

Rozpraszanie światła

Proces rozpraszania

Ośrodek zawiera molekuly lub atomy ośrodka i cząstki obce (kurz, krople wody, itp.). Wymiar molekuł ośrodka wynosi około 0.1 nm, podczas gdy obce cząstki to zbiory molekuł o wymiarach znacznie większych (o kilka rzędów wielkości).

W procesie rozpraszania molekula lub cząstka pożycza energię od propagującej się fali w ośrodku; następnie ją emituje w kącie, którego stanowi wierzchołek.

Jeśli założymy ciągłość ośrodka, to za rozpraszanie odpowiedzialne są niejednorodności optyczne. Wymiary obszarów rozpraszających odpowiadają wymiarom obszarów, w których zachodzą istotne zmiany współczynnika załamania. Rozpraszanie to dyfrakcja światła na niejednorodnościach.

Rodzaje rozpraszania

Charakter rozpraszania zależy od ilorazu długości fali i wymiaru cząstki.

Jeśli wymiar cząstki $< \approx (1/15)\lambda$ mówimy o rozpraszaniu Rayleigha (1842-1919).

W przypadku większych cząstek mówi się o rozpraszaniu Mie (1868-1957); nazwa ta używana jest również dla rozpraszania na cząstkach o nieregularnym kształcie.

Przypadek propagacji fali akustycznej w ośrodku: generowana jest harmoniczna zmiana właściwości (niejednorodności) optycznych w przestrzeni i czasie. W pierwszym przypadku – dyfrakcja na fali akustycznej; w drugim przypadku – zmiana częstotliwości ugiętego światła w każdym punkcie ośrodka. Te zmiany częstotliwości światła ugiętego przez falę akustyczną nazywa się rozpraszaniem Brillouina (1854-1948); Mandelshtam (1879-1944).

Kwantowe właściwości molekuł widoczne są w rozpraszaniu ramanowskim (zmiana częstotliwości rozproszonego światła w stosunku do częstotliwości światła padającego). Z tego powodu rozpraszanie Ramana omawia się oddzielnie.

Wielokrotne rozpraszanie – *zachodzi kolejno według praw dla pojedynczych etapów rozpraszania*. Efekt jest wynikiem dodawania z uwzględnieniem statystycznego charakteru kolejnych etapów.

Rozpraszanie Rayleigha i Mie

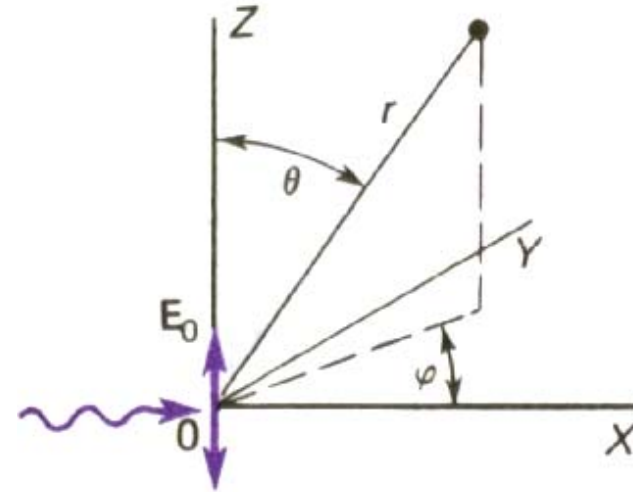
Model cząstki elementarnej:

Pod wpływem pola elektrycznego wiązki padającej elektrony drgają z częstotliwością fali elektromagnetycznej.

Jeśli fala propaguje się wzdłuż osi X, patrz rysunek 1, a wektor elektryczny drga w płaszczyźnie ZX ($Y = 0$), równanie ruchu elektronu ma postać

$$mz + m\omega_0^2 z = e E_0 \cos\omega t, \quad (1)$$

gdzie $E_0 \cos\omega t$ opisuje harmoniczne zmiany natężenia pola elektrycznego, m i e oznaczają masę i ładunek elektronu, a ω_0 jest naturalną częstotliwością elektronu zależną od siły sprężystości utrzymującej elektron w położeniu równowagi. Pomija się bardzo małe tłumienie drgań elektronu.



Rys. 1 Elementarna cząstka rozpraszająca światło.

