmaal tegen het chroomoppervlak is gereflecteerd. Men moet immers drie gevallen onderscheiden, te weten:

- a) er valt direct licht van de lamp in het kristal;
- b) er valt eenmaal gereflecteerd licht in het kristal;
- c) er valt driemaal gereflecteerd licht in het kristal.

De afmetingen van de trommel zijn zoodanig, dat de combinatie van a en c licht van dezelfde samenstelling als b levert. De cilindrische trommel, lang 30 cm., heeft een korte en een lange as van

<sup>1)</sup> V. FRÉDERICKSZ, Ann. der Phys. [4] 34, 780, 1911.

<sup>2)</sup> Het verchromen is geschied in het laboratorium voor electrochemie te Amsterdam, waarvoor ik Prof. Dr. A. H. W. ATEN groote dank verschuldigd ben.

de ellips van respectievelijk 22 en 23 cm., waardoor de afstand der twee brandlijnen 7 cm. wordt. Indien we veronderstellen, dat de kwiklamp een hoeveelheid  $I_1$  licht uitstraalt van een golflengte van 5460 Å en  $I_2$  van een golflengte van 2537 Å, worden de bedragen voor  $a$ ,  $b$  en  $c$  bij de golflengten:

	5460 Å	2537 Å
$a$	0.0005 $I_1$	0.0005 $I_2$
$b$	0.067 $I_1$	0.037 $I_2$
$c$	0.0012 $I_1$	0.0002 $I_2$
$a + c$	0.0017 $I_1$	0.0007 $I_2$

De hoeveelheden  $a$  en  $c$  tezamen vormen percentages van  $b$ , die voor de twee gevallen bedragen 2,5 % en 2 %.

De verandering van de samenstelling van het licht van  $b$ , vergeleken met het werkelijk invallende licht, is 0,5 %, een verschil dat geheel verwaarloosd kan worden.

Het vergelijkingsspectrum wordt opgenomen, door op de plaats van het kristal een chroomspiegel te plaatsen en zoo het licht van de kwiklamp via deze spiegel op de spleet van de spectrograaf te werpen.

De kwiklamp was een gewoon model kwartskwiklamp van HERAEUS, met een booglengte van ongeveer 12 cm., die bij de in dit hoofdstuk beschreven metingen met een stroomsterkte van ongeveer 2,0 Amp. werd gebruikt. Bij een grootere stroomsterkte bleek de lamp niet meer voldoende constant te branden.

Met een ventilator werd ter koeling lucht in de trommel geblazen; na een half uur bleek zich dan een constante temperatuur te hebben ingesteld. Deze constante temperatuur is noodzakelijk, opdat de kwiklamp constant brandt. Ook het kristal werd daardoor op een constante temperatuur van ongeveer 50° C. gehouden.

De kristallen, waaraan het onderzoek werd uitgevoerd, waren:

10. Een stuk helder rechthoekig kwarts van  $10 \times 15 \times 32$  mm.
20. Een helder kalkspaatprisma lang 43 mm. en met drie-hoeksijden van 35 mm.

Het kristalvlak, waardoor het verstrooide licht wordt waargenomen, staat loodrecht op al de kristalvlakken waar het licht invalt, terwijl het achtervlak zwart is gemaakt. Wanneer nu de brekingsindex groter is dan 1,42 kan, door de totale reflectie, geen kwiklicht zonder verstrooiing door het voorvlak worden waargenomen. Bij beide kristallen viel de richting van de optische as met die van waarneming tezamen.

Als spectrograaf werd een kwartsspectrograaf gebruikt van HILGER ( $E_1$ ), die een opening bezit van 1 op 11 en een dispersie van  $8 \text{ \AA}/_{mm}$  bij  $\lambda = 2500 \text{ \AA}$  en  $52 \text{ \AA}/_{mm}$  bij  $\lambda = 4600 \text{ \AA}$ , wat overeenkomt met  $120 \text{ cm}^{-1}/_{mm}$ , respectievelijk  $250 \text{ cm}^{-1}/_{mm}$ . Hieruit blijkt, dat de dispersie voor het Ramanspectrum niet sterk met de golflengte verandert. Het chassis maakt het mogelijk om de gebruikte, zeer dunne, fotografische platen iets krom in te klemmen, waardoor het spectrum in het geheele gebruikte spectraalgebied tegelijkertijd scherp kon worden gefotografeerd.

Intensiteitsmerken werden opgenomen door een kwartsbandlamp, met dezelfde kwartsoptiek als bij de kristalopnamen, af te beelden op de spleet van de spectrograaf. Daarbij werd gebruik gemaakt van een trapspleet, die, op de in het Utrechtsche Laboratorium gebruikelijke methode, met behulp van stukjes Gilettemes was vervaardigd. In fig. 4 is zoo'n trapspleet schematisch weergegeven, de

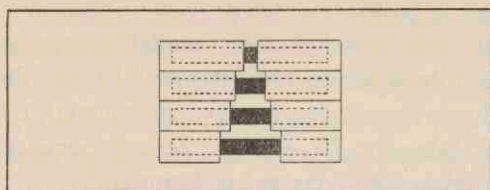


Fig. 4. Trapspleet, de spleetopeningen zijn zwart aangegeven.

scherpe zijde van de stukjes Gilettemes bevinden zich steeds aan de kant van de spleet. De zeven trappen tusschen 1,55 en 0,11 mm. inliggende en waarvan iedere opvolgende ongeveer  $1,5 \times$  zoo breed is als de voorgaande, zijn zoodanig gemaakt, dat de middens van alle spleten boven elkaar liggen. De kwartsbandlamp was in het Utrechtsche Laboratorium zoo geijkt, dat voor iedere te gebruiken stroomsterkte ook de temperatuur van het bandje bekend was. Met

behulp van de emissiecoëfficiënten van Wolfram, zooals deze in de laatste tijd nog zeer nauwkeurig door HAMAKER zijn gemeten<sup>1)</sup>, is dus ook de spectrale intensiteitsverdeeling van de lamp bekend voor het geheele gebied van mijn metingen tot  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  toe. Een volstrekt noodzakelijke eisch bij een dergelijke opstelling is een volkomen homogene verlichting der spleet. Hoewel over het algemeen een bandlamp vrij homogeen van intensiteit over zijn oppervlak is, werd toch nog daarenboven de lamp onscherp afgebeeld op de spleet van de spectrograaf om deze volkomen homogeniteit te bereiken. Door zonder trapspleet een opname te maken, werd gecontroleerd, dat werkelijk de spleet homogeen genoeg verlicht was.

Als platen werden Ilford Iso Zenith  $10 \times 25 \text{ cm}$ . gebruikt, welke uit extra dun glas vervaardigd zijn. Er werd in rodinal 1:20 gedurende 7 minuten ontwikkeld.

Zoowel van kwarts als van kalkspaat moest worden nagegaan, in hoeverre selectieve absorptie van de kristallen nog correcties van de meetresultaten noodzakelijk maakte. Bij kwarts bleek, dat in deze geest geen enkele correctie noodzakelijk was; het door mij gebruikte kristal was tot  $2537 \text{ \AA}$  volkomen doorzichtig. Bij kalkspaat daarentegen was het noodig de absorptiecoëfficiënten  $\alpha$  voor verschillende golflengten te bepalen. Daartoe werd het kristal, dat een dikte van 43 mm. heeft, tusschen twee kwartsplaatjes ingeklemd, terwijl zich tusschen kristal en kwartsplaatjes een dun laagje glycerine bevond. Het doorgelaten licht van deze combinatie werd vergeleken met het licht, dat alleen door twee volmaakt identieke kwartsplaatjes eveneens met glycerine ertusschenin werd doorgelaten. Daarbij werd glycerine gebruikt, om:

10. de reflectie tegen het voorvlak van het kristal sterk te verminderen. De brekingsindex van glycerine komt n.l. vrijwel overeen met die van de buitengewone straal van  $\text{CaCO}_3$ , terwijl

$\frac{n_o}{n_{\text{glycerine}}} = 1,14$  in het door mij gebruikte gebied, zoodat ook daar de reflectiecorrectie van FRESNEL, minder dan 1%, geheel te verwaarlozen is.

20. de zwakke polijstkrassen van het kristal op deze manier zoo weinig mogelijke storingen te laten geven.

1) H. C. HAMAKER, Diss. Utrecht 1934.

30. deze stof goed doorzichtig is voor ultraviolet licht.

De absorptie werd fotografisch bepaald, waarbij door het kristal een evenwijdige bundel *Hg*-licht viel. Met een kwartsspectrograaf van FUESS, waarvan de spleet van een platinatrapverzwakker voorzien was, werden de *Hg*-spectra op Ilford Iso Zenith-platen gefotografeerd. De spleet werd zeer breed genomen (ongeveer 2 mm.), om zoodoende gemakkelijk een kwiklijn in de spleetrichting te kunnen fotometreeren. Uit iedere gefotometreerde lijn kon zoodoende een zwartings-intensiteitskromme worden gemaakt en de verplaatsing van deze kromme voor het licht door het kristal + kwartsplaatjes en door het kristal alleen gaf zoodoende een maat voor de lichtabsorptie.

In de literatuur zijn weinig kwantitatieve gegevens te vinden over de lichtabsorptie in het ultraviolet van kalkspaat. Alleen PFLÜGER<sup>1)</sup> geeft enkele cijfers, die zeer goed aanpassen aan de door mij verkregen resultaten. De waarnemingen zijn weergegeven in tabel 3 en fig. 5.

TABEL 3.  
Absorptiecoëfficiënt van kalkspaat als functie van de golflengte.

Golflengte in Å	absorptiecoëfficiënt	
	Pflüger	eigen meting
2140	3.35	—
2310	1.00	—
2400	0.58	—
2540	—	0.40
2580	0.30	—
2800	0.16	—
3130	—	0.12
3350	—	0.090
3910	—	0.092
4910	—	0.078

<sup>1)</sup> A. PFLÜGER, Phys. Zf. 5, 215, 1904.

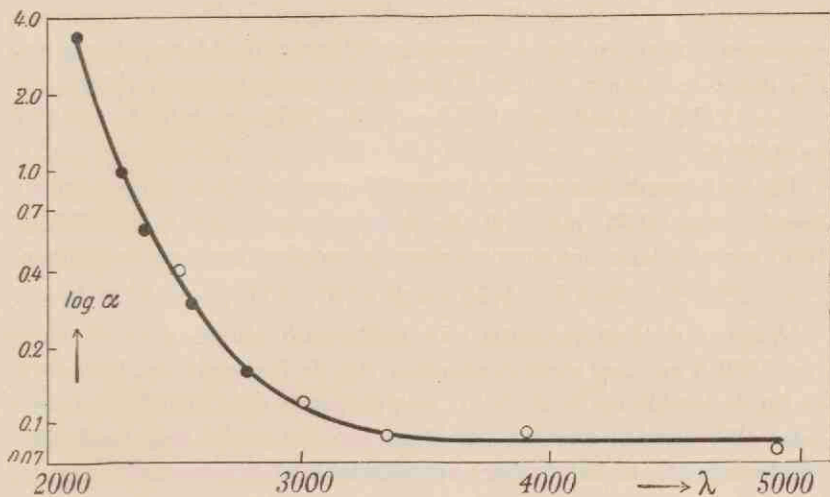


Fig. 5. Absorptiecoëfficiënt van kalkspath als functie van de golflengte.

De absorptiecorrectie werd nu aangebracht door voor ieder volume-element de grootheid

$$\omega e^{-\alpha_1 x} e^{-\alpha_2 y}$$

te berekenen, waarin beteekenen:

$\omega$  = de ruimtehoek waarbinnen de Ramanstraling van het beschouwde volume-element wordt waargenomen;

$\alpha_2$  = de absorptiecoëfficiënt voor de golflengte  $\lambda_2$  van het invallende *Hg*-licht;

$\alpha_1$  = de absorptiecoëfficiënt voor de golflengte van de Ramanfrequentie, die hoort bij de kwiklijn  $\lambda_2$ ;

$x$  = de weg, die het Ramanlicht vanaf het beschouwde volume-element nog door het kristal heeft af te leggen;

$y$  = de weg, die het kwiklicht heeft af te leggen vanaf het kristalvlak tot aan het beschouwde volume-element.

Een sommatie over alle volume-elementen geeft nu de gevraagde absorptiecorrectie.

