

S. Pieńkowski.

O polaryzacji prążków R a m a n a I. CS₂.

*Sur la polarisation des raies de R a m a n
I. CS₂.*

I. Méthode expérimentale.

L'édition récente de la remarquable monographie de K. W. F. K o h l r a u s c h dispense de présenter ici l'état actuel de la question de la polarisation dans l'effet R a m a n¹⁾. En particulier, la polarisation des raies dans CS₂ a été observée par B h a g a v a n t a m²⁾. Dans le présent travail on a étudié la polarisation des raies de R a m a n obtenues par la diffusion de la lumière polarisée rectilignement. Voici l'arrangement expérimental. La lumière d'une lampe à arc à Hg (en silice) de grande puissance (25 A, 35 V) était projetée par un système optique très lumineux (*f*:1,8) à travers une lame de spath dans CS₂ contenu dans un vase parallépipédique A en verre. On obtenait de cette façon deux faisceaux plans (*a*) et (*b*) faiblement convergents, polarisés à l'angle droit, traversant séparément l'un au-dessus de l'autre toute la largeur de la cuve. Le vecteur électrique a été orienté horizontalement dans l'un et verticalement dans l'autre faisceau.

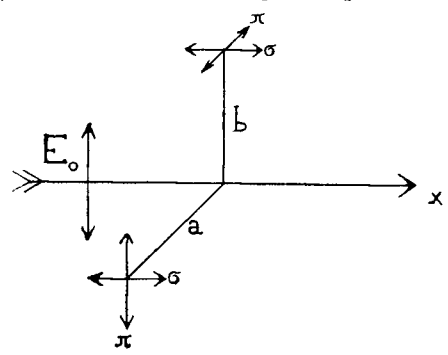


Fig. 1.

La lumière diffusée à l'angle droit et dans le plan horizontal, limitée par des diaphragmes convenables a été projetée sur la fente verticale d'un spectrographe à travers un prisme de W o l l a s t o n. La lumière observée était diffusée perpendiculairement au vecteur électrique de la lumière incidente dans le faisceau *a* et parallèlement à celui-ci dans

¹⁾ K. W. F. K o h l r a u s c h. Der S m e k a l-R a m a n-Effekt, p. 107.
²⁾ B h a g a v a n t a m. Ind. Journ. of Phys. 5, 59, 1930.

le faisceau b . Le prisme de Wollaston donnait en somme 4 faisceaux d'intensités $J_{a\tau}$, $J_{a\sigma}$, $J_{b\tau}$, $J_{b\sigma}$ correspondants aux composantes horizontales σ et verticales τ comme l'indique la figure.

Pour permettre la détermination des intensités toute plaque portait 9 marques d'intensité de la lumière de λ convenable (deux Nicol à angle variable). Le système optique de projection et surtout le spectrographe affaiblissait plus fortement les composantes τ que les composantes σ .

Dans le but de déterminer la correction correspondante on a projeté la lumière naturelle sous l'angle de 10° sur une feuille de papier placée à l'intérieur du vase. La lumière diffusée à l'angle de 80° était projetée par le même système optique sur la fente du spectrographe.

La lumière diffusée contient dans de telles conditions 2% de la lumière polarisée¹⁾. Le photométrage des plaques et des marques d'intensité a permis de calculer que le système optique employé affaiblit plus fortement la composante τ de 29%; cette correction a été donc introduite dans toutes les mesures.

Remarquons que l'influence de la diffusion secondaire des raies ramaniennes sur les traces éventuelles des suspensions dans CS_2 utilisé, ainsi que celle de la diffusion ramanienne de la lumière incidente diffusée sur ces suspensions, est négligeable. Une perturbation plus forte peut être amenée par le non-parallélisme du faisceau primaire. Dans le cas de l'installation utilisée dans le présent travail j'estime l'erreur inférieure à 8%. En effet, pour certaines raies on obtenait la dépolarisation $\varrho < 0,10$.

A cause de la séparation du faisceau primaire en quatre et l'utilisation de diaphragmes relativement étroits, la lumière arrivant jusqu'à la plaque du spectrographe était faible et les spectres demandaient des expositions de 70--100 heures.

II. Résultats.

1. On peut faire correspondre toutes les raies de Raman à deux fréquences

$$\Delta\nu_1 = 659 \text{ et } \Delta\nu_2 = 802^2).$$

2. Les intensités des faisceaux diffusés par les systèmes de ces deux fréquences sont différentes. Les mesures microphotométriques permettent de déterminer le rapport de ces deux intensités. Désignons par $J_a(\Delta\nu)$ l'intensité de la lumière diffusée par le système de fréquence

1) G. P. Woronkoff u. G. J. Pokrowski. ZS. f. Phys. 30, 139, 1924.
2) W. Watson et A. E. Parker, Phys. Rev. (2) 37, 1013, 1931, donnent une analyse des oscillations de CS_2 , d'où il résulte que cette molécule a deux fréquences fondamentales $\Delta\nu' = 1466$ et $\Delta\nu'' = 802$; la fréquence $\Delta\nu_1 = 659$ résulterait de $\Delta\nu' - \Delta\nu''$. Une autre interprétation est donnée par Dennison et Wright, Phys. Rev. 38, 2077, 1931.

$\Delta\nu$ dans la direction perpendiculaire au vecteur électrique du faisceau incident. Les mesures donnent en unités arbitraires:

$$\begin{aligned} \text{pour la raie } 4047 \quad \frac{J_a(659)}{J_a(802)} &= \frac{32,7}{10,6} = 3,1, \\ \text{pour la raie } 4359 \quad \frac{J_a(659)}{J_a(802)} &= \frac{82,1}{23,9} = 3,1, \end{aligned}$$

valeurs parfaitement concordantes.

La fréquence $\Delta\nu=659$ diffuse trois fois plus fortement la lumière. Les résultats diffèrent considérablement des estimations de B h a g a v a n t a m qui donne pour le rapport des intensités globales (c. a. d. sans partage en composantes π et σ) les valeurs 5 et même 10¹).

Il en résulte également une modification dans les calculs de F e r m i²) se rapportant à l'interprétation des fréquences $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$.

3. Nous appelons coefficient de dépolarisation

$$\varrho = \frac{J_\sigma}{J_\pi}.$$

Les résultats des mesures de ϱ pour la lumière diffusée dans la direction perpendiculaire au vecteur électrique du faisceau incident sont résumés dans le tableau suivant.

λ_R	λ_0	$\Delta\nu$	ϱ
4159 Å	4047 Å	659 cm ⁻¹	0,27
4185	4047	802	0,29
4192	4078	659	0,28
4488	4359	659	0,26
4516	4359	802	0,21

La raie 4516 était très faible et la mesure de ses composantes est par conséquent moins certaine.

On voit donc que toutes les raies correspondant aux deux fréquences différentes $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ ont le même coefficient de dépolarisation. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux de B h a g a v a n t a m obtenus pour la diffusion de la lumière non polarisée. Nous y trouvons une confirmation de la structure rectiligne de la molécule de CS₂.

4. Toutes les raies de R a m a n apparaissent également dans le faisceau diffusé dans la direction du vecteur électrique. Leur intensité

¹) B h a g a v a n t a m, Ind. Journ. of Phys. V, 40, 68, 1930.

²) E. F e r m i, ZS f. Phys. 71, 250, 1931.

dépasse 30% de celle diffusée perpendiculairement au vecteur électrique. Comme il fallait s'y attendre, le coefficient de dépolarisation ρ est très voisin de l'unité. On a sensiblement

$$J_{b,\pi} = J_{b\sigma} = J_{a\sigma} < J_{a,\pi}.$$

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 8 août 1931.

I. Méthode.

W pracy niniejszej badano stan polaryzacji prążków R a m a n a, występujących przy rozproszeniu przez CS_2 światła spolaryzowanego linjowo. Światło lampy rtęciowej o znacznej mocy (875 W) zostało rozdzielone za pomocą układu optycznego, zawierającego kryształ szpatu, na dwie wiązki płaskie a i b słabo zbieżne i spolaryzowane pod kątem prostym. Światło rozproszone pod kątem prostym, prostopadłe do wektora elektrycznego w wiązce a i równoległe do niego w wiązce b , było rzucane na szczelinę spektrografu, poprzez pryzmat W o l l a s t o n a. Na kliszy otrzymywano więc jednocześnie 4 widma, wyznaczające natężenia $J_{a,\pi}$, $J_{a\sigma}$, $J_{b,\pi}$, $J_{b\sigma}$ składowych π , równoległych do kierunku wiązki rozpraszanej, i σ , prostopadłych do niego. Wyznaczenie tych natężeń było umożliwione przez fotometrowanie prążków i dziewięciu znaczków, w jakie była zaopatrzona każda klisza. Należy zauważyć, że układ optyczny osłabia w różnym stopniu składowe π i σ . Odpowiednią poprawkę wyznaczano, mierząc natężenia prążków światła naturalnego, rozproszonego pod kątem 80° od białego papieru i rzucanego na szczelinę spektrografu przez ten sam układ optyczny. Uwzględniając, że światło, rozproszone w tych warunkach, zawiera 2% światła spolaryzowanego, wyznaczono, że składowe π są o 29% silniej osłabione w stosowanym układzie optycznym aniżeli składowe σ .

Ponieważ rozproszenia wtórne są minimalne, istotne zniekształcanie wyników może być spowodowane głównie nierównoległością wiązki rozpraszanej. Opierając się na tem, że na tej samej aparaturze otrzymywałem prążki o depolaryzacji $\rho < 0,10$, oceniam górną granicę tej omyłki na 8%.

II. Wyniki.

1. Wszystkie zaobserwowane prążki R a m a n a można przyporządkować dwom częstościom

$$\nu_1 = 659, \nu_2 = 802.$$

2. Natężenia, odpowiadające tym dwu częstościom, są różne. Oznaczając przez $J_a(\Delta\nu)$ natężenie wiązki, rozproszonej w kierunku prostopadłym do wektora elektrycznego, otrzymujemy na podstawie pomiarów mikrofotometrycznych

$$\frac{J_a(\Delta\nu_1)}{J_a(\Delta\nu_2)} = 3,1$$

tak dla fali rozproszonej λ 4047, jak i dla fali λ 4359.

3. Wyniki pomiarów współczynnika depolaryzacji $e = \frac{J_a}{J_\pi}$ są zebrane w tablicy str. 89. Liczby tej tablicy wykazują, że prążki, odpowiadające różnym falom rozpraszonym i dwu różnym częstościom $\Delta\nu$ posiadają ten sam stopień depolaryzacji. W wyniku tym znajdujemy potwierdzenie prostolinjowej budowy cząsteczki CS_2 .

4. Wszystkie prążki ramanowskie występują również w wiązce rozproszonej równoległe do wektora elektrycznego E_0 . Natężenie ich przenosi 30% natężenia prążków wiązki, rozproszonej prostopadle do E_0 .

Jak należało tego oczekiwać, współczynnik depolaryzacji e prążków tej wiązki jest bliski jedności.

Pomiary wykazują, iż dla każdego prążka mamy

$$J_{b\pi} = J_{b\sigma} = J_{a\sigma} < J_{a\pi}$$

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Manuskrypt otrzymany dn. 8 sierpnia 1931.