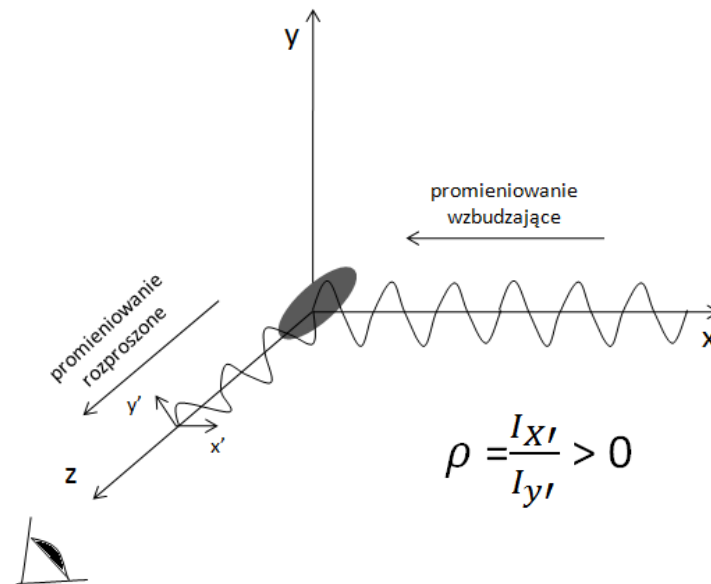
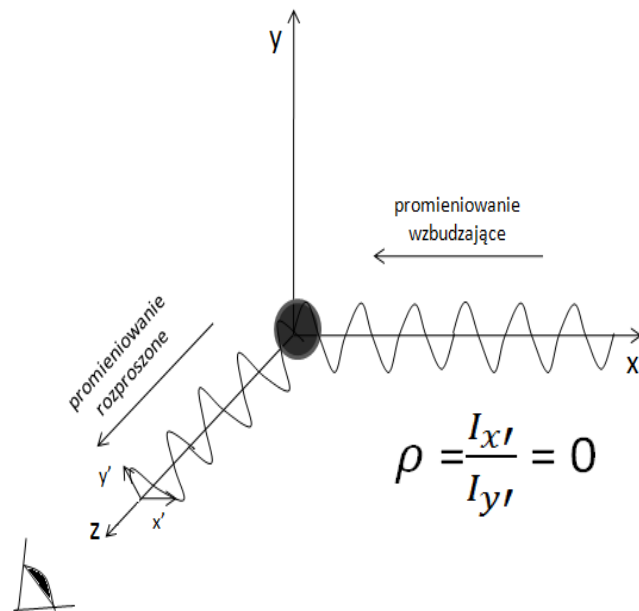


POLARYZACJA PROMIENIOWANIA ROZPROSZONEGO

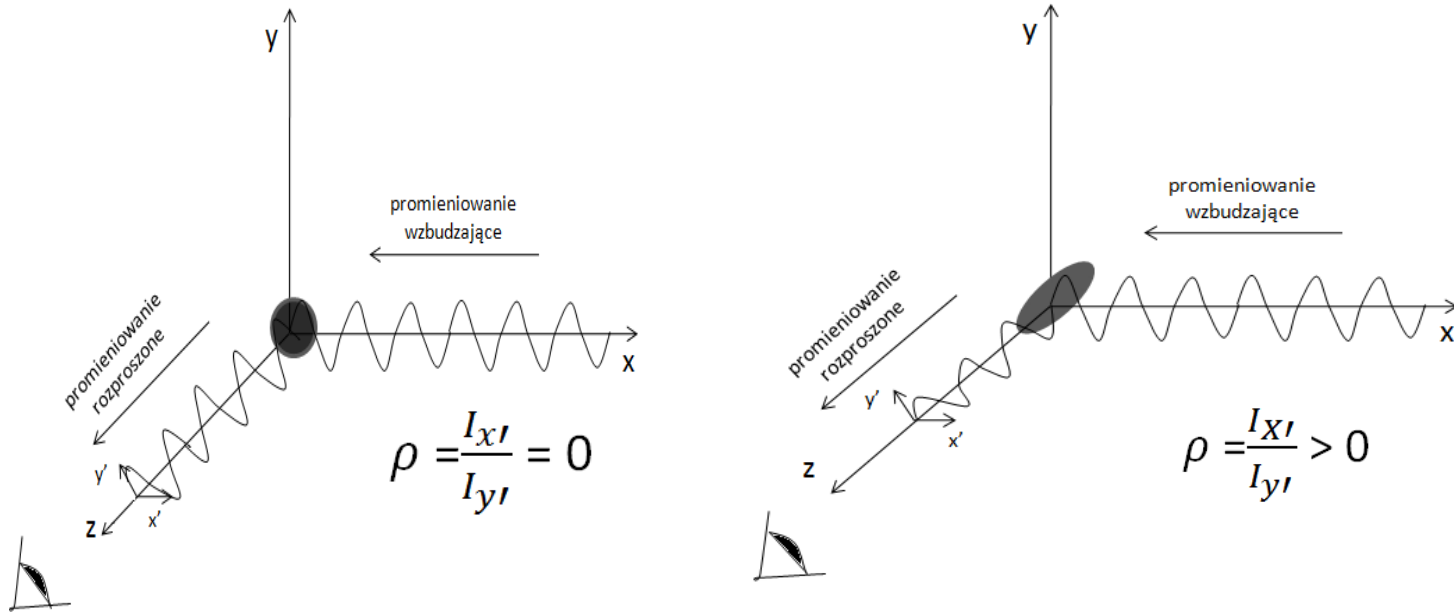


Polaryzacja promieniowania rozproszonego

Rozważmy cząsteczkę znajdującą się w początku kartezjańskiego układu współrzędnych, na którą wzdłuż osi x pada promieniowanie spolaryzowane w płaszczyźnie xy, jak wiemy promieniowanie spowoduje wydrukowanie drgającego momentu dipolowego i tym samym molekuła sama stanie się źródłem promieniowania o trzech częstościach wysyłanego we wszystkich kierunkach w przestrzeni.

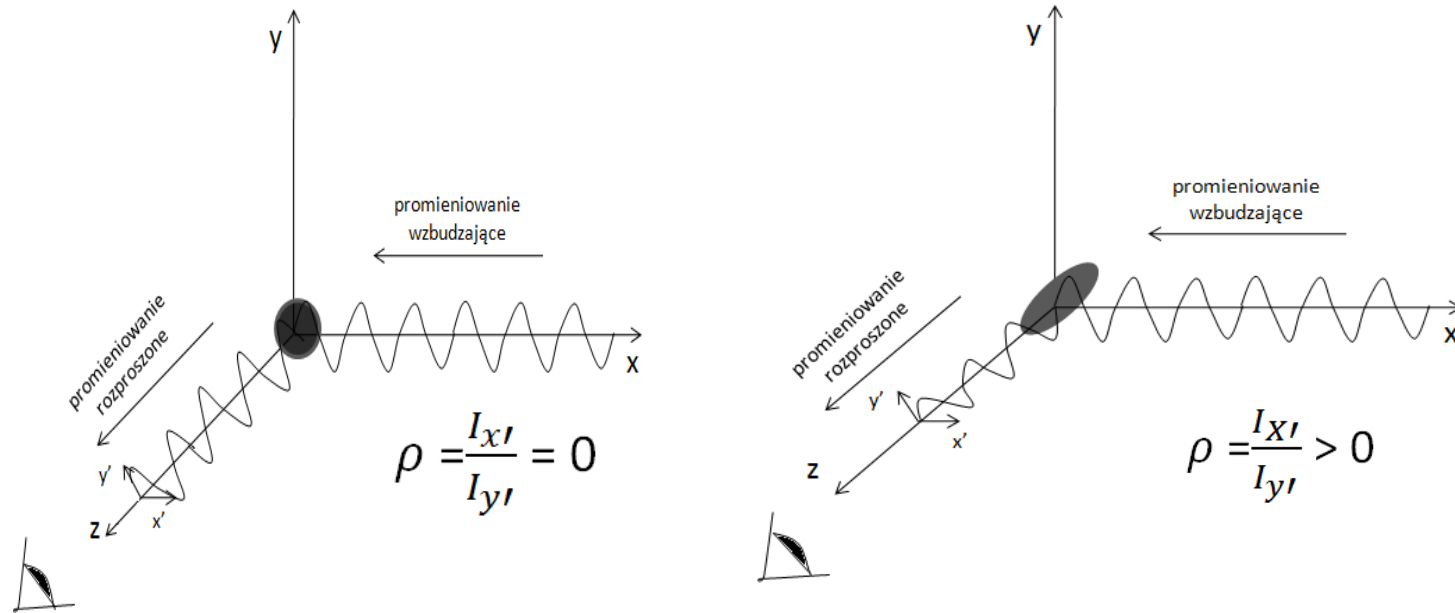


Polaryzacja promieniowania rozproszonego



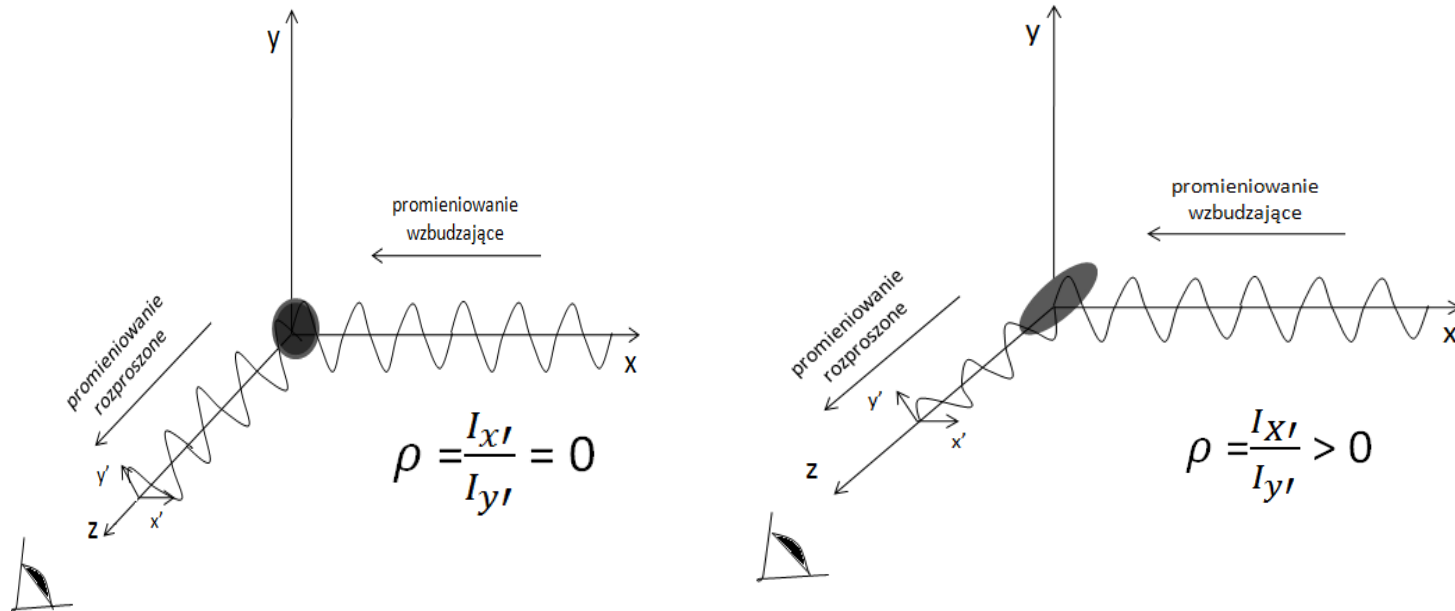
Ustawmy obserwatora wzdłuż osi z czyli pod kątem prostym w stosunku do kierunku x . Zastanówmy się czy promieniowanie rozproszone wzdłuż kierunku z będzie spolaryzowane i w jakiej płaszczyźnie.

Polaryzacja promieniowania rozproszonego



Okazuje się, że jeżeli molekula jest izotropowa czyli posiada jednakową polaryzowalność we wszystkich kierunkach to indukowany dipol będzie drgać wzdłuż osi y tak jak składowa elektryczna promieniowania wzbudzającego. Wzdłuż tej samej osi będzie drgać składowa elektryczna promieniowania rozproszonego. Czyli promieniowanie będzie spolaryzowane wzdłuż osi yz. Będzie tak samo gdy promieniowanie wzbudzające będzie niespolaryzowane.

Polaryzacja promieniowania rozproszonego



Sytuacja zmieni się gdy molekuła będzie anizotropowa. Może przydarzyć się sytuacja, że dipol zostanie wydrukowany w kierunku skośnym pomiędzy kierunkami y i x, w promieniowaniu rozproszonym pojawi się składowa x'.

To zjawisko wynikające z anizotropii polaryzowalności nazywamy depolaryzacją promieniowania rozproszonego. Jej miara jest stopień depolaryzacji zdefiniowany jako stosunek:

$$\rho = \frac{I_{x'}}{I_{y'}} = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{I_{x(yx)z}}{I_{x(yy)z}} = \frac{I_{vh}}{I_{vv}}$$

W przypadku promieniowania wzbudzającego spolaryzowanego po uśrednieniu wszystkich statystycznych orientacji elipsoidy polaryzowalności otrzymujemy:

$$\rho^P = \frac{3y^2}{45\alpha_{sr}^2 + 4y^2}$$

W przypadku naturalnego promieniowania wzbudzającego:

$$\rho^n = \frac{6y^2}{45\alpha_{sr}^2 + 7y^2}$$

Dla rozpraszania ramanowskiego w rozważaniach dotyczących depolaryzacji promieniowania musimy rozważać elipsoidę pochodnej polaryzowalności.

Dla widm wzbudzanych promieniowaniem niespolaryzowanym otrzymujemy wówczas:

$$\rho_j^p = \frac{3y_{1j}^2}{45\alpha_{1j}^2 + 4y_{1j}^2}$$

A w widmie wzbudzonym promieniowaniem spolaryzowanym:

$$\rho_j^n = \frac{6y_{1j}^2}{45\alpha_{1j}^2 + 7y_{1j}^2}$$

Pomiar składowych VV i VH pozwala także na wyznaczenie składowej anizotropowej i izotropowej a dzięki temu można badać procesy relaksacji zachodzące w badanym układzie.

$$\rho = \frac{I_{x'}}{I_{y'}} = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{I_{x(yx)z}}{I_{x(yy)z}} = \frac{I_{vh}}{I_{vv}}$$

$$I_{\text{izo}} - I_{\parallel} = \frac{4}{3} I_{\perp}$$

$$I_{\text{aniz}} = \frac{4}{3} I_{\perp}$$

- 1) Jeśli w czasie drgania normalnego elipsoida polaryzowalności nie deformuje się to przejście jest zabronione w widmie Ramana.
- 2) Jeśli drganie normalne nieznacznie deformuje elipsoidę polaryzowalności to przejście jest dozwolone a stopień depolaryzacji wynosi: $\rho(p)=3/4$, $\rho(n)=6/7$. PASMO JEST ZDEPOLARYZOWANE (ANTYSYMENTRYCZNE).
- 3) Jeśli drganie normalne znacznie deformuje elipsoidę polaryzowalności to przejście jest dozwolone a stopień depolaryzacji wynosi: $0 \leq \rho(p) < 3/4$, $0 \leq \rho(n) < 6/7$. PASMO JEST SPOLARYZOWANE (SYMETRYCZNE).