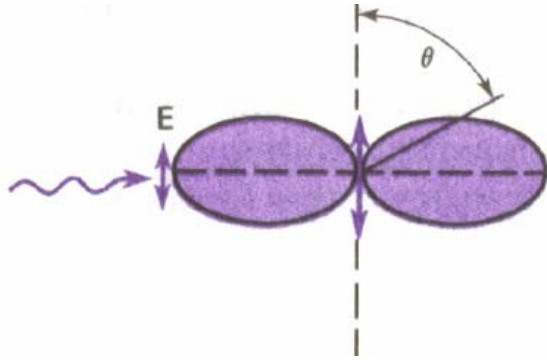
Ze wzoru (1) otrzymuje się następujące wyrażenie opisujące odchylenie elektronu od położenia równowagi:

$$z = (e/m) [E_0 \cos(\omega t) / (\omega_0^2 - \omega^2)]. \quad (2)$$

Drgający elektron jest sam emiterem promieniowania; promieniowanie to jest rozpraszane. *Tak więc modelem idealnie rozpraszającej cząstki jest elementarny klasyczny emiter, tzw. dipol elektryczny.*

Elektron jest częścią atomu elektrycznie neutralnego. Zgodnie ze wzorem (2) elektron oscyluje wokół położenia równowagi, w którym znajduje się dodatni ładunek $|e|$. Ładunek ten uznaje się za stały, gdyż masa protonu (lub jądra) niosącego ten ładunek jest znacznie większa od masy elektronu. Możemy teraz zapisać wzór (2) w postaci wyrażającej zmianę momentu dipola w czasie

$$p_z(t) = ez = (e^2/m) E_0 \cos(\omega t) / (\omega_0^2 - \omega^2). \quad (3)$$



Rys. 2 Kątowy rozkład intensywności promieniowania rozproszonego z fali spolaryzowanej.

W biegunowym układzie współrzędnych, patrz rysunek 2, pole elektryczne emitowane przez dipol dane jest wzorami

$$\begin{aligned} E_{\theta} &= cB_{\varphi} = (-1/4\pi\epsilon_0) (\omega^2/c^2) [\sin(\theta)/r] p(t - r/c), \\ E_r &= E_{\varphi} = 0; & B_r &= B_{\theta} = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie θ i φ oznaczają kąty w układach współrzędnych biegunowych i prostokątnych, a r jest odległością od dipola do rozpatrywanego punktu pola. Należy podkreślić brak promieniowania w kierunku drgań dipola.

Gęstość strumienia energii w kierunkach odpowiadających kątom θ i φ wynosi

$$S(\theta, \varphi, r, t) = E_{\theta} H_{\varphi} = E_{\theta} B_{\varphi} / \mu_0 = \omega^4 \sin^2\theta p^2 / 16\pi^2 \epsilon_0 c^2 r^2. \quad (5)$$

Uśredniając S w zakresie pojedynczego okresu i uwzględniając (3) mamy

$$\langle S \rangle_t = [\pi^2 c \sin^2(\theta) / 2\epsilon_0 r^2 \lambda^4] [e^2 / m(\omega_0^2 - \omega^2)]^2 E_0^2, \quad (6)$$

gdzie $\lambda = 2\pi c / \omega$.

Strumień energii $dP(\theta, \varphi)$ w kącie bryłowym $d\Omega = d\sigma / r^2$ tworzonym przez element powierzchni $d\sigma$ sfery jest równy

$$dP(\theta, \varphi) = \langle S \rangle_t d\sigma = \langle S \rangle_t r^2 d\Omega. \quad (7)$$

Z powyższego wynika następujące wyrażenie na kątowy rozkład intensywności rozpraszającego światła $I_1(\theta, \varphi)$

$$I_1(\theta, \varphi) = dP/d\Omega = [\pi^2 c \sin^2(\theta) / 2\epsilon_0 \lambda^4] [e^2 / m(\omega_0^2 - \omega^2)]^2 E_0^2. \quad (8)$$

Powyższy wzór opisujący gęstość energii rozpraszającego strumienia od jednego emitera można również przedstawić w postaci

$$I_1(\theta, \varphi) = [\pi^2 \sin^2(\theta) / \lambda^4] [e^2 / m(\omega_0^2 - \omega^2)]^2 \langle S_0 \rangle, \quad (9)$$

gdzie $\langle S_0 \rangle$ oznacza średnią gęstość strumienia energii fali padającej.

Rozpraszanie Rayleigha

Jeśli wymiar cząstki rozpraszającej jest znacznie mniejszy od λ , wszystkie elementarne dipole rozpraszają koherentnie. *Zazwyczaj przez rozpraszanie Rayleigha rozumie się rozpraszanie przez molekuly ośrodka, gdyż wymiar molekuly (nie makromolekuly) jest $\ll \lambda$.*

Elementarne cząstki rozpraszające należące do różnych molekuly emitują wzajemnie niekoherentnie: odległość między molekulami może być całkiem duża, a gęstość ośrodka może fluktuować w wyniku ruchu molekuly.

Intensywność fali rozpraszanej przez molekuly zwiększa się proporcjonalnie do kwadratu liczby N_0 emitujących cząstek elementarnych.

Oznaczmy przez NN_0 liczbę elementarnych dipoli w jednostkowej objętości ośrodka (N – gęstość liczbowa na jednostkę objętości). Z praw elektryczności mamy

$$(n^2 - 1) 3\epsilon_0 / N_0 N (n^2 + 2) = e^2 / m (\omega_0^2 - \omega^2), \quad (10)$$

gdzie n jest współczynnikiem załamania ośrodka. Ze wzoru (9) otrzymujemy teraz

$$I(\theta, \varphi) = I_1(\theta, \varphi) N_0^2 = [9\pi^2 \sin^2(\theta) / N^2 \lambda^4] [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]^2 \langle S_0 \rangle. \quad (11)$$

gdzie $\langle S_0 \rangle$ oznacza średnią gęstość strumienia energii fali padającej.

Należy zwrócić uwagę, że dotychczas wyprowadzone wzory są ważne, gdy częstotliwość ω_0 drgań elektronu jest znacznie wyższa od częstotliwości fali elektromagnetycznej widzialnej i nadfioletowej części widma. W większości przypadków warunek ten jest spełniony.

Całkowitą intensywność światła rozproszonego we wszystkich kierunkach od pojedynczej cząstki uzyskuje się z (11) przez scałkowanie po wszystkich kątach

$$I_0 = \int_{4\pi} I(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{18\pi^3}{N^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2 \langle S_0 \rangle \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta, \quad (12)$$

$$I_0 = \frac{24\pi^3}{N^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \langle S_0 \rangle \quad (13)$$

Ponieważ rozpraszanie przez różne molekuly nie jest koherentne, całkowitą intensywność na jednostkową objętość otrzymuje się mnożąc ostatni wzór przez gęstość liczbowa molekuł N ośrodka. Dla gazów o umiarkowanej gęstości współczynnik załamania $n \approx 1$; można więc zapisać $n^2 + 2 \approx 3$ oraz $(n^2 - 1) \approx 2(n - 1)$.

Wzór (13) przyjmuje teraz postać

$$I_V = I_0 N = 32\pi^3 (n - 1)^2 \langle S_0 \rangle / 3N\lambda^4. \quad (14)$$

Prawo Rayleigha

Intensywność światła rozproszonego jest odwrotnie proporcjonalna do czwartej potęgi długości fali.

Prawo Rayleigha tłumaczy, między innymi, niebieską barwę nieba i pomarańczowo-czerwoną barwę słońca podczas jego wschodu i zachodu.

Poza atmosferą ziemską barwa nieba jest czarna i do oka wpada tylko bezpośrednio promieniowanie gwiazd.

Kątowy rozkład i polaryzacja światła w zakresie rozpraszania Rayleigha.

Rozkład kątowy intensywności światła rozproszonego, wzór (11), jest osiowo symetryczny względem linii przechodzącej przez elementarną cząstkę rozpraszającą w kierunku drgań wektora elektrycznego fali padającej. Drgania w kierunku prostopadłym do kierunku propagacji wiązki i wzdłuż kierunku drgań E nie występują. Maksymalne rozpraszanie występuje w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku drgań wektora elektrycznego fali padającej. Rozproszone promieniowanie jest spolaryzowane, tzn. wektor elektryczny drga w płaszczyźnie przechodzącej przez linię wzdłuż której drga elektron elementarnej cząstki rozpraszającej.

Jeśli rozpraszanie od różnych molekuł można przyjąć za niekoherentne, całkowita intensywność światła rozproszonego na jednostkową objętość jest dana iloczynem wzoru (11) i gęstości liczbowej N molekuł.

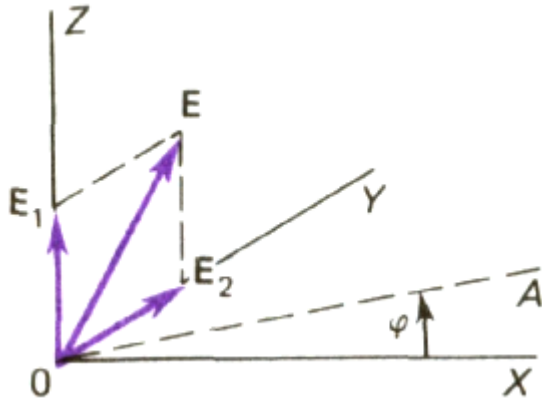
Właściwości rozpraszania przez pojedynczą molekułę są całkowicie zachowane w objętości ośrodka.

Aby wyznaczyć kątowy rozkład rozpraszania fali niespolaryzowanej, falę padającą rozkłada się na dwie składowe o ortogonalnych kierunkach polaryzacji, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$. Związek między gęstościami strumieni energii ma postać

$$\langle S_0 \rangle = \langle S_{01} \rangle + \langle S_{02} \rangle. \quad (15)$$

Oczywiście, *rozpraszanie światła niespolaryzowanego musi charakteryzować osiowa symetria względem kierunku promienia świetlnego*. Wystarczy więc znaleźć intensywność rozproszonego światła w płaszczyźnie XY , patrz rys. 1, w kierunku tworzącym kąt φ z osią X , rys. 3.

Kierunki wektorów \mathbf{E}_1 i \mathbf{E}_2 przyjęto wzdłuż osi Z i Y . Ze wzoru (11) mamy



Rys. 3 Oznaczenia stosowane do wyznaczenia intensywności światła rozproszonego promieniowania niespolaryzowanego.

Wzór (16) przyjmuje więc postać

$$I = \frac{9\pi^2}{N^2\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left[\langle S_{01} \rangle \sin^2(\pi/2) + \langle S_{02} \rangle \cos^2 \varphi \right] \quad (16)$$

Udziały składowych w całkowitej intensywności są niezależne. Wektor **E** światła niespolaryzowanego może przyjmować dowolny azymut w płaszczyźnie YZ. Uśredniając E^2 (wsp. ką.) ze wzoru (15) otrzymuje się

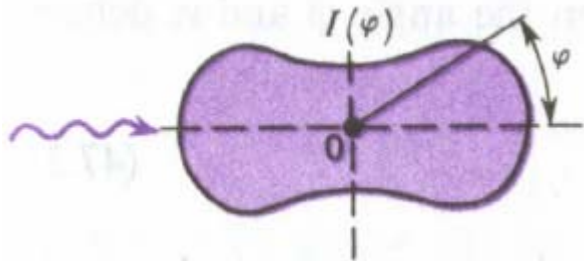
$$\langle\langle S_0 \rangle\rangle = \langle\langle S_{01} \rangle\rangle + \langle\langle S_{02} \rangle\rangle, \quad (17)$$

gdzie zewnętrzne nawiasy oznaczają uśrednianie po kierunkach **E**. Jednocześnie występuje oczywista zależność

$$\langle\langle S_{02} \rangle\rangle = \langle\langle S_{01} \rangle\rangle = \langle\langle S_0 \rangle\rangle / 2. \quad (18)$$

$$I(\varphi) = \frac{9\pi^2}{2N^2\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \varphi) \langle S_0 \rangle \quad (19)$$

Zależność $I(\varphi)$ pokazuje rys. 4. Występuje symetria osiowa względem kierunku propagacji wiązki padającej. Rozpraszanie w przód i w tył mają te same intensywności, ich rozkład jest symetryczny względem cząstki rozpraszającej.



Rys. 4 Kątowy rozkład intensywności światła rozproszonego w przypadku niespolaryzowanej wiązki oświetlającej.

Wyraz $\langle S_{01} \rangle$ we wzorze (16) opisuje rozpraszanie składowej o polaryzacji liniowej, której wektor elektryczny drga w kierunku osi Z; wyraz $\langle S_{02} \rangle$ opisuje składową o kierunku drgań wektora elektrycznego zgodnym z kierunkiem osi Y. Aby uniezależnić się od układu współrzędnych wybiera się płaszczyznę obserwacji zawierającą promień padający i punkt obserwacji. Wyraz z $\langle S_{01} \rangle$ we wzorze (16) opisuje falę rozproszoną, której wektor elektryczny drga w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny obserwacji, podczas gdy wyraz $\langle S_{02} \rangle$ opisuje falę dla której wektor elektryczny drga w płaszczyźnie obserwacji. We wzorze (19), w ostatnim nawiasie po prawej stronie, jedynka opisuje rozpraszanie fali o wektorze elektrycznym prostopadłym do płaszczyzny obserwacji; $\cos^2 \varphi$ dotyczy rozpraszania fali o wektorze elektrycznym równoległym do płaszczyzny obserwacji.

Rozpraszanie niespolaryzowanej wiązki prowadzi do częściowej polaryzacji promieniowania. Stopień polaryzacji promieniowania rozproszonego zależy od kąta φ i opisuje go wzór (20)

$$P = \frac{I_{\perp}(\varphi) - I_{\parallel}(\varphi)}{I_{\perp}(\varphi) + I_{\parallel}(\varphi)} = \frac{\sin^2 \varphi}{1 + \cos^2 \varphi} \quad (20)$$

Oznacza to, że obydwie składowe polaryzacji mają tę samą intensywność tylko gdy $\varphi = 0$ lub $\varphi = \pi$. Dla wszystkich innych wartości kąta φ wyższą intensywność wykazuje promieniowanie rozproszone, dla którego wektor elektryczny jest prostopadły do płaszczyzny obserwacji.

Ze wzoru (20) wynika, że promieniowanie jest całkowicie spolaryzowane ($P = 1$) w kierunku prostopadłym do promieniowania padającego ($\varphi = \pi/2$). W szczególności, jeśli w atmosferze ziemskiej założyć wyłącznie rozpraszanie Rayleigha, to światło słoneczne rozproszone w niej musi być całkowicie spolaryzowane w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku Ziemia – Słońce. W praktyce nie otrzymuje się całkowitej polaryzacji, gdyż rozpraszaniu Rayleigha promieniowania słonecznego zawsze towarzyszy rozpraszanie Rayleigha światła odbitego dyfuzyjnie od powierzchni Ziemi oraz rozpraszanie Mie przez cząstki lotne w powietrzu. Dodatkową przyczyną jest również słaba anizotropia molekuł tworzących powietrze.

Tłumienie intensywności światła

W wyniku rozpraszania gęstość strumienia energii propagującego się w ośrodku zmniejsza się. W wiązce o przekroju σ , na odcinku propagacji dx , znajduje się $N\sigma dx$ cząstek rozpraszających. Każda z nich generuje intensywność światła rozproszonego daną wzorem (13). Spadek strumienia energii wynosi

$$d \langle S_0 \rangle \sigma = - I_0 N \sigma dx. \quad (21)$$

Łącząc wzory (13 i (21) można zapisać

$$d \langle S_0 \rangle = - \gamma \langle S_0 \rangle dx, \quad (22)$$

gdzie współczynnik rozpraszania jest równy

$$\gamma = (24\pi^3/N\lambda^4) [(n^2 - 1) / (n^2 + 1)]. \quad (23)$$

Spadek gęstości strumienia energii w rozpraszanej wiązce opisuje wzór

$$\langle S_0(x) \rangle = \langle S_0(0) \rangle \exp(-\gamma x). \quad (24)$$

Rozpraszanie Mie

Teoria Rayleigha dotyczy rozpraszania przez molekuly i drobne cząstki sferyczne, których promień jest mniejszy od 0.03λ . Dla cząstek o większych wymiarach należy stosować teorię Mie. Podchodząc dokładnie, teoria Mie dotyczy tylko cząstek sferycznych, można ją jednak stosować do cząstek o innych kształtach. Istotną rolę odgrywa iloraz wymiaru cząstki i długości fali zawarty w parametrze

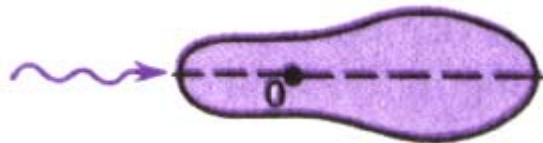
$$\alpha = ka = 2\pi a/\lambda, \quad (25)$$

gdzie a jest promieniem cząstki sferycznej. Prawo rozpraszania nadfioletowej części widma na cząstce o danym promieniu (wymiarze poprzecznym) jest takie samo jak dla czerwonej części widma, ale rozpraszanej przez cząstki dwukrotnie większe. Gdy $\alpha < 0.2$ zaczyna przeważać rozpraszanie Rayleigha.

Kątowy rozkład intensywności i polaryzacja promieniowania przy rozpraszaniu Mie

Duże cząstki zawierają dużą liczbę molekuł. Fala elektromagnetyczna wzbudza drgania elementarnych dipoli każdej molekuly. Dipole stają się emiterami zaburzeń wtórnych – światła rozproszonego. Do tej pory mamy podobieństwo między rozpraszaniem Mie i Rayleigha. Różnice powodują tylko dwie okoliczności:

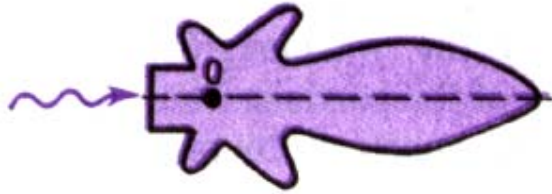
1. *W przypadku rozpraszania Mie konieczne jest uwzględnienie ponownej emisji fali pierwotnej przez cząstki elementarne znajdujące się, w ogólności, w różnych polach elektromagnetycznych.* Należy więc wziąć pod uwagę, że współczynnik załamania nie jest równy jedności w objętości cząstki.
2. *W przypadku rozpraszania Mie konieczne jest uwzględnienie różnicy fazy między promieniowaniami emitowanymi przez elementarne cząstki oraz różnicy fazy wprowadzanej przez skończoną odległość między elementarnymi cząstkami rozpraszającymi.* Ten drugi fakt wpływa na silną zależność rozkładu intensywności od kierunku. Inaczej mówiąc: wynik interferencji między zaburzeniami rozproszonymi (od cząstek elementarnych) zależy od odległości między cząstkami i punktem obserwacji.



Rys. 5 Rozpraszanie Mie, $a \approx \lambda/4$.

Gdy wartość ilorazu a/λ rośnie obserwuje się asymetrię między rozpraszaniem w przód i w tył: przeważa rozpraszanie w przód, patrz rys. 5. W rozkładzie intensywności nie występują jednak ostre maksima lub minima.

Przy dalszym wzroście wymiaru cząstki, $a > \lambda$, nadal występuje przewaga rozpraszania w przód przy dość dużej liczbie wtórnych maksimów w rozkładzie intensywności. Rozkład tych maksimów zależy od wymiaru a cząstki.



Rys. 6 Rozpraszanie Mie, $a > \lambda$.

Światło rozproszone jest częściowo spolaryzowane, nawet gdy wiązka padająca nie jest spolaryzowana (podobnie jak w przypadku rozpraszania Rayleigha). Polaryzacja zależy od optycznych właściwości cząstek i kierunku obserwacji światła rozproszonego. Jeśli wiązka padająca jest spolaryzowana, polaryzacja światła rozproszonego zależy również od tejże polaryzacji.

Ważna właściwość rozpraszania Mie

Mała zależność od długości fali dla cząstek o wymiarach znacznie większych od długości fal (istotna różnica w porównaniu z rozpraszaniem Rayleigha). Z tego powodu chmury są białe, a niebo niebieskie.

Widoczne efekty rozpraszania Mie:

Niebo niebieskie nad nami staje się stopniowo szare zbliżając się do horyzontu.

Przy wysokim pułapie samolotu zazwyczaj nie widać ostrej linii horyzontu (jest ona zamglona).

Istotne obniżenie natężenia światła słonecznego przy brzasku i zmierzchu.

Wszystkie te efekty są wynikiem rozpraszania Mie na aerozolach (lotnych cząstkach) w powietrzu.

Rozpraszanie Brillouina

Dyfrakcja na fali akustycznej daje rzędy ugięcia $+1$ i -1 o amplitudach zależnych od generowanej głębokości modulacji fazowej (zmiany współczynnika załamania). Z tego powodu amplituda modulacji zmienia się z częstotliwością fali akustycznej. Natężenie pola elektrycznego fali elektromagnetycznej w kierunku rzędu ugięcia opisuje wzór

$$E(t) = A_0 \cos\Omega t \cos\omega t = (A_0/2)[\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t], \quad (26)$$

gdzie ω oznacza częstotliwość światła padającego.

Światło rozproszone musi zawierać dwie przesunięte częstotliwości rozłożone symetrycznie względem częstotliwości ω . Linia o częstotliwości $\omega - \Omega$ nosi nazwę linii stokesowskiej (Stokesa), a linia o częstotliwości $\omega + \Omega$ to linia antystokesowska.

Biorąc pod uwagę zmianę prędkości propagacji światła w ośrodku wzór dyfrakcyjny opisujący kąty ugięcia można zapisać jako

$$nd \sin\varphi_{(+)} = \lambda; \quad nd \sin\varphi_{(-)} = -\lambda. \quad (27)$$

Częstotliwość fali akustycznej opisuje zależność:

$$\Omega = 2\pi v/d = 2\pi v n \sin(\varphi)/\lambda = 2\omega n(v/c) \sin(\varphi/2), \quad (28)$$

gdzie v jest prędkością fali dźwiękowej w ośrodku, $\sin\varphi \approx 2\sin(\varphi/2)$, φ jest małe. Wzór (28) nosi nazwę wzoru Brillouina.

Składowa o nieprzesuniętej częstotliwości

W większości przypadków, w cieczech poza częstotliwościami $\omega + \Omega$ i $\omega - \Omega$ obserwuje się również częstotliwość ω . Tę obecność można wytłumaczyć jeśli wzór (26) zawierałby $\alpha + \cos\Omega t$ zamiast $\cos\Omega t$, gdzie w przybliżeniu można by przyjąć $\alpha = \text{const}$.

Obecność nieprzesuniętej częstotliwości w świetle ugiętym jest skutkiem optycznej cechy ośrodka, która nie zmienia się według funkcji harmoniczej, ale jest praktycznie stała.

Taka stała składowa niejednorodności optycznej powstaje z powodu fluktuacji w ośrodku, które uśredniają się w przedziale czasu mniejszym od okresu fali akustycznej (zmiany entropii uśredniające się w wyniku przewodności cieplnej).

Rozpraszanie Brillouina w ciałach stałych

W amorficznych ciałach stałych mogą występować fale poprzeczne i podłużne i propagować się z różnymi prędkościami. Każda taka fala generuje dwie częstotliwości satelitarne w świetle rozproszonym. Tak więc promieniowanie rozproszone zawiera pięć składowych częstotliwości łącznie ze składową nieprzesuniętą. W krystalicznych ciałach stałych liczba składowych wzrasta zgodnie z liczbą zaburzeń propagujących się z różnymi prędkościami i w różnych kierunkach, oraz liczbą fal elektromagnetycznych, które mogą się propagować w kryształ w danym kierunku (w ogólnym przypadku w kryształ występuje 24 przesuniętych częstotliwości).

Rozpraszanie Ramana

Klasyczna interpretacja

Zakłada się sinusoidalne zmiany właściwości optycznych molekule; amplituda światła rozproszonego przez molekulę również zmienia się sinusoidalnie.

Natężenie pola elektrycznego światła rozproszonego przedstawia wzór

$$E(t) = A_0 \{1 + \alpha \cos \Omega t\} \cos \omega t, \quad (29)$$

gdzie Ω oznacza częstotliwość charakteryzującą zmiany optycznych właściwości molekule, a ω jest częstotliwością światła padającego na molekulę. Współczynnik α uwzględnia sprawność modulacji amplitudy przez molekulę.

Ze wzoru (29) wynika, że światło rozproszone zawiera fale o częstotliwościach ω , $\omega + \Omega$ i $\omega - \Omega$. *Występowanie przesuniętych częstotliwości w promieniowaniu rozproszonym przez molekulę jest wynikiem rozpraszania Ramana* (efekt odkryty przez Ramana w 1928r. i niezależnie przez Landsberga i Mandelshtama).

W świetle rozproszonym każdej linii spektralnej promieniowania pierwotnego towarzyszy cały zestaw częstotliwości satelitarnych, których wartości różnią się od częstotliwości centralnej w zależności od molekule.

Molekule odpowiada zbiór naturalnych częstotliwości drgań $\Omega_1, \Omega_2, \dots$ jej optycznych właściwości. Występują one w widmie światła rozproszonego zgodnie ze wzorem (29). Wartości tych częstotliwości stanowią kombinacje częstotliwości światła padającego i naturalnych częstotliwości drgań molekule.

Wykazano doświadczalnie, że satelity towarzyszą każdej linii widmowej padającego promieniowania i że częstotliwości $\Omega_1, \Omega_2, \dots$ są identyczne dla wszystkich linii (charakteryzują one właściwości molekule). Linie satelitarne leