

S. Pieńkowski.

Notes sur la diffusion ramanienne de la lumière polarisée.¹⁾

O rozproszeniu ramanowskim światła spolaryzowanego linjowo.²⁾

Streszczenie.

Niech na rys. 1 F oznacza wiązkę światła spolaryzowanego, którego wektor elektryczny jest przedstawiony przez E_0 . Rozproszenie ramanowskie da światło we wszystkich kierunkach. W zależności jednak od stopnia asymetrii cząsteczki, jak i polaryzacji światła padającego, natężenie i stopień polaryzacji każdego prążka R a m a n a będzie różny w różnych kierunkach.

W pracy niniejszej chodziło o wyznaczenie cech ogólnych promieniowania rozproszonego ramanowsko tak w stosunku do rozkładu natężeń, jak i depolaryzacji, w podstawowym przypadku rozproszenia światła spolaryzowanego prostolinjowo, a to w związku z głównymi założeniami współczesnych teoryj tego zjawiska.

Rozważmy wiązki rozproszone w kierunkach: a prostopadłym i b równoległym do kierunku wektora elektrycznego E_0 światła padającego. Każdą z tych wiązek rozłożmy na składowe o natężeniach $J_{a\sigma}$, $J_{a\pi}$ dla pierwszej i $J_{b\sigma}$, $J_{b\pi}$ dla drugiej. Metoda doświadczalna, opisana w skrócie w pracy poprzedniej³⁾, pozwoliła mierzyć cztery wyżej wymienione składowe.

W przypadku rozproszenia światła naturalnego D. P. R a y - C h a u d h u r i stwierdził, iż natężenie w płaszczyźnie xy (fig. 1) zmienia się zgodnie z wymogami założenia rozpraszania klasycznego.

¹⁾ Travail présenté au VI-ème Congrès des Physiciens Polonais à Varsovie, en septembre 1932.

²⁾ Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie, we wrześniu 1932.

³⁾ S. Pieńkowski, Acta Phys. Pol., I, 87—91, 1932 (N. 1/2).

Płaczek rozwinął teorię zjawiska Ramana, przyjmując założenie (2) i sprzężenie elektryczne jądra atomu z elektronami. Wzory (3), (4), (5) dają składowe momentu indukowanego w cząsteczce przez falę i służą za podstawę do wyjaśnienia stwierdzonych doświadczalnie zależności.

Oznaczając depolaryzację wiązek a i b zapomocą wzorów (1), mamy zebrane w tablicy I ich wartości dla szeregu prążków. Wykazują one, że wiązka b jest całkowicie zdepolaryzowana, niezależnie od stanu polaryzacji wiązki a , zgodnie ze wzorem (4). Liczby tablicy II wykazują, iż składowe obydwu wiązek a i b są sobie równe, co wynika poprostu z warunków symetrii. Pozwala to wraz z poprzednim wynikiem ($e_b = 1$) napisać zależność (7), z której możemy wyprowadzić zależność stosunku natężeń od depolaryzacji e_a , jak to daje wzór (8). Liczby kolumn czwartej i piątej tablicy III wykazują, jak dalece doświadczenie potwierdza ten wzór. W związku z założeniem (2) wzory (3) i (5) Płaczeka dają wartość (9) na e_a , która nie może przekroczyć $\frac{3}{4}$. Ze względu na ważność tego wniosku, mierzono e_a dla prążków o znacznej depolaryzacji. Liczby tablicy IV wykazują, że nawet w tych przypadkach wartość graniczna nie jest przekroczona.

Wprowadzenie wyłącznie tylko działania pola elektrycznego fali jest całkowicie usprawiedliwione.

Znana zależność (10) pomiędzy depolaryzacją e_n prążka powstałego przez rozproszenie światła naturalnego i e_a jego depolaryzacją przy rozpraszaniu w kierunku a światła spolaryzowanego jest sprawdzona przez doświadczenie, jak to wykazują liczby kolumn czwartej i piątej tablicy V. W przypadkach niezgodności należy szukać przyczyny czy to w nakładaniu się prążków różnych częstości ramanowskich, czy w nieścisłości pomiarów.

Całokształt wyników wykazuje, iż współczesne teorie zjawiska Ramana zdają sprawę ze wszystkich cech rozproszenia światła spolaryzowanego linjowo.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dnia 29 września 1932.

1. On sait que les raies obtenues dans la diffusion ramanienne sont en général polarisées. Leur dépolarisation ρ varie d'une raie à l'autre et dépend également de l'état de polarisation de la lumière incidente. Si on utilise la lumière polarisée rectiligne l'intensité et la dépolarisation

de la lumière diffusée (d'une fréquence ramaniennne donnée) dépendent en outre de la direction d'observation par rapport au vecteur électrique de la lumière incidente. En entreprenant l'étude de la polarisation des raies ramaniennes dans certains cas particuliers, il m'a paru intéressant de vérifier quelques caractères généraux de cette diffusion de la lumière polarisée.

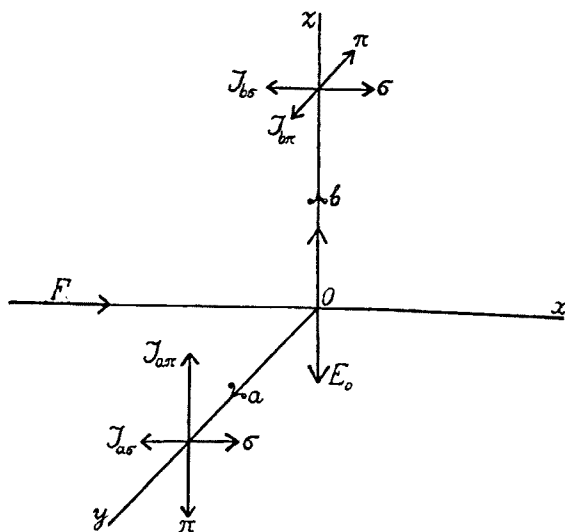


Fig. 1.

Soit F le faisceau de la lumière incidente polarisée rectilignement et dont le vecteur électrique E_0 est parallèle à l'axe des z .

La lumière diffusée dans la direction a de l'axe des y perpendiculaire à E_0 est partiellement polarisée; ses composantes sont $J_{a\pi}$ et $J_{a\sigma}$. Les composantes de la lumière diffusée dans la direction b parallèle au vecteur électrique E_0 sont $J_{b\pi}$ et $J_{b\sigma}$. La dépolarisation de la lumière diffusée est définie par

$$e_a = \frac{J_{a\sigma}}{J_{a\pi}} \quad \text{et} \quad e_b = \frac{J_{b\sigma}}{J_{b\pi}}. \quad (1)$$

La méthode expérimentale était conçue de façon à permettre la mesure de ces quatre composantes $J_{a\sigma}$, $J_{a\pi}$, $J_{b\sigma}$, $J_{b\pi}$. Elle est décrite succinctement dans une note antérieure de l'auteur¹⁾. Elle a été utilisée également pour les mesures résumées ici avec quelques modifications d'ordre technique.

¹⁾ S. Pieńkowski, Acta Physica Polonica 1, 87, 1932 (N. 1/2).

2. Remarquons tout d'abord que D. P. Ray - Chaudhuri¹⁾ a fait une étude de la distribution de l'intensité de la diffusion ramanienne en fonction de l'angle Θ formé entre la direction du faisceau incident et celle du faisceau diffusé. En utilisant la lumière naturelle cet auteur trouve que ses résultats sont en accord avec le calcul classique de R a y l e i g h.

Il n'est pas douteux qu'en utilisant la lumière polarisée rectiligne on trouverait la distribution dans le plan des xy conforme au même principe.

3. Dans le cas de la diffusion de la lumière naturelle, la distribution dans le plan yz sera évidemment parfaitement symétrique autour du point O . Il en sera autrement si on utilise la lumière polarisée.

P l a c z e k²⁾ a développé une théorie de la diffusion ramanienne en admettant qu'un champ électrique E de l'onde incidente induit dans une molécule un moment électrique

$$M = \alpha E \quad (2)$$

(où α est un tenseur symétrique), et en faisant intervenir un couplage électrique entre les électrons et les noyaux atomiques ce qui rend compte de l'apparition des raies ramaniennes d'oscillation. Les calculs donnent pour les composantes M_x , M_y et M_z :

$$|\overline{M}_x|^2 = \frac{E^2}{45} 3\gamma^2 \quad (3)$$

$$|\overline{M}_y|^2 = |\overline{M}_x|^2 \quad (4)$$

$$|\overline{M}_z|^2 = \frac{E^2}{45} (5A^2 + 4\gamma^2) \quad (5)$$

où A désigne la somme des valeurs principales du tenseur α , et γ son asymétrie.

Il en résulte que l'intensité J_a de la lumière diffusée dans la direction a perpendiculaire au vecteur E_0 sera toujours plus grande que celle J_b diffusée dans la direction b parallèle à ce dernier. De plus, les dépolarisations ρ_a et ρ_b sont évidemment également différentes. La dépolarisation ρ_b de toutes les raies étudiées ici, diffusées parallèlement au vecteur électrique E_0 a été trouvée voisine de l'unité.

¹⁾ D. P. Ray - Chaudhuri, ZS. f. Phys. 72, 242, 1931; 74, 574, 1932.

²⁾ G. Placzek, Leipziger Vorträge, 1931, p. 71—106.

Voici quelques nombres:

Tableau I.

	ν_R	q_a	q_b
CCl_4	313	0,66	0,96
	217	0,67	0,97
CS_2	802	0,26	0,95
	659	0,26	0,92
C_6H_6	1583	0,75	0,93
	1179	0,71	0,93
	992	< 0,10	0,90

Ce résultat est parfaitement conforme à la relation (4) de Placzek.

4. Les composantes des faisceaux a et b ne sont pas indépendentes; simples raisons de symétrie nous amènent à la relation

$$J_{a\sigma} = J_{b\sigma} \tag{6}$$

qui peut être facilement soumise à une vérification expérimentale.

Le tableau II donne les intensités $J_{a\sigma}$ et $J_{b\sigma}$ en unités arbitraires. La dernière colonne à été ajoutée à titre d'indication de l'intensité de la composante la plus forte.

Tableau II.

	ν_R	$J_{a\sigma}$	$J_{b\sigma}$	$J_{a\pi}$
C_6H_6	3059	43	44	78
	3062	96	100	257
	1180	68	68	93
	605	52	55	100
CS_2	802	42	47	197
	659	70	74	257

On voit que dans les limites de précision des mesures microphotométriques l'égalité ci-dessus se trouve vérifiée. On peut donc écrire:

$$J_{a\sigma} = J_{b\sigma} = J_{b\pi}. \tag{7}$$

5. Les relations données plus haut montrent clairement que le rapport des intensités de deux faisceaux b et a est déterminé par la dépo-

larisation ϱ_a de la lumière diffusée perpendiculairement au vecteur électrique E_0 .

En effet, ϱ_a est définie par

$$\varrho_a = \frac{J_{a\sigma}}{J_{a\pi}}.$$

D'autre part:

$$\frac{J_b}{J_a} = \frac{J_{b\sigma} + J_{b\pi}}{J_{a\sigma} + J_{a\pi}}.$$

Moyennant la relation (6), on peut écrire:

$$\frac{J_b}{J_a} = \frac{2 J_{a\sigma}}{J_{a\sigma} + J_{a\pi}} = \frac{2 \varrho_a}{1 + \varrho_a} = \varrho_n. \quad (8)$$

Le tableau III donne quelques résultats des mesures.

Tableau III.

	ν_R	ϱ_a	ϱ_n	J_b/J_a
C_6H_6	3062	0,36	0,51	0,6
	3059	0,55	0,70	0,8
	2945	0,71	0,83	0,9
	1583	0,75	0,86	0,9
	605	0,73	0,84	0,8
CS_2	802	} 0,26	0,41	0,4
	659			
CCl_4	313	0,68	0,81	0,9

La comparaison de nombres de deux dernières colonnes montre comment la relation est vérifiée par l'expérience. La raie diffusée dans la direction a perpendiculaire au vecteur E_0 et montrant une faible dépolarisation ϱ_a sera faiblement diffusée dans la direction b parallèle au vecteur E_0 et cette lumière sera totalement dépolarisée.

6. Les formules (3) et (4) de Placzek donnent pour la valeur de ϱ_a :

$$\varrho_a = \frac{3\gamma^2}{5A^2 + 4\gamma^2}. \quad (9)$$

D'après cette formule la valeur maxima que peut atteindre ϱ_a est: $\varrho_a = 0,75$. Or, dans les études de polarisation des raies ramaniennes provenant de la diffusion de la lumière naturelle on trouve des nombres $\varrho_n = 1$ et même $\varrho_n > 1$. Il était donc intéressant de vérifier, si la valeur

théorique de q_a peut être effectivement surpassé. La constatation certaine d'un tel fait entraînerait une modification de l'hypothèse fondamentale de l'action unique de l'onde par son champ électrique ¹⁾. Dans ce but j'ai choisi pour les mesures les raies connues par leur forte dépolarisation. Le tableau IV donne quelques nombres résultant de ces mesures.

Tableau IV.

	ν_R	q_a
$C_6 H_6$	1583	0,75
	1179	0,71
	605	0,73

On voit que même dans ces cas la valeur théorique n'est pas dépassée.

Remarquons d'ailleurs que les mesures récentes de R. Bär²⁾, S. Bhagavantam³⁾ et d'autres ne confirment non plus les valeurs de $q_n > 0,86$.

Notons encore que la relation bien connue entre la dépolarisation q_n des raies données par la diffusion de la lumière naturelle et q_a la dépolarisation des raies résultants de la diffusion de la lumière rectiligne:

$$q_n = \frac{2 q_a}{1 + q_a}, \quad (10)$$

se trouve également en accord avec les résultats des mesures actuelles. Le tableau V donne quelques nombres.

Tableau V.

	ν_R	q_a	$q_n \text{ calc.}$	$q_n \text{ mes.}$
$C_6 H_6$	605	0,73	0,84	0,8 B ¹⁾
	1584	0,75	0,86	0,8 B
CCl_4	313	0,66	0,79	0,8 B
	217	0,67	0,79	0,8 B

¹⁾ Une telle particularité paraît se manifester dans certains cas de la fluorescence, comme l'ont signalé S. W a w i l o w (ZS. f. Ph. 55, 473, 1929) et F. P e r r i n, J. de Ph. III, 1635, 1932 (séance de 18. XII. 31).

²⁾ R. B ä r, Helv. Ph. Acta, IV, 131—135, 1932.

³⁾ S. B h a g a v a n t a m, Ind. J. of Ph., VII, 79—86, 1932.

Si dans certains cas la concordance n'est pas bonne il faut chercher l'explication dans les conditions de mesures.

Ainsi par ex. la raie ramanienne λ 4250, que l'on obtient par la diffusion des raies du spectre de Hg dans $C_6 H_6$ peut être attribuée à deux fréquences d'oscillation $\nu_1=1180$ et $\nu_2=992$. Or les autres raies correspondants à la fréquence ν_1 permettent de fixer la valeur $q_n=1,0^1$), celles correspondants à ν_2 la valeur: $q_n=0,05^2$), Les mesures de q_a ont donné $q_a=0,45$, d'où on a $q_n=0,62$. On conclut de ces nombres que la raie en question résulte de la superposition de deux raies ramaniennes.

Pour la raie λ 4659 du même spectre on a:

$$\nu_R = 3059, q_a = 0,55, q_n = 0,70.$$

Or Bhagavantam trouve $q_n=0,35$ et Cabannes $q_a=0,6$. D'une façon analogue pour les deux fréquences: $\nu_1=659$ et $\nu_2=802$ de CS_2 Bhagavantam³⁾ trouve $q_n=0,2$, tandis que Pieńkowski⁴⁾ a déterminé $q_a=0,26$ ce qui conduit à la valeur de $q_n=0,41$. De cas analogues sont assez nombreux et demandent de mesures nouvelles.

L'ensemble des résultats de cette étude montre que les théories actuelles et en particulier celle de Plazek rendent compte des particularités de la diffusion ramanienne de la lumière polarisée rectiligne.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 29 septembre 1932.

1) J. Cabannes, C. R. 187, 654, 1928 (valeur plus probable 0,85).

2) S. Bhagavantam, Ind. J. of Ph. VII, 79—86, 1932 ($q=0,07$).

3) J. Cabannes, C. R. 187, 654, 1928.

4) S. Bhagavantam, Ind. J. of Ph. V, 50, 1930.