Bij onze waarnemingen van de Ramanstralen werden nu de volgende opnamen op een plaatje gemaakt:

10. Het door het kristal verstrooide licht. Bij een belichtingstijd van 60 tot 80 uur en een spleetbreedte van 0,04 mm., werden bij



kwarts voor de Ramanlijn  $\nu_{kn} = 465 \text{ cm}^{-1}$  voldoende intensieve opnamen verkregen, om de intensiteit bij verschillende van de sterkste Hg-lijnen te kunnen meten. Hiervoor kwamen in aanmerking:

$\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ; 3126 en 3132  $\text{\AA}$ ; 3650, 3655 en 3663  $\text{\AA}$ ; 4047  $\text{\AA}$  en 4358  $\text{\AA}$ .

Bij kalkspaaht konden zoo voor 25 uur belichten en een spleetbreedte van 0,02 mm. bij de Ramanfrequenties  $\nu_{kn} = 288$  en  $1088 \text{ cm}^{-1}$  goede opnamen verkregen worden voor de kwiklijnen:

$\lambda = 2537 \text{ \AA}$ ; 2893  $\text{\AA}$ ; 3126 en 3132  $\text{\AA}$ ; 4047  $\text{\AA}$  en 4358  $\text{\AA}$ .

Wegens de luminescentie van kalkspaaht ontstond in de buurt van 3800  $\text{\AA}$  een zoo sterk continuum, dat de Ramanlijnen, behoorende bij de kwiklijnen in de buurt van de groep van 3660  $\text{\AA}$ , niet meer behoorlijk konden worden gemeten. Om het veelal nog hinderlijke continuum ook in het verdere spectraalgebied te verminderen, werd hier ook een veel nauwere spleet gekozen dan bij de kwartsopnamen.

2<sup>o</sup>. Het aan een chroomspiegel gereflecteerde licht van de kwiklamp. Waar de intensiteit van de zoo verkregen kwiklijnen van dezelfde orde van grootte moet zijn als die van de Ramanlijnen en het tevens gewenscht is de belichtingstijden ongeveer gelijk te kiezen aan die onder ten 1<sup>o</sup>, moest het kwiklicht, niet selectief, verzwakt worden. Zeer bruikbaar voor dit doel was fijn kopergaas, dat met behulp van salpeterzuur zwart werd gebrand<sup>1)</sup>. Waar de intensiteit van een Ramanlijn in verhouding tot de intensiteit van het invallende licht zoo sterk toeneemt naar het ultraviolet, moesten twee opnamen van het kwiklicht worden gemaakt om overal vergelijkbare intensiteiten te verkrijgen.

3<sup>o</sup>. Het door de kwartsbandlamp uitgezonden continue licht. Op iedere plaat werden drie stellen zwartingsmerken opgenomen met bandlamp en trapspleet. Alleen voor de Ramanlijn  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$  bleek het noodzakelijk een correctie aan te brengen voor de selectieve gevoeligheid van de opstelling.

Het uitmeten der platen gebeurde op de gebruikelijke wijze door fotometreeren van de opnamen met de microfotometer van MOLL. Voor de intensiteit van de Raman- en kwiklijnen werd niet de topintensiteit gemeten, maar punt voor punt werd het fotogram omgezet

<sup>1)</sup> CHR. WINTER, Zs. f. wiss. Photogr. 22, 125, 1923.

GR. LANDSBERG, Zs. f. Phys. 46, 106, 1928.

in intensiteit en het oppervlak van de zoo verkregen lijn bepaald. Dit omzetten van zwarting in intensiteit geschiedde met een door WOUDA <sup>1)</sup> geconstrueerd apparaat.

Bij de berekening van de relatieve intensiteitsverhouding tusschen Raman- en kwiklijn, werd steeds direct de som van de beide lijnen 3126 en 3132 Å genomen, evenals de som van de drie lijnen bij 3660 Å. Daar zoodoende de metingen bij 3130 Å de grootste nauwkeurigheid bereiken, zijn steeds, om de verschillende opnamen met elkaar te vergelijken, de resultaten bij deze golflengten aan elkaar gelijk gesteld.

### § 5. Meetresultaten bij kwarts <sup>1)</sup> en kalkspaaht.

De kwantitatieve resultaten van de metingen aan kwarts en kalkspaaht zijn vereenigd in de tabellen 4, 5 en 6 en voorgesteld in fig. 6, 7 en 8.

Hierbij zijn achter elkaar in kolommen de metingen vereenigd van verschillende opnamen I, II, enz. De volgende kolom geeft het gemiddelde van deze metingen aan, daarna volgt een kolom die de quotiënten geeft, gecorrigeerd voor de absorptie bij de respectieve golflengten (bij kwarts was, gelijk wij zagen, geen correctie noodig), terwijl tenslotte voor de Ramanlijn  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$  nog een kolom optreedt, waarin deze cijfers zijn gecorrigeerd voor de selectieve gevoeligheid van de geheele opstelling. Deze laatste correctie is niet voor iedere plaat afzonderlijk aangebracht, aangezien de gevoeligheidskrommen voor de verschillende platen zeer weinig van elkaar bleken af te wijken.

Verder zijn in de tabel opgenomen cijfers, die aangeven hoe de intensiteitsverhouding van Raman- en kwiklicht zou zijn veranderd, indien alleen de evenredigheid met  $(\nu - \nu_{kn})^4$  bestond.

Het blijkt nu, dat bij kwarts, waar de metingen een minder groote nauwkeurigheid hebben dan bij kalkspaaht, binnen de meetfouten niet van een afwijking van evenredigheid met  $(\nu - \nu_{kn})^4$  kan worden gesproken.

Bij kalkspaaht komen wel afwijkingen voor en deze zijn

<sup>1)</sup> J. WOUDA, Zs. f. Phys. 79, 511, 1932.

<sup>2)</sup> Zie ook L. S. ORNSTEIN, J. J. WENT und A. H. W. ATEN, Zs. f. Phys. 82, 750, 1933.

TABEL 4.

Frequentie afhankelijkheid van de intensiteit voor  $\nu_{kn} = 465 \text{ cm}^{-1}$  van kwarts.

$\lambda_{Hg}$	$I_{kn}/I_{Hg}$					$(\nu - \nu_{kn})^2$
	I	II	III	IV	gem.	
4358	0.84	—	0.84	—	0.84	1.00
4047	1.43	—	1.48	—	1.45	1.35
3663	1.56	1.95	1.56	—	1.70	2.04
3130	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.85
2537	—	6.9	11.5	9.4	9.3	9.2

TABEL 5.

Frequentie afhankelijkheid van de intensiteit voor  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$  van kalkspaat.

$\lambda_{Hg}$	$I_{kn}/I_{Hg}$						$(\nu - \nu_{kn})^2$	vermenigvuldigingsfactor
	I	II	III	gem.	met abs. corr.	met plaatcorr.		
4358	0.94	0.92	0.94	0.93	0.93	1.00	1.00	1.00
4047	—	1.67	1.20	1.43	1.43	1.45	1.35	1.07
3130	4.1	4.1	4.1	4.1	4.15	5.00	3.95	1.27
2893	8.8	8.6	—	8.7	9.3	9.7	5.45	1.78
2537	16.1	14.3	15.3	15.2	21.8	22.4	9.4	2.38

TABEL 6.

Frequentie afhankelijkheid van de intensiteit voor  $\nu_{kn} = 288 \text{ cm}^{-1}$  van kalkspaat.

$\lambda_{Hg}$	$I_{kn}/I_{Hg}$				$(\nu - \nu_{kn})^2$	vermenigvuldigingsfactor
	I	II	gem.	met abs. corr.		
4358	1.07	1.05	1.06	1.06	1.00	1.06
4047	1.34	1.40	1.37	1.37	1.35	1.02
3130	4.4	4.4	4.4	4.6	3.80	1.21
2537	11.0	15.2	13.1	20.5	8.85	2.32

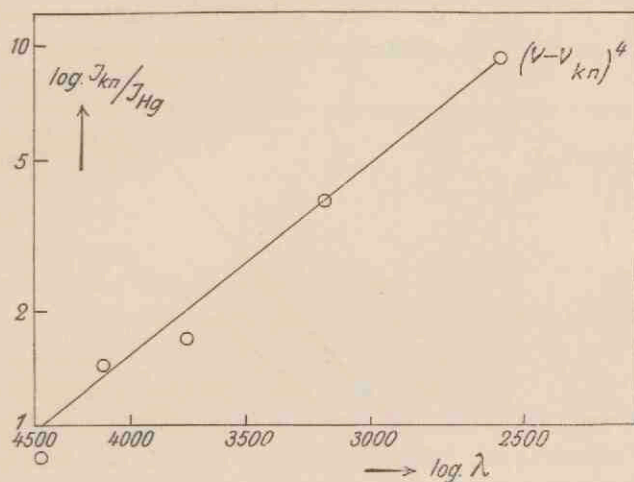


Fig. 6. Intensiteit van een Ramanlijn als functie van de frequentie van het ingestraalde licht.  $\nu_{kn} = 465 \text{ cm}^{-1}$  van kwarts.

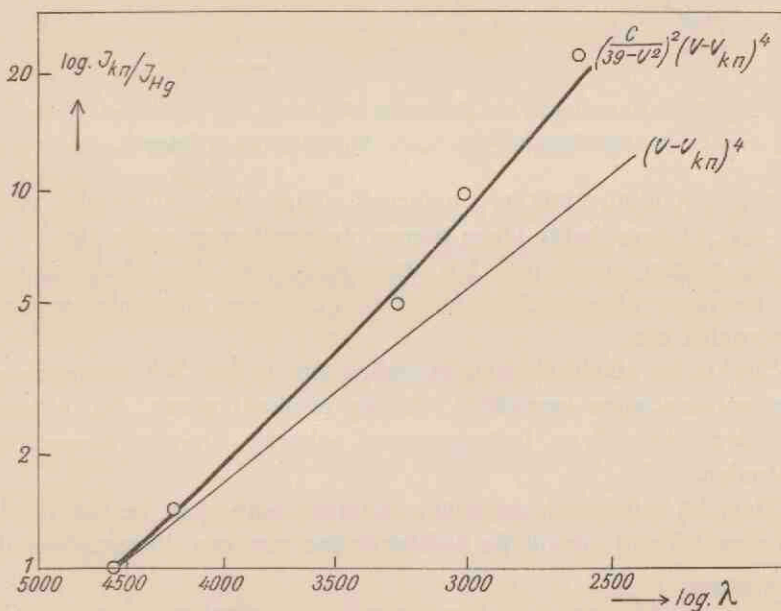


Fig. 7. Intensiteit van een Ramanlijn als functie van de intensiteit van het ingestraalde licht.  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$  van kalkspaat.

zoodanig, dat voor de twee geheel verschillende trillingen  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$  en  $\nu_{kn} = 288 \text{ cm}^{-1}$  1) de factor, waarmee de inten-

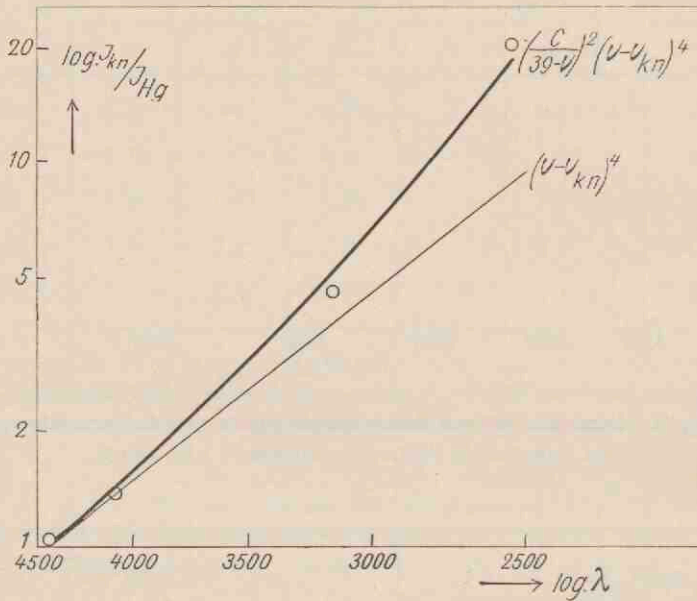


Fig. 8. Intensiteit van een Ramanlijn als functie van de intensiteit van het ingestraalde licht.  $\nu_{kn} = 288 \text{ cm}^{-1}$  van kalkspaat.

siteitsverhouding sterker toeneemt naar het ultraviolet dan  $(\nu - \nu_{kn})^4$ , voor beide lijnen binnen de meetfouten gelijk zijn.

Nu moeten, zooals in § 3 is uiteengezet, voor deze afwijking een of meerdere absorptiefrequenties in het verre ultraviolet verantwoordelijk zijn.

Slechts bij alkalihalogeene kristallen zijn in het Schumanngebied absorptiemetingen verricht<sup>2)</sup>, die als resultaat geven, dat, althans bij deze kristallen, buitengewoon scherpe absorptiefrequenties optreden.

Daar bij kalkspaat dergelijke metingen ontbreken, bestaat alleen de mogelijkheid om uit de brekingsindex met een dispersieformule

1)  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$  is de totaal symmetrische inwendige trilling der  $\text{CO}_2$ -groep en  $\nu_{kn} = 282 \text{ cm}^{-1}$  is een der uitwendige trillingen.

2) R. HILSCH und R. W. POHL, Zs. f. Phys. 59, 812, 1930.

de ligging van een of meerdere van deze frequenties te bepalen.

Getracht is, met behulp van de volgende formules, de absorptiefrequenties te bepalen, n.l.:

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{f_i}{v_i^2 - v^2} \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \quad (5)$$

waarin:

$n$  = brekingsindex;

$v_i$  = ultraviolette absorptiefrequentie;

$f_i$  = overgangswaarschijnlijkheid voor de desbetreffende frequentie  $v_i$ ;

$v$  = frequentie, waarbij  $n$  wordt gemeten.

Gaat men bij kalkspaat het verloop van  $n$ , na voor een golflengtegebied van 2000 Å tot 5000 Å (juist dit gebied is gekozen, daar de Ramanmetingen ver binnen dit interval liggen), dan blijkt een beschrijving met één enkele frequentie voor het ultraviolet mogelijk, n.l.:

$$n^2 - 1 = \frac{144}{122 - v^2} \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \quad (6)$$

als wordt genomen  $v = \frac{1}{\lambda}$  en  $\lambda$  wordt uitgedrukt in  $m\mu$ . Men heeft hier dus een absorptiefrequentie  $v^2 = 122$ , wat overeenkomt met een golflengte van 900 Å.

Voor de gewone straal van kalkspaat heeft men een iets gecompliceerder formule, daar hier niet meer de beschrijving met een enkele absorptiefrequentie mogelijk blijkt te zijn; men kan daar n.l. de dispersie beschrijven door:

$$n^2 - 1 = \frac{137}{100 - v^2} + \frac{12,2}{39 - v^2} \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots \quad (7)$$

De golflengten van de twee absorptiegebieden zijn dus respectievelijk:

$$\lambda_1 = 1000 \text{ Å} \text{ en } \lambda_2 = 1600 \text{ Å}.$$

Het is nu de vraag in hoeverre de factoren, die in de laatste kolom van tabel 5 en 6 staan, met een dispersieformule, waarin deze absorptiefrequenties voorkomen, kunnen worden beschreven.

Het blijkt nu, dat men voor de beide geheel verschillende Raman-frequenties met een enkele absorptiefrequentie de meetresultaten binnen de proeffouten kan beschrijven. Deze frequentie van 1600 Å valt samen met die in het tweede lid van vergelijking 7 (zie tabel 7 en fig. 7 en 8).

TABEL 7.  
Afwijking van  $(\nu - \nu_{\text{lin}})^2$  voor kalkspaaht

$\lambda_{\text{Hg}}$	Gemiddelde factor tabel 5 en 6	$\left(\frac{C}{39-r^2}\right)^2$
4358	1.03	1.00
4047	1.05	1.05
3130	1.24	1.37
2893	1.78	1.55
2537	2.35	2.08

De grootste afwijking vertoont de Ramanlijn bij 2893 Å, doch dat is niet te verwonderen aangezien hier slechts over 2, tegenover anders 5, metingen kon worden gemiddeld, terwijl men bovendien met een vrij zwakke Ramanlijn te doen heeft, zoodat ook daardoor de nauwkeurigheid van de meting niet zeer groot is.

De gemiddelde afwijking tusschen kolom 2 en 3 van tabel 7 bedraagt 6 %, maar toch schijnt een kleine systematische afwijking te bestaan, n.l.: bij 3000 Å liggen alle meetpunten te laag en bij 2537 Å vrijwel alle te hoog, alhoewel dit slechts respectievelijk 5 en 8 % is.

Het feit, dat vrijwel alleen de absorptiefrequentie bij 1600 Å van invloed is, kan wellicht op de volgende wijze aannemelijk worden gemaakt.

PLACZEK gebruikt vaak ter karakteriseering van het Raman-effect de polariseerbaarheid  $\alpha$ , die direct samenhangt met het elektrische moment en gaat dan de verandering van de polariseerbaarheid na bij verandering van de plaats der kernen t.o.v. elkaar. Voert men

normaalcoördinaten  $q_j$  in, dan is dus de volgende ontwikkeling voor  $\alpha$  op te schrijven :

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_j \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_j} \right)_0 q_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_j q_k + \dots \quad (8)$$

In deze sterk convergente reeks veroorzaakt de term  $\alpha_0$  de Rayleighsche verstrooiing, het tweede lid de Ramanverstrooiing, terwijl verdere termen samenhangen met combinatie en boventonen. Gaat men dus voor het Ramaneffect in de dispersieformule (bijv. verg. 5), alle termen ontwikkelen naar de normaalcoördinaten, dan zullen in eerste benadering alleen de  $f$ 's een functie van de coördinaten zijn. Als nu voor de verschillende kerntrillingen de electronensfeer van het molecuul verschillend wordt beïnvloed — en dit is zeer goed denkbaar — dan volgt hieruit direct, dat aan de opvolgende termen van de dispersieformule voor het Ramaneffect een ander gewicht toekomt dan bijv. voor de brekingsindex.

#### § 6. *Intensiteitsverhouding van verschillende Ramanlijnen bij kalkspaat.*

De theorie leert weinig omtrent de intensiteit van de verschillende Ramanlijnen, wel geeft zij enkele zeer algemeene uitspraken over hun onderling verband, zooals bijv. dat groote intensiteit zal bezitten een totaalsymmetrische trilling. Wij geven toch de bij kalkspaat gegeven waarden hier weer.

De gebruikte opstelling wordt in hoofdstuk III § 7 beschreven. De intensiteit is ook hier weer uit het oppervlak van de uit het fotogram in intensiteiten omgerekende Ramanlijnen afgeleid. In dit geval was hier nog veel meer reden voor dan in de vorige paragrafen, daar toch iedere Ramanlijn een haar eigen lijnvorm bezit, terwijl het de bedoeling was de energie te bepalen, die bij een bepaalde Ramanovergang als geheel werd geëmitteerd.

Tabel 8 geeft de resultaten van de metingen, waarbij voor de selectieve gevoeligheid van het apparaat reeds is gecorrigeerd. De temperatuur van het kristal was bij de opname ongeveer 150° C.

Uit deze tabel blijkt, dat :

10. de totaalsymmetrische trilling  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$ , waarbij de C en Ca-atomen stil staan en de O-atomen in radiale richting naar het C-atoom toe, resp. er van af trillen, de grootste intensiteit heeft.



TABEL 8.

Intensiteitsverhouding tusschen de verschillende Ramanlijnen van kalkspath.

$\nu_{kn}$	Intensiteit
155 $\text{cm}^{-1}$	140
288 ..	200
714 ..	21
1088 ..	210
1440 ..	8
1740 ..	5

2<sup>0</sup>. de infrarood frequentie van  $11,38 \mu = 880 \text{ cm}^{-1}$ , die in het Raman-effect verboden is<sup>1)</sup>, komt zij het dan ook met geringe intensiteit voor als eerste boventoon, immers  $2 \times 870 \text{ cm}^{-1} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ . Men zou het ook zoo kunnen uitdrukken, dat in verg. 8 in de reeksontwikkeling de tweede term nul wordt, maar de derde niet.

3<sup>0</sup>. de twee inwendige  $\text{CO}_3$ -frequenties  $\nu_{kn} = 714 \text{ cm}^{-1}$  en  $1440 \text{ cm}^{-1}$  komen, wat hun golflengte betreft, ongeveer overeen met de infrarood frequenties van  $14,2 \mu$  en  $6,8 \mu$ . Zij zijn in het vrije  $\text{CO}_3$ -ion verboden, doch in het kalkspath-molecuul kunnen ze optreden, omdat men hier steeds een combinatie van twee  $\text{CO}_3$ -groepen moet beschouwen, die door spiegeling aan een symmetriecentrum uit elkaar ontstaan. Bij iedere inwendige  $\text{CO}_3$ -trilling kan men dus een symmetrische en een antisymmetrische verwachten, waarvan de eerste actief voor het Raman-effect, de tweede actief voor het ultra-rood is<sup>2)</sup>. De intensiteit van deze twee lijnen is echter toch vrij gering.

1) Deze trilling is verboden op grond van het feit dat men, door  $180^\circ$  verder in de phase te gaan, een identieke toestand terug vindt.

2) Zie G. PLACZEK, Leipziger Vorträge, Engelsche uitgave.

### HOOFDSTUK III.

#### Intensiteit der Ramanlijnen bij verschillende temperatuur van het kristal.

##### § 7. Beschrijving van de gebruikte opstelling.

Het lag in de bedoeling, vergelijkende metingen der Ramanlijnen in een uitgestrekt temperatuurgebied uit te voeren en hierbij, vooral ook in verband met hetgeen in § 11 zal blijken, zeer lage temperaturen te bereiken. Tenslotte zijn de metingen bij vier temperaturen uitgevoerd:

- a)  $-180^{\circ}$  C. door het kristal met vloeibare lucht te koelen;
- b)  $+20^{\circ}$  C. „ „ „ „ leidingwater te koelen;
- c)  $+100^{\circ}$  C. „ „ „ „ kokend water te koelen;
- d)  $+150^{\circ}$  C. „ „ „ „ niet te koelen en dus met behulp van de kwiklamp te verwarmen.

De kristallen, waaraan het onderzoek werd verricht, waren, evenals in het vorige hoofdstuk, kwarts en kalkspaat. Voor de eerstgenoemde stof is een stuk van veel grootere afmetingen gebruikt dan in het vorige hoofdstuk. Dat was noodzakelijk omdat, bij de hieronder te beschrijven metingen, het verkrijgen van voldoende intensiteit van nog veel grooter belang was dan bij de voorgaande metingen. De afmetingen van het thans gebruikte kwartskristal bedroegen  $21 \times 25 \times 43$  mm.<sup>1)</sup> Nadat bij een der metingen bij  $-180^{\circ}$  spleten in het kalkspaatkristal waren opgetreden, is verder gewerkt met een stuk kalkspaat van  $19 \times 21 \times 42$  mm.

Daar het de bedoeling was om bij de opname bij lage temperatuur het kristal in de vloeibare lucht te dompelen, was het noodig een speciaal Dewarvat hiervoor te doen blazen. De vorm hiervan is in

---

<sup>1)</sup> Het slijpen en polijsten van dit kristal is, evenals het polijsten van enkele vlakken van het kalkspaatkristal, met zeer veel zorg verricht in het mineralogisch instituut te Utrecht.

fig. 9 aangegeven. Het geheel moest, om bestand te zijn tegen vloeibare lucht, uit hard glas vervaardigd worden. Het was noodzakelijk, dat de twee vlakke voorvensters *a* ook uit hard glas bestonden,

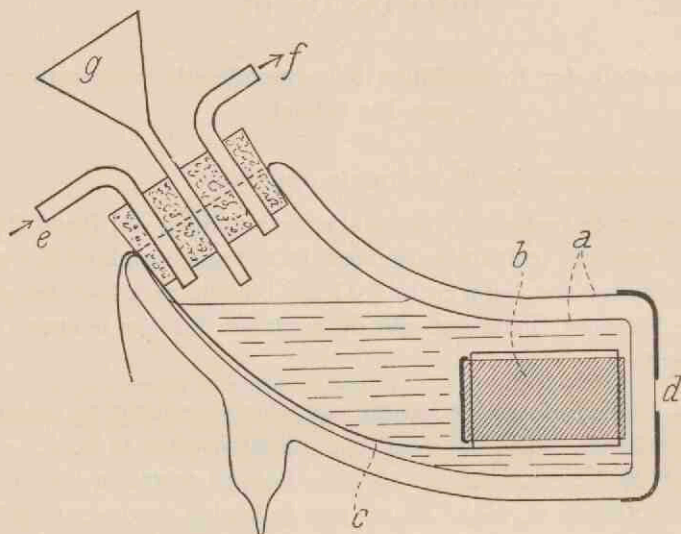


Fig. 9. Dewarvat met kristal: *a* = Dewarvat; *b* = kristal; *c* = raam van koperdraad waarin het kristal rust; *d* = waarnemingsopening; *e* = aanvoer van de gedroogde lucht; *f* = luchtafvoer; *g* = trechter voor het bijvullen van de vloeibare lucht.

ze werden daartoe geslepen uit stukken plat geknepen buis. Het kristal *b* kon door middel van een raam van koperdraad *c*, waarin het vastgeklemd zat, op de juiste plaats in het Dewarvat worden geplaatst. Evenals de achterkant van het kristal was de voorkant van het Dewarvat zwart geverfd, een kleine opening *d*, die dienst deed voor het waarnemen van het verstrooide licht, was vrijgelaten.

Voor de opnamen bij de verschillende temperaturen waren nu nog de volgende voorzorgen noodig, die wij achtereenvolgens behandelen:

Bij  $-180^{\circ}$  C.

De grootste moeilijkheden traden bij de metingen bij deze temperatuur op, omdat zich in de vloeibare lucht ijs vormde en dit ijs zich bij voorkeur op het kristal en niet op de glaswand afzette. Het nadeel, dat het ijs veroorzaakte, was niet zoozeer de vermindering van de intensiteit van het licht, dat in het kristal viel, als wel de

lichtreflectie aan het ijs, dat zich tegen het voorvlak van het kristal afzet. De aard van het oppervlak schijnt van groote invloed op de ijsafzetting te zijn; een dun laagje amylocetaat maakte de toestand, hoewel niet bevredigend, toch al veel beter. Om de ijsvorming zoo veel mogelijk te voorkomen, werd door de buis *e* voortdurend sterk gedroogde, koolzuurvrije lucht in het Dewarvat geblazen. Voor de afvoer van de lucht diende de buis *f*. Tenslotte werd door filtreeren van de vloeibare lucht, door filtreerpapier in de trechter *g* aan te brengen, bij het vullen en bijvullen van het vat er zorg voor gedragen, dat ook de ingevoerde vloeibare lucht ijsvrij was. Gedurende de opname werd iedere 3 à 5 minuten een weinig vloeibare lucht toegevoegd. Voor een opnametijd van  $1\frac{1}{2}$  à 2 uur was zoodoende een hoeveelheid van 2 à 3 L. vloeibare lucht noodig. Uit dit laatste feit blijkt wel de noodzaak van zoo kort mogelijke belichtingstijden. Groote zorg moest worden besteed aan het eerste vullen van het vat om te voorkomen, dat het kristal door te snelle plaatselijke afkoeling zou springen; hiervoor werd dan ook steeds zeer veel tijd genomen.

Bij  $+20^{\circ}\text{C}$ .

Deze temperatuur werd bereikt door koelen met doorstroomend leidingwater; een hevel, die onder geen omstandigheden leeg kan loopen (fig. 10), droeg zorg voor de afvoer van het water. De temperatuur, die men krijgt, hangt af van de doorstroomsnelheid van het water, maar zonder veel moeite was hij constant te houden tot op  $1^{\circ}$ .

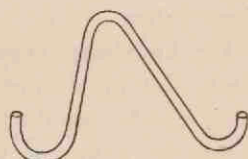


Fig. 10. Hevel.

Bij  $+100^{\circ}\text{C}$ .

Laat men het koelwater niet meer stroomen, dan wordt het door de kwiklamp zoo sterk verhit, dat het tenslotte gaat koken, waarbij het dus een zeer constante temperatuur heeft. Een tweede kwiklamp, die later werd gebruikt, kon de temperatuur niet zoo sterk doen stijgen en er werden dan temperaturen van ongeveer  $90^{\circ}\text{C}$ . bereikt, doch ook hier bleek de constantheid voldoende te zijn.

Bij  $+150^{\circ}\text{C}$ .

Bij deze opname moest van te voren het dunne laagje amylocetaat van het kristal worden verwijderd, daar dit door de hooge

temperatuur ondoorzichtig werd. Deze temperatuur werd bereikt door de lamp zoo lang te laten branden totdat zich een stationnaire toestand heeft ingesteld.

Bij de metingen van  $20^{\circ}$  en  $100^{\circ}$  C. werd de temperatuur gemeten met een kwikthermometer in de vloeistof, men mag dan wel aannemen, dat in eerste benadering het kristal dezelfde temperatuur heeft. Bij de hoogste temperatuur zou deze meting grootere fouten opleveren door de sterke straling van de kwiklamp en hier is dan ook de temperatuur bepaald op de in de volgende § beschreven wijze.

Een moeilijkheid bestond bij de metingen bij  $-180^{\circ}$  C. en in mindere mate ook nog bij die van  $100^{\circ}$  C. Zij werd veroorzaakt door het niet volkomen vlak zijn van het binnenste glasvenster *a*. Dit venster is n.l. eerst wel voldoende vlak geslepen, doch bij het insmelten wordt de vlakheid, speciaal naar de randen toe weer verstoord en het gevolg hiervan is, dat er eenige ruimte tusschen kristal en venster open blijft, waar belletjes van de kokende vloeibare lucht langs stroomen, die veel licht door verstrooiing in de spectrograaf doen vallen.

De kwiklamp verwarmt de buitenkant van het Dewarvat zoo sterk, dat bij de opname bij  $-180^{\circ}$  het voorvenster *a* net ijsvrij blijft, zoodat om dit te bereiken geen speciale verwarming behoefde te worden aangebracht.

De gebruikte kwiklamp van speciale constructie is in het laboratorium vervaardigd. Waar juist bij de lage temperatuuropname zooveel kans op valsch verstrooid licht bestond, was er bezwaar tegen het gebruik van een gewone kwiklamp van HERAEUS, daar deze, bij de hooge temperatuur waarbij de lamp brandt, een vrij sterk continuum in het spectrum doet opkomen. Veel beter voor ons geval was dan ook een kwikontladingsbuis, die een aanmerkelijk lagere temperatuur heeft. De vorm van de lamp, die in fig. 11 is weergegeven, was zoo gekozen, dat zij zich als een spiraal om het kristal heen bevond en dus min of meer gelijkmatig van alle kanten licht in het kristal laat vallen.

In de lamp bevinden zich twee oxydkathoden, die via twee transformatoren voor 4 volt zwak rood gloeiend worden gemaakt. De buis bevat een druppel kwik en eenige mm. *He* voor het ontsteken. Andere edelgassen konden niet worden gebruikt, aangezien dan spectraallijnen van deze gassen te dicht in de buurt van de te meten

Ramanlijnen zouden vallen. Het ontgassen van een dergelijke lamp dient met buitengewoon groote zorg te geschieden als men een zuiver kwikspectrum wil verkrijgen. De lamp zelf werd gevoed uit een transformator, die secundair 2000 Volt leverde bij een primaire

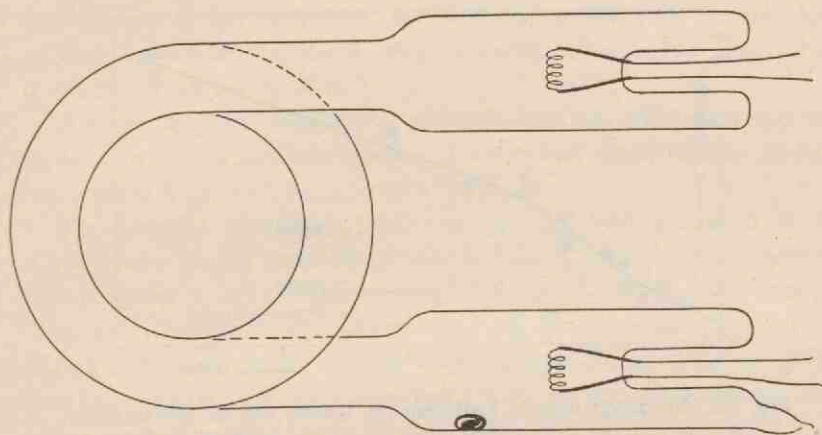


Fig. 11. Kwiklamp.

spanning van 220 Volt 50 perioden. De stroomsterkte van de lamp werd nu geregeld door een weerstand in de primaire keten.

Het was nu in de eerste plaats van belang na te gaan, hoe de intensiteit van de kwiklijnen verandert met de stroomsterkte. Met behulp van een kleine pyrometer zijn de intensiteiten van de gele kwiklijn bij  $\lambda=5890 \text{ \AA}$ , de groene bij  $5460 \text{ \AA}$  en de blauwgroene bij  $4916 \text{ \AA}$  gemeten bij stroomsterkten tusschen 1 en 4 Ampère en daarbij bleek (zie fig. 12), dat voor al deze lijnen de toename ongeveer gelijk was, zoodat mag worden aangenomen, dat de lijn  $\lambda=4358 \text{ \AA}$ , die tot hetzelfde triplet behoort als  $\lambda=5460 \text{ \AA}$ , zich ongeveer gelijk zal gedragen. Uit de grafiek ziet men wel, dat verhoogen van de stroomsterkte niet bijzonder veel voordeel medebrengt, temeer daar bij grootere stroomsterkte ook de temperatuur van de lamp sterk toeneemt. Deze toename van de temperatuur heeft als nadeel:

10. een nog veel grooter gebruik van vloeibare lucht;
20. een toename van het continuüm in het spectrum;
30. een eventueel smelten van het glas van de ontladingsbuis,

waardoor hij samenknijpt, daar de kwikdruk ver onder 1 atmosfeer blijft.

De stroomsterkte, waarbij de opnamen zijn gemaakt, bedroeg steeds ongeveer 1,5 Amp.

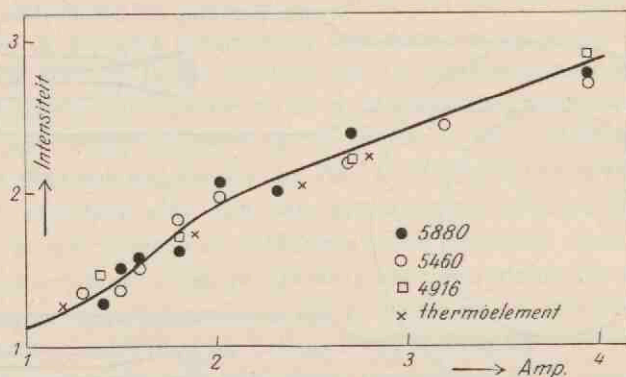


Fig. 12. Intensiteit van de kwiklamp als functie van de stroomsterkte, gemeten aan verschillende kwiklijnen en met een thermo-element.

Het geheel van kwiklamp en Dewarvat bevond zich in een kleine blikken trommel, inwendig diffuus wit reflecteerend gemaakt met behulp van magnesiumoxyde, waaruit alleen het achterste deel van het Dewarvat en de gloeikathoden van de kwiklamp staken. In deze trommel bevond zich vlak voor  $d$  (zie fig. 9) ook weer een kleine opening voor de waarneming van het verstrooide licht, terwijl in de zijwand van de trommel een klein gaatje was geboord, om de intensiteit van het door de kwiklamp uitgezonden licht gedurende de opname te kunnen registreren. Dit laatste was noodzakelijk voor de metingen van § 9, waar de intensiteit van Ramanlijnen in achtereenvolgende opnamen, die dus gelijk moeten zijn wat de intensiteit van het  $Hg$ -licht betreft, wordt vergeleken. Met behulp van een sterke lens werd een verkleind beeld van dit gaatje, waar de kwiklamp zich direct achter bevond, op de soldeerplaats van een vacuumthermo-element, dat verbonden was met een gevoelige Siemens en Halske galvanometer, gevormd. Met behulp van een registreertrommel kon dus een fotogram van het verloop van de intensiteit met de tijd worden gemaakt. Daar nu (zie fig. 12) de intensiteit, gemeten met het thermo-element, als functie van de stroomsterkte,

in zijn verloop gelijk is aan die gemeten aan de afzonderlijke *Hg*-lijnen, kon dus de registratie met het thermo-element plaats hebben zonder tusschenschakeling van filters.

Het was niet mogelijk, kwiklamp en Dewarvat zelf uit kwarts te vervaardigen, er moest dus worden afgezien van alle voordeelen van het werken in het ultraviolet. De kwiklijnen, die voor de metingen in het volgende hoofdstuk zijn gebruikt, waren dan ook alleen  $\lambda = 4047 \text{ \AA}$  en  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ .

Als spectrograaf is gebruik gemaakt van een glasprismaspectrograaf van FUESS met een opening 1 : 6 en een dispersie van  $13 \text{ \AA}/\text{mm}$  voor  $4000 \text{ \AA}$  en  $17,5 \text{ \AA}/\text{mm}$  voor  $4350 \text{ \AA}$ .

De optische opstelling blijkt uit fig. 13. Het kristal *b* in het Dewarvat *c* wordt met behulp van de lens  $f_1$  ( $f = 4 \text{ cm.}$ ) afgebeeld op de spleet *a* van de spectrograaf. De lens  $f_1$  en de Ramanopstelling met Dewarvat zijn gemonteerd op Zeisz ruiters, die op een Zeisz rail staan, welke aan de voorkant van de spectrograaf is bevestigd, zoodat ook na verwijderen van de Ramanopstelling deze weer reproduceerbaar was in te stellen.

Intensiteitsmerken werden op de fotografische plaat aangebracht door onmiddellijk voor de spleet een platina-trapverzwakker te plaatsen. De voor de beschouwingen van § 6 en 8 noodzakelijke kennis van de plaatgevoeligheid werd verkregen door een geijkt lampje *g* met de lens  $f_2$  onscherp af te beelden op een wit vlak, dat op de plaats van het kristal kon worden gezet.

De ijking van de trapverzwakker, die zich tusschen twee kwartsplaatjes bevond, is in de eerste plaats uitgevoerd in een opstelling, waarbij een monochromator met een photocel gecombineerd is <sup>1)</sup> en ten tweede fotografisch in de opstelling zelf, zooals deze ook voor de Ramanmetingen is gebruikt. Bij deze laatste methode is stroomsterktevariatie van de geijkte standaardlamp toegepast. De uitkomsten van deze metingen zijn vereenigd in tabel 9, waarbij voor de minste verzwakking de doorlating 100 is gesteld. De laatste trap is nooit gebruikt bij het teekenen van de intensiteits-zwartzingskromme, doch wel voor het bepalen van de vorm van de kwiklijnen

1) Hiervoor is de opstelling gebruikt, beschreven bij H. C. HAMAKER, diss. Utrecht, 1934.



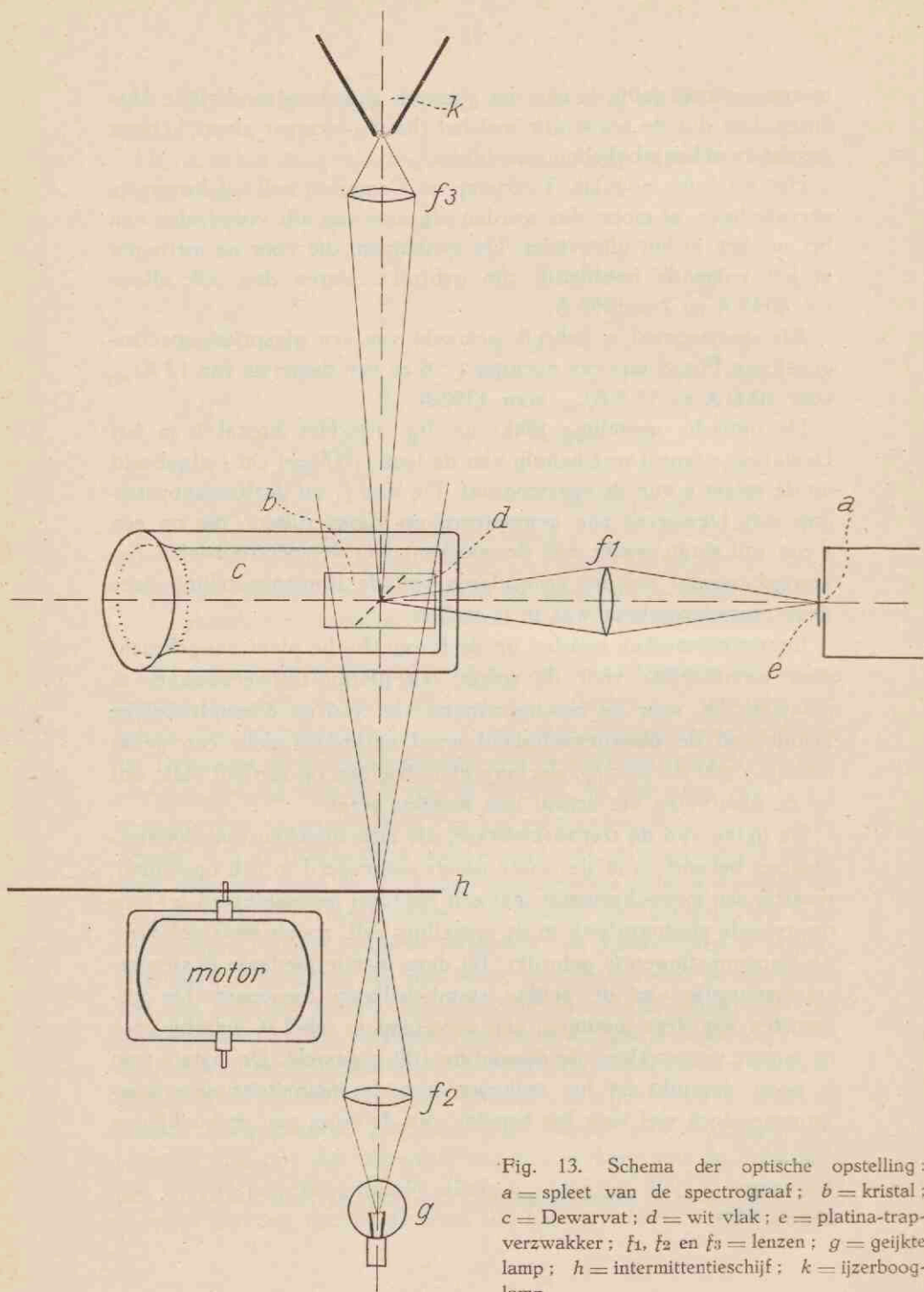


Fig. 13. Schema der optische opstelling: *a* = spleet van de spectrograaf; *b* = kristal; *c* = Dewarvat; *d* = wit vlak; *e* = platina-trapverzwakker; *f*<sub>1</sub>, *f*<sub>2</sub> en *f*<sub>3</sub> = lenzen; *g* = geijkte lamp; *h* = intermittentieschijf; *k* = ijzerbooglamp.

in § 11. De overeenstemming tusschen de twee ijkingen is bevredigend.

Zoowel vóór als gedurende de loop van de metingen is van tijd

TABEL 9  
Ijking trapverzwakker.

Verzwakker trap	Monochromator + photocel		Photografisch 4200 Å	Gemiddeld
	4500 Å	4000 Å		
1	100	100	100	100
2	64	62	64	63
3	35	35	35	35
4	19	18	19	19
5	11	10.2	9.8	10.3
6	7.0	6.6	5.8	6.5
7	—	—	0.9	0.9

tot tijd gecontroleerd of de spleet van de spectrograaf en dus ook de verzwakker voldoende homogeen worden belicht. Voor de kwiklijnen werd dit gecontroleerd door een opname met zeer breede spleet te maken, zoodat de photo gemakkelijk in de spleetrichting kon worden doorgefotometreerd.

Daar de kwiklamp op het wisselstroomnet brandde en dit voor een geijkte lamp niet mogelijk is, moet (zie fig. 13) tusschen de lamp *g* en het witte vlak *d* een roteerende sector worden geplaatst, teneinde hetzelfde verloop van de intensiteit met de tijd bij Ramanopnamen en intensiteitsmerken te krijgen en zoo het intermitten-tie-effect te vermijden. Bij het gebruik van niet te smalle spleten werd op deze wijze een volkomen overeenstemming tusschen de zwartingskrommen van de kwiklamp en van de continue lamp verkregen. Bij de nauwe spleten, die voor de Ramanopnamen noodzakelijk waren, was dit niet meer geheel het geval, wat aan buigingsverschijnselen aan de spleet van de spectrograaf toegeschreven moet worden. Hierom is dan ook steeds de zwartingskromme uit het kwiklijnen-spectrum afgeleid; terwijl dan is ondersteld, dat de plaatgevoelig-

heid voor de verschillende golflengten, zooals die uit het continue spectrum is verkregen, ook voor het lijnspectrum geldt, hetgeen in eerste benadering bij niet te groot verschil der helling van de zwartingskrommen juist is.

Waar het, zooals reeds in het begin van deze paragraaf is uiteengezet, van buitengewoon groot belang was, om de belichtingstijden zoo kort mogelijk te kiezen, is bij een groot aantal plaatsoorten de gevoeligheid in het door mij gebruikte gebied van 4000 tot 4500 Å nagegaan. Hoewel verschillende platen, speciaal van Guilleminot, werkelijk aanmerkelijk gevoeliger waren dan de tot nu toe gebruikte Ilford Iso Zenith-platen, is tenslotte toch het onderzoek met deze laatste voortgezet, daar deze platen ook voor verschillende emulsienummers een groote gelijkmatigheid bezaten. Wel was er bij de keuze van de ontwikkelaar nog eenige vooruitgang in de gevoeligheid te bereiken. Wanneer namelijk inplaats van de in het Fysisch Laboratorium gebruikelijke rodinal-ontwikkelaar 1 : 20 gebruik wordt gemaakt van een ontwikkelaar van de volgende samenstelling:

5000 cc.  $H_2O$ ,  
 15 gr. Metol,  
 150 gr.  $Na_2SO_3$ ,  
 75 gr.  $K_2CO_3$ ,

blijft de helling van de zwartingskromme ongeveer gelijk aan die van rodinal, doch is een factor twee verschoven, d.w.z. dezelfde zwarting wordt bereikt met de helft van de intensiteit. Het bleek, dat bij het zorgvuldig bereiden van deze ontwikkelaar, de ontwikkeling goed reproduceerbaar is.

De volgende opnamen werden nu voor een meting gemaakt:

a) Vier Ramanopnamen bij de 4 in het begin dezer § genoemde temperaturen. Vlak voor de fotografische plaat werd met behulp van een smal reepje zwart papier de *Hg*-lijn van 4358 Å afgeschermd. Dit geschiedt in de eerste plaats om geen valsch verstrooid licht van deze zoo sterk overbelichte lijn te krijgen en in de tweede plaats om bij het doorfotometreeren van de plaat in een en hetzelfde photogram, zoowel Ramanspectrum als blanke plaat te verkrijgen. Voor dit laatste doel werd ook bij 3900 Å nog een dergelijk schermpje geplaatst. Iedere Ramanopname had een hoogte van 8 mm. en werd op 3 punten, steeds 2 mm. van elkaar verwijderd,

doorgefotometreerd met een spleet die, afgebeeld op de plaat, een hoogte van ruim 1 mm. had. Hierdoor was het mogelijk om de „plaatkorrel”, die bij de gebruikte platen vrij groot is, zooveel mogelijk uit te middelen door de combinatie van de drie fotogrammen. Ten behoeve van het probleem, dat in § 10 wordt behandeld, werd nog bij ieder Ramanspectrum een ijzerspectrum opgenomen. Daartoe werd het over  $90^\circ$  gedraaide witte vlakje *d* (zie fig. 13) met een ijzerbooglamp *k* belicht, terwijl het grootste gedeelte van de spleet afgeschermd werd, zoodat de twee spectra alleen over een hoogte van  $1\frac{1}{2}$  mm. over elkaar vielen. De spleetbreedte bedroeg 0,03 mm. en de tijd van opname was voor alle vier de opnamen precies gelijk en bedroeg  $1\frac{1}{2}$  uur.

b) Twee opnamen van de kwiklijnen met platinatrapverzwakker van resp. 3 en 15 minuten en natuurlijk dezelfde spleetbreedte als onder *a*. Bij de kortste opname hadden de sterkst verzwakte gedeelten net een goede zwarting om deze gedeelten te gebruiken voor de vorm van de opwekkende *Hg*-lijn. Daar ook hier het door het kristal verstrooide licht voor de opname werd gebruikt, is ter controle nog nagegaan of de vorm van de kwiklijn wijzigingen onderging bij verandering van de temperatuur, waarop het kristal zich bevond. Een dergelijke invloed kon niet worden vastgesteld bij de door ons gebruikte dispersie. Er is dus geen bezwaar tegen de, op deze wijze gemeten, vorm van de kwiklijn gelijk te nemen aan die van het ingestraalde licht.

c) Twee opnamen van de standaardlamp *g*, ook weer met dezelfde spleetbreedte en een belichtingstijd van 15 minuten, waarbij twee stroomsterkten van de lamp werden gebezigd, om zodoende de gevoeligheidscorrectie steeds bij dezelfde procentueele zwarting, als de Ramanlijnen bezaten, te kunnen bepalen.

Evenals in het vorige hoofdstuk zijn ook hier weer de Ramanlijnen omgerekend in intensiteiten en de oppervlakken bepaald, doch nu was dit niet slechts gedaan om een grootere meetnauwkeurigheid te verkrijgen. Voor § 9 is het zelfs zeer essentieel, omdat met de temperatuur tevens de vorm van de Ramanlijn wijzigingen blijkt te kunnen ondergaan, terwijl in deze § onderzocht wordt hoe de verstrooide energie, voor een bepaalde eigentrilling, van de temperatuur afhangt.

§ 8. *Intensiteitsverhouding van Stokesche en anti-Stokesche Ramanlijnen.*

Sinds de ontdekking van het Ramaneffect is er direct aandacht besteed aan de intensiteitsverhouding tusschen Stokesche en anti-Stokesche Ramanlijnen, die in verband werd gebracht met het aantal moleculen, dat zich in de grondtoestand en de aangeslagen toestand bevond.

ORNSTEIN en REKVELD<sup>1)</sup> hebben op grond van een evenwichtsbeschouwing afgeleid, dat:

$$\frac{I_S}{I_{a.S.}} = \left( \frac{\nu - \nu_{kn}}{\nu + \nu_{kn}} \right)^4 e^{\frac{h\nu_{kn}}{kT}}$$

waarin  $\nu$  = frequentie ingestraald licht en

$\nu_{kn}$  = frequentie van de Ramanstraling,

tot welke vorm ook LANDSBERG en MANDELSTAM<sup>2)</sup> en TAMM<sup>3)</sup> langs andere wegen kwamen. PLACZEK<sup>4)</sup> heeft langs quantentheoretische weg uit de theorie van DIRAC voor de lichtverstrooiing afgeleid:

$$\frac{I_S}{I_{a.S.}} = \left( \frac{\nu - \nu_{kn}}{\nu + \nu_{kn}} \right)^4 \frac{|q_{+1kn}|^2}{|q_{+1nk}|^2} e^{\frac{h\nu_{kn}}{kT}} \dots \dots \dots (9)$$

waarbij de constanten  $q_{+1kn}$  en  $q_{+1nk}$  met de dispersieformule van KRAMERS en HEISENBERG samenhangen. Nam hij verder aan, dat het molecuul isotrop is (d.w.z. staan de richting van het opvallende en verstrooide licht loodrecht op elkaar, dan moet men deze richtingen mogen verwisselen) en slechts een enkele absorptiefrequentie  $\nu_{kr}$  invloed uitoefent, dan zou in verg. 9 te schrijven zijn:

$$\frac{|q_{+1kn}|^2}{|q_{+1nk}|^2} = \left( 1 - \frac{4\nu \nu_{kn}}{\nu_{kr}^2 - \nu^2} \right).$$

Het wil ons voorkomen, dat bij het gebruik van de volledige Kramers—Heisenbergsche dispersieformule (zie verg. 2), in eerste

1) L. S. ORNSTEIN und J. REKVELD, Zs. f. Phys. 68, 257, 1931.

2) G. LANDSBERG und L. MANDELSTAM, Zs. f. Phys. 60, 364, 1930.

3) I. TAMM, Zs. f. Phys. 60, 345, 1930.

4) G. PLACZEK, Zs. f. Phys. 58, 585, 1929.

benadering, de geheele absorptiecorrectie wegvalt en dat alleen voor het geval van anisotropie van het molecuul een invloed merkbaar wordt. In woorden uitgedrukt zou het dus hierop neerkomen, dat, althans voor een isotroop molecuul, de Stokesche en de anti-Stokesche Ramanlijn op geheel dezelfde wijze beïnvloed worden door een bepaalde absorptiefrequentie. Alleen bij sterke anisotropie kan men ook merkbare afwijkingen verwachten.

Voor de metingen kwamen in aanmerking:

1<sup>o</sup>. voor kwarts  $\nu_{kn} = 465 \text{ cm}^{-1}$ ,

2<sup>o</sup>. voor kalkspaat  $\nu_{kn} = 156 \text{ cm}^{-1}$  en  $282 \text{ cm}^{-1}$ .

Als kwiklijn werd steeds gebruik gemaakt van de blauwe lijn  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  en daardoor kon de anti-Stokesche lijn  $\nu_{kn} = 127 \text{ cm}^{-1}$  van kwarts niet meer worden gemeten, daar zij te dicht ligt bij de Hg-lijn  $\lambda = 4339 \text{ \AA}$ . Ook de sterke kalkspaat Ramanlijn  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$  kon niet bij deze metingen worden betrokken, omdat de  $e$ -macht uit verg. 9 bij een grooter worden van  $\nu_{kn}$  zeer sterk toeneemt en dientengevolge de anti-Stokesche lijn buitengewoon zwak maakt. Het klein worden van  $T$  doet eveneens de  $e$ -macht snel groot worden en dus is het te begrijpen, dat bij de temperatuur van vloeibare lucht geen verhoudingen Stokesche en anti-Stokesche meer konden worden gemeten.

De resultaten van de metingen, die een fout van slechts enkele procenten hebben, zijn samengevat in de tabellen 10, 11 en 12.

Zoals reeds in de vorige paragraaf is uiteengezet, zijn de laagste twee temperaturen gemeten met een thermometer; uit de intensiteitsverhouding Stokes  $\rightarrow$  anti-Stokes is dan omgekeerd de hoogste temperatuur berekend. Bij kwarts levert dit geen moeilijkheden op, daar de verhoudingen bij de twee andere temperaturen goed overeenkomen met wat men theoretisch moet verwachten. De zoo gemeten temperatuur is  $148^\circ \text{ C}$ . Bij kalkspaat is de gemeten verhouding steeds aanzienlijk kleiner dan de theoretisch te verwachten verhouding. Daarom is de temperatuur voor de derde meting zoo bepaald, dat eerst de gemeten verhouding wordt vermenigvuldigd met de factor, die de twee andere gemiddeld te klein schijnen, terwijl daarna eerst de temperatuur uit de  $e$ -macht wordt opgelost. Men krijgt op deze wijze voor de twee lijnen in de eerste plaats gelijke temperaturen, wat reeds bevredigend is, maar in de tweede plaats ook nog temperaturen, die vrij goed overeenstemmen met de bij

TABEL 10.

Kwarts Ramanlijn  $\nu_{kn} = 465 \text{ cm}^{-1}$ .

Temp. in °C.	$I_{kn}/I_{nk}$	$\left(\frac{\nu - \nu_{kn}}{\nu + \nu_{kn}}\right)^4 e^{\frac{h\nu_{kn}}{kT}}$
21.5	7.7	8.2
87	5.5	5.45
148	4.15	4.15

TABEL 11.

Kalkspaat Ramanlijn  $\nu_{kn} = 156 \text{ cm}^{-1}$ .

Temp. in °C.	$I_{kn}/I_{nk}$			$\left(\frac{\nu - \nu_{kn}}{\nu + \nu_{kn}}\right)^4 e^{\frac{h\nu_{kn}}{kT}}$	Quotiënt tusschen de laatste twee kolommen
	I	II	Gem.		
20.5	1.89	1.93	1.91	2.04	1.07
94	1.54	1.56	1.55	1.75	1.13
153	1.42	1.50	1.46	1.61	1.10

TABEL 12.

Kalkspaat Ramanlijn  $\nu_{kn} = 282 \text{ cm}^{-1}$ .

Temp. in °C.	$I_{kn}/I_{nk}$			$\left(\frac{\nu - \nu_{kn}}{\nu + \nu_{kn}}\right)^4 e^{\frac{h\nu_{kn}}{kT}}$	Quotiënt tusschen de laatste twee kolommen
	I	II	Gem.		
20.5	3.13	3.21	3.17	3.60	1.14
94	2.42	2.58	2.50	2.73	1.09
154	2.07	2.13	2.10	2.34	1.115

kwarts gemeten waarde. Zou men niet met deze factoren vermenigvuldigen, dan waren de temperaturen voor tabel 11 en 12 respectievelijk 225 en 205° C. geworden, wat zeker niet juist kan zijn.

Ook uit deze metingen blijkt weer, evenals in § 5, dat, indien er bij een stof afwijkingen optreden door een ultraviolette absorptiefrequentie, alle Ramanlijnen van die stof op dezelfde wijze er door worden beïnvloed. Verder treedt hier slechts dan een afwijking op, indien ook de frequentieafhankelijkheid van de intensiteit der Ramanlijnen (zie weer § 5) door een absorptiefrequentie gewijzigd wordt.

§ 9. *Verandering van de intensiteit van de Stokesche Ramanlijnen met de temperatuur.*

PLACZEK<sup>1)</sup> heeft, door de verandering van de polariseerbaarheid  $\alpha$  bij verandering van de normaalcoördinaten  $q_j$  (zie verg. 8 § 5) na te gaan, voor de Stokesche Ramanlijnen, onder verwaarloozing van eventueele dispersie, de betrekking

$$I_{St} = \frac{64 \pi^4}{3 c^3} (\nu - \nu_j)^4 (4A_{1j}^2 - 7B_{1j}) \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}$$

afgeleid, waarin :

$\nu_j$  = frequentie der Ramanlijn

en de grootheden  $A$  en  $B$  gedefinieerd worden door

$$A = \sum_i a_{ii} \text{ en } B = \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \{ a_{ii} a_{kk} - (a_{ik})^2 \}.$$

Hierbij is hij er van uitgegaan, dat  $\alpha$  een symmetrische tensor is, en dat dan dus ook de grootheden  $\frac{\partial \alpha}{\partial q_j}$  een symmetrische tensor vormen. Uit PLACZEKS beschouwing volgt, dat ook de intensiteit van de Stokesche Ramanlijnen door de temperatuur wordt beïnvloed.

Bij de metingen in deze § zou dus als variabele moeten optreden

$$\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}}$$

d.w.z. bij stijgen van de temperatuur  $T$  moet ook de intensiteit van

<sup>1)</sup> G. PLACZEK, Zs. f. Phys. 70, 84, 1930.



de Ramanlijnen toenemen en wel des te sterker, naarmate  $\nu_j$  kleiner is.

Nu was het de bedoeling, om deze theoretische gegevens te toetsen.

De methode, waarop de experimenten zijn uitgevoerd, is al beschreven in § 7, doch hier dient nog een opmerking aan te worden toegevoegd. Bij de drie opnamen bij  $-180^\circ$ ,  $+21^\circ$  en  $+90^\circ$  C. trad door de koelvloeistof absorptie op t.o.v. de opname bij  $+150^\circ$  C., terwijl bij  $-180^\circ$  C. deze absorptie nog extra sterk was door het voortdurend koken van de vloeibare lucht. Bij de uitkomsten moet dus steeds worden bedacht, dat de opnamen bij lage temperatuur in ieder geval iets te zwak zijn t.o.v. die bij  $+150^\circ$  C. Een correctie voor deze absorptie is niet aangebracht, aangezien de nauwkeurigheid, waarmee deze factor bepaald is, betrekkelijk gering is en het toch vooralsnog niet mogelijk is de resultaten quantitatief te verklaren.

De exacte temperatuur, waarbij is gemeten, volgen direct uit de vorige paragraaf.

De meetresultaten zijn in tabel 13 en 14 opgenomen, waarbij moet

TABEL 13.

Temperatuurafhankelijkheid van de Stokesche Ramanlijnen van kwarts.

Temp. in °KELVIN	$\nu_j = 127 \text{ cm}^{-1}$					$\nu_j = 465 \text{ cm}^{-1}$				
	$I_{90}/I_T$				quo- tiënt	$I_{90}/I_T$				quo- tiënt
	I	II	gem.	PLACZEK		I	II	gem.	PLACZEK	
90	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
294	1.0	—	1.0	1.87	1.9	0.88	0.75	0.81	1.12	1.38
360	—	—	—	—	—	0.72	0.66	0.69	1.18	1.71
420	0.8	1.0	0.9	2.68	3.0	0.60	0.55	0.57	1.25	2.2

worden bedacht dat, hoewel telkens slechts metingen bij eenzelfde golflengte worden vergeleken en dus niet behoeft te worden gecorrigeerd voor verschillende gevoeligheid van de opstelling en fotografische plaat bij verandering van de golflengte, toch een vrij groote spreiding bij de metingen onvermijdelijk is, <sup>10</sup>. door de reeds

TABEL 14.  
Temperatuurafhankelijkheid van de Stokesche Ramanlijnen van kalkspaat.

Temp. in °KELVIN	$\nu_j = 155 \text{ cm}^{-1}$				$\nu_j = 282 \text{ cm}^{-1}$				$\nu_j = 714 \text{ cm}^{-1}$				$\nu_j = 1088 \text{ cm}^{-1}$			
	$I_{90}/I_T$		quo- tiënt	PLACZEK	$I_{90}/I_T$		quo- tiënt	PLACZEK	$I_{90}/I_T$		quo- tiënt	PLACZEK	$I_{90}/I_T$		quo- tiënt	PLACZEK
	I	II			I	gem.			I	II			I	gem.		
90	—	0.53	—	—	1.04	1.04	1.04	0.75	0.72	—	0.97	—	0.99	1.03	1.01	0.995
293	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
367	0.90	1.17	1.30	1.03	0.92	0.97	1.12	1.16	1.16	0.86	1.03	1.20	1.02	—	1.02	1.01
426	0.62	1.31	2.12	0.67	0.58	0.63	1.22	1.95	1.95	0.69	1.10	1.60	—	1.00	1.00	1.025

hierboven genoemde absorptie en <sup>20</sup>. door het nog min of meer onregelmatig branden van de lamp, die, zooals uit de registrogrammen van het thermo-element blijkt, bij de achtereenvolgende opnamen verschillen van 7% gaf.

Bij kwarts is steeds de intensiteit van de meting bij de temperatuur van vloeibare lucht 1 gesteld, bij kalkspaaht moest daarvoor kamertemperatuur worden gekozen, daar de twee Ramanlijnen  $\nu_j = 155 \text{ cm}^{-1}$  en  $714 \text{ cm}^{-1}$  bij de lage temperatuuropname in het dan veel sterkere continuum niet meer duidelijk zichtbaar waren. Dit continuum vond in hoofdzaak zijn oorzaak daarin (nadat de ijsafzetting afdoende was geweest), dat luchtbelletjes van de kokende vloeibare lucht tusschen het kristal en de, blijkbaar dus door het insmelten, niet geheel vlakke voorplaat van het Dewarvat omhoog stegen en veel extra lichtverstrooiing gaven.

Uit de tabellen blijkt direct, dat de intensiteit van een Ramanlijn in het algemeen juist omgekeerd verandert als volgens de beschouwingen van PLACZEK zou zijn te verwachten; alleen de kalkspaaht Ramanlijn  $\nu_j = 1088 \text{ cm}^{-1}$  verandert niet van intensiteit, gelijk ook PLACZEK voorspelt. Nu behoort ook juist deze lijn bij de totaalsymmetrische inwendige  $\text{CO}_3$ -trilling van kalkspaaht (zie § 1), die, dank zij de sterke binding van de atomen in dit ion, door uitwendige invloeden practisch niet gestoord wordt. Uit § 10 en § 11 zal blijken, dat ook de vorm en de frequentie van deze Ramanlijn, in tegenstelling met die der andere lijnen, niet door de temperatuur wordt beïnvloed. De resultaten in deze § verkregen doen dus vermoeden, dat de afwijkingen van de theorie van PLACZEK (die trouwens voor het geval van vrije moleculen is afgeleid) ontstaan door de uitwendige storingen die de Ramanlijnen doen verbreedden, terwijl alleen de oorspronkelijke scherpe eigenfrequentie zich volgens de theorie zou gedragen, zooals dat met  $\nu_j = 1088 \text{ cm}^{-1}$  het geval is.

In de literatuur zijn slechts weinig gegevens over deze vragen te vinden.

BRICKWEDDE en PETERS<sup>1)</sup> vermelden, dat bij metingen aan kwarts tusschen  $-180^\circ \text{C.}$  en  $+550^\circ \text{C.}$  de intensiteit van de Stokesche Ramanlijnen wat afneemt, terwijl LANDSBERG en MAN-

<sup>1)</sup> F. G. BRICKWEDDE and M. F. PETERS, Phys. Rev. **33**, 116, 1929.

DELSTAM<sup>1)</sup> voor de kwartslijn  $\nu_j = 465 \text{ cm}^{-1}$  een zwakke toename in de intensiteit vinden tusschen kamertemperatuur en  $540^\circ \text{ C}$ . Uit fotogrammen van NEY<sup>2)</sup>, gemaakt van opnamen van kwarts, eveneens tusschen  $18^\circ$  en  $500^\circ \text{ C}$ ., zijn uit een oogpunt van intensiteiten weinig zekere conclusies te trekken. Veel betrouwbare resultaten schijnen dan ook uit de genoemde gegevens niet afgeleid te kunnen worden.

---

1) G. LANDSBERG und L. MANDELSTAM, Zs. f. Phys. **60**, 364, 1930.

2) M. J. NEY, Zs. f. Phys. **68**, 554, 1931.

## HOOFDSTUK IV.

### Andere veranderingen in het Ramanspectrum bij wijziging van de temperatuur.

#### § 10. Verandering van de frequentie bij verhooging van de temperatuur.

Het is een reeds lang bekend feit, dat een absorptiefrequentie van een vaste stof bij verandering van de temperatuur der absorbeerende stof zich iets verplaatst. KICHLING en KOENIGSBERGER<sup>1)</sup> stelden de experimenteele regel op, dat, bij stijging van de temperatuur, het absorptiemaximum zich vrijwel steeds naar het rood toe verplaatst en wel des te sterker naarmate de golflengte van het maximum kleiner is. Dit laatste feit zou het begrijpelijk maken, waarom bij de infraroodfrequenties zoo weinig van een verschuiving te merken zou zijn.

Er bestaan enkele metingen over deze verschuiving in het infrarood. Zoo geeft bijv. REINKOBER<sup>2)</sup> quantitative metingen bij temperaturen tusschen  $-180^{\circ}$  C. en kamertemperatuur voor ammoniumzouten, terwijl PFUND<sup>3)</sup> bij een der eigen frequenties van kalkspaat (n.l.  $7\mu$ ) tusschen kamertemperatuur en  $500^{\circ}$  C. ook een kleine verplaatsing meent waar te nemen. In verband met de vrij breede lijnvorm der apparaten, is een meting in het infrarood echter altijd min of meer bezwaarlijk.

BRICKWEDDE en PETERS<sup>4)</sup> vermelden voor het Raman-effect, dat de kwartsramanlijn  $\nu_{kn} = 465 \text{ cm}^{-1}$  zich, tusschen  $-180^{\circ}$  en kamertemperatuur, naar kleinere frequenties verplaatst; NEY<sup>5)</sup> geeft quantitative metingen voor kwarts tusschen  $18$  en  $500^{\circ}$  C.

Wij hebben bij onze opnamen daarom ook de verandering van de frequentie uitgemeten. Daartoe werd, zooals reeds gezegd, bij ieder

1) K. KICHLING und J. KOENIGSBERGER, Verh. D. Phys. Ges. **10**, 537, 1908.

2) O. REINKOBER, Zs. f. Phys. **3**, 318, 1920.

3) A. H. PFUND, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 69, 1927.

4) F. G. BRICKWEDDE and M. F. PETERS, Phys. Rev. **33**, 116, 1929.

5) M. J. NEY, Zs. f. Phys. **68**, 554, 1931.

Ramanspectrum ook nog een ijzerspectrum opgenomen. De Ramanlijnen, veroorzaakt door de kwiklijn  $\lambda = 4047 \text{ \AA}$ , zijn onder een comparateur uitgemeten. De meting was tot op ongeveer  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  reproduceerbaar, waaruit echter niet moet worden afgeleid, dat de meting ook steeds tot op dit bedrag nauwkeurig is, want, zooals uit de volgende paragraaf zal blijken, verbreedten de Ramanlijnen zich soms asymmetrisch en dan is het moeilijk te bepalen, waar het optisch zwaartepunt van de lijn valt. Een meting uit de photogrammen, waar gemakkelijker de verplaatsing van de top van het hoofdmaximum kan worden nagegaan, is minder goed reproduceerbaar.

In tabel 15 en 16 en fig. 14 zijn de door ons gedane metingen vereenigd; tevens zijn hierin de metingen van NEY bij kwarts opge-

TABEL 15.

Verandering van de frequentie met de temperatuur voor Ramanlijnen van kwarts.

Temp. in °KELVIN	$\Delta \nu$ in $\text{cm}^{-1}$	
	$\nu_{kn} = 127 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{kn} = 465 \text{ cm}^{-1}$
90	—	0
294	0	2.4
360	4.3	2.7
420	7.2	3.6
775	26 (NEY)	8.4 (NEY)

TABEL 16.

Verandering van de frequentie met de temperatuur voor Ramanlijnen van kalkspaat.

Temp. in °KELVIN	$\Delta \nu$ in $\text{cm}^{-1}$			
	$\nu_{kn} = 155 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{kn} = 282 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{kn} = 714 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$
90	—	0	—	0
293	0	4.0	0	0
367	1.5	6.5	0	0
426	4.0	9.0	0	0

nomen. Het verschil tusschen de frequentie en die van de Ramanlijn bij de laagst gemeten temperatuur is in de tabellen opgegeven.

Uit de gegevens blijkt, dat de invloed van de temperatuur des te sterker is, naarmate  $\nu$  kleiner wordt, dat is dus het tegenoverge-

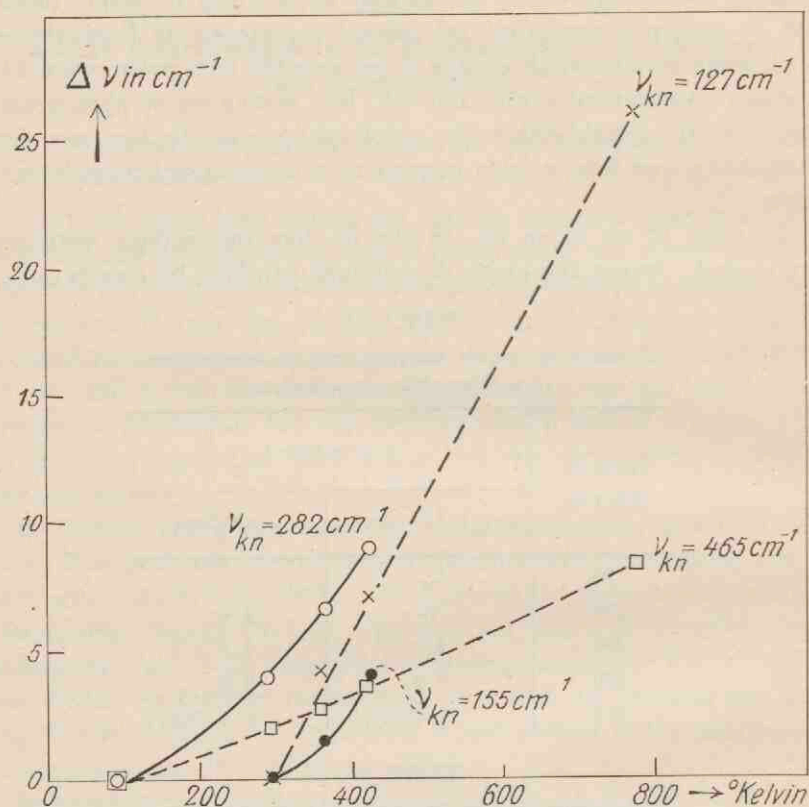


Fig. 14. Verandering van de frequentie van verschillende Ramanlijnen als functie van de temperatuur.

stelde als volgens KICHLING en KOENINGSBERGER het geval is. Bij kwarts is de invloed omgekeerd evenredig met de frequentie, bij kalkspaat geldt dit niet zoo goed, doch het temperatuurgebied, waarover de metingen zich uitstrekken, is er veel kleiner. Tevens kan de asymmetrische verbreding van de twee Ramanlijnen (zie fig. 15) er de oorzaak van zijn, dat  $\nu_{kr} = 155$  cm $^{-1}$  bij hogere temperatuur met een te groote frequentie wordt gemeten en

$\nu_{kn} = 282 \text{ cm}^{-1}$  met een te kleine frequentie (de vleugels moeten namelijk naar onze meening buiten beschouwing worden gelaten).

Een verklaring van deze waarnemingen is als volgt te geven:

De eigenfrequenties  $\nu$  van een rooster hangen samen met een elastische kracht  $f$  en een massa  $m$  en wel voor een een-atomig kubisch rooster

$$\nu^2 = \frac{f}{m}.$$

Waar zowel de frequentie als de elastische kracht een functie zijn van de afstand  $a$  tusschen de deeltjes, is dus

$$\nu \Delta \nu = \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial a} \Delta a = \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial T} \Delta T,$$

want de afstand tusschen de deeltjes is weer een functie van de temperatuur; het rooster zet zich n.l. uit bij temperatuursverhoging.

Voor de verandering van de frequentie krijgt men dus

$$\Delta \nu = \frac{1}{m\nu} \frac{\partial f}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial T} \Delta T$$

d.w.z.  $\Delta \nu$  is omgekeerd evenredig met de frequentie  $\nu$  en evenredig met de uitzettingscoëfficiënt  $\frac{\partial a}{\partial T}$ . Dat bij stijging van de temperatuur een frequentieverlaging wordt gemeten, is volkomen begrijpelijk, omdat de bindingskracht geringer wordt.

### § 11. *Verbreeding van de Ramanlijnen bij stijging van de temperatuur.*

De vorm van een Ramanlijn is in het algemeen breder dan de vorm van de kwiklijn die haar veroorzaakt. Om de oorzaak van deze verbreeding op te sporen, is het in de eerste plaats van belang na te gaan of de temperatuur invloed heeft op de verbreeding.

Bezit de Ramanlijn de een of andere fijnstructuur, bijv. door isotopie, dan zal de temperatuur deze vorm niet wijzigen.

Heeft de temperatuur wel invloed op de vorm, dan kan men zich denken, dat dit wordt veroorzaakt door het minder goed gedefi-



nieerd zijn van het kristal bij hogere temperatuur dan bij lagere temperatuur.

Het onderzoek naar de verbreding van een Ramanlijn met de temperatuur zal dus uitsluitel geven over de aard van de verbreding.

Waar de breedte van een spectraallijn een functie van zijn eigenbreedte en de breedte van de zoogenaamde „apparaatfunctie” is, moest de apparaatbreedte bekend zijn. Deze laatste was ons bekend door de kwikopnamen met trapverzwakker, daar de sterkst verzwakte trap van de kortste opname net een goede intensiteit bezat. Nu werd, nadat dus zoowel kwiklijn als Ramanlijn uitgemiddeld en in intensiteiten waren omgerekend, met de methode van BURGER en van CITTERT<sup>1)</sup> de ware lijnvorm uitgeintegreerd.

De metingen zijn uitgevoerd aan de Ramanlijn voor kwarts met de frequentie  $\nu_{kn} = 465 \text{ cm}^{-1}$  en de Ramanlijn voor kalkspath met de frequentie  $\nu_{kn} = 282 \text{ cm}^{-1}$ . De lijn  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$  vertoonde bij geen van de temperaturen een meetbare verbreding. Deze laatste inwendige trilling wordt niet gestoord bij verhooging van de temperatuur, d.w.z. het  $\text{CO}_3$ -ion blijft zijn oorspronkelijke vorm en afmetingen behouden.

Voor de hiervoor genoemde lijnen zijn de gegevens vereenigd in tabel 17, waar de halfwaardebreedte is opgegeven in verhouding tot

TABEL 17.

Verandering van de halfwaardebreedte met verandering van de temperatuur.

Temp. in °KELVIN	$C\sqrt{T}$	Halfwaardebreedte	
		$\nu_{kn} = 282 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{kn} = 465 \text{ cm}^{-1}$
90	1.0	1.0	1.0
294	1.8	1.47	1.44
363	2.0	1.8	1.65
423	2.1 <sup>5</sup>	2.1 <sup>5</sup>	2.3
		14 $\text{cm}^{-1}$	12 $\text{cm}^{-1}$

de halfwaardebreedte bij 90° Kelvin. Onder halfwaardebreedte

<sup>1)</sup> H. C. BURGER und P. H. VAN CITTERT, Zs. f. Phys. 79, 722, 1932.

wordt dan verstaan, de breedte van de Ramanlijn op de helft van de topintensiteit. Het getal, dat onder de twee kolommen met meetcijfers staat, geeft aan met hoeveel  $\text{cm}^{-1}$  de halfwaardebreedte bij  $90^\circ$  Kelvin overeenkomt.

Deze gevonden breedte is, zoals uit de tabel blijkt, ongeveer evenredig met  $\sqrt{T}$ , bij lagere temperatuur neemt de breedte echter minder sterk toe. Tusschen  $90$  en  $300^\circ$  Kelvin vindt men een evenredigheid met  $\sqrt[3]{T}$ , daarboven met  $T$ .

Voorals bij hoogere temperatuur treden soms asymmetrische ver-

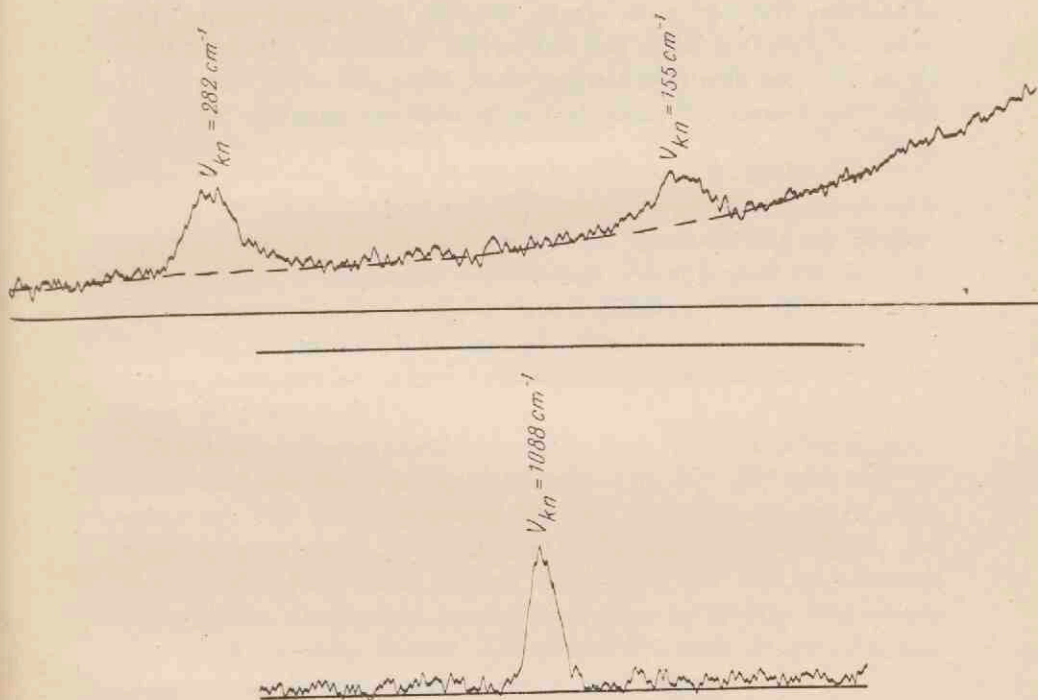


Fig. 15. Fotogram van drie Stokesche Ramanlijnen van kalkspaat, uitgezonden door de kwiklijn  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ . Temperatuur van het kristal was  $367^\circ$  Kelvin.

breedingen op, zoals blijkt uit fig. 15, en dan heeft het begrip halfwaardebreedte minder zin. Het hierboven genoemde effect van

verbreeding, tengevolge van het minder ideaal worden van het kristal, zal waarschijnlijk slechts een symmetrische verbreeding geven. Uit fig. 15 blijkt, dat  $\nu_{kn} = 1088 \text{ cm}^{-1}$  een symmetrische vorm heeft, terwijl de twee andere Ramanlijnen in de eerste plaats sterk verbreed zijn en ten tweede een vleugel vertoonen, die voor de eene lijn naar de kant der grootere frequenties ligt en voor de andere naar de kant der kleinere frequenties. Deze splitsing, die dus een geheel andere oorzaak moet hebben, kan wellicht als volgt worden verklaard. Wanneer de temperatuur stijgt, zullen een aantal moleculen in aangeslagen toestand komen en nu zullen de Ramanlijnen, die uitgaan van verschillende trillingsniveaus, in het geval van anharmoniciteit, niet meer precies dezelfde frequentie bezitten. Dat deze componenten reeds een behoorlijke intensiteit kunnen krijgen bij de door ons gebruikte temperaturen, blijkt wel uit het feit, dat bij kamertemperatuur  $kT$  reeds de grootte-orde van ongeveer  $200 \text{ cm}^{-1}$  bezit.

## ZUSAMMENFASSUNG.

Von Kalkspath- und Quarzkristallen werden die Schwingungsmöglichkeiten untersucht und die Auswahlregel für das ultrarote Spektrum und den Raman-Effekt mit den bekannten Frequenzen verglichen.

Die Intensität der Ramanlinien beider Substanzen wird in Abhängigkeit der Frequenz des einfallenden Lichtes gemessen. Bei Quarz bekommt man das  $(\nu - \nu_{kn})^4$  Gesetz, bei Kalkspath ist ausserdem noch ein Dispersionsglied von Einfluss. Die, aus den Messungen verschiedener Ramanlinien ermittelte Absorptionsfrequenz hat eine Wellenlänge von 1600 Å und stimmt mit einer aus den Brechungsindices des Kalkspaths abgeleitete Absorptionsfrequenz überein, obwohl eine zweite zur Beschreibung der Dispersion des Brechungsindex notwendige Absorptionsfrequenz von 1000 Å keinen Einfluss auf den Raman-Effekt ausübt. Eine mögliche Erklärung dieser Tatsache wird gegeben.

Das Intensitätsverhältnis verschiedener Ramanlinien von Kalkspath wird mitgeteilt.

Das Intensitätsverhältnis Stokescher- und Antistokescher Ramanlinien wird für drei Temperaturen von etwa 20°, 90° und 150° C. mitgeteilt. Für Quarz stimmen Versuch und Theorie (Boltzmann Verteilung zwischen angeregte und nicht angeregte Zustände) gut überein, für Kalkspath ist das Verhältnis für alle gemessenen Ramanlinien ein gleicher konstanter Faktor zu niedrig. Nur wenn, wie bei Kalkspath, starker Anisotropie vorliegt, ist ein Einfluss ultravioletter Absorptionsfrequenzen zu erwarten.

Die, als Funktion der Temperatur, zwischen —180° und +150° C., gemessene Intensität der Stokeschen Ramanlinien gibt, im Gegensatz zu Placzeks Theorie, einen Intensitätsabfall bei höherer Temperatur. Je stärker eine Frequenz von aussen gestört wird, um je stärker ist auch die Abweichung von der Theorie.

Die Frequenzabnahme der Linien bei Temperaturerhöhung wird

gemessen und mit dem Ausdehnungscoefficient in Verbindung gebracht. Die Frequenzabnahme ist daher der Frequenz umgekehrt proportional.

Die Verbreiterung der Ramanlinien bei Steigerung der Temperatur wird quantitativ gemessen und für Form und Breite wird eine qualitative Deutung gegeben.

## STELLINGEN

---

### I.

Ten onrechte spreekt KOHLRAUSCH van het „Smekal-Raman-Effekt”.

K. W. F. KOHLRAUSCH, der Smekal-Raman-Effekt.

### II.

Het oplossend vermogen van de fotografische plaat is grooter dan het oplossend vermogen van de gebruikelijke microfotometers.

### III.

Voor de technische heterochrome photometrie van voldoende heldere objecten is tot nu toe de flikkerfotometer het aangewezen instrument.

### IV.

Bij de corpusculaire opvatting van de ultrastraling levert de verklaring van de weinig doordringende straling nog een moeilijkheid op.

### V.

Bij het fotografeeren van zeer lichtzwakke effecten dient evenzeer op de ontwikkelaar te worden gelet als op de gevoeligheid van de fotografische plaat.

## VI.

De microkataphoretische methode verdient steeds de voorkeur boven de macrokataphoretische methode.

## VII.

Het benzolmolecuul bezit geen symmetrie centrum.

## VIII.

In de organische chemie verdient de bestudeering van het Ramaneffect in vele gevallen de voorkeur boven die van het ultraviolette spectrum.









U  
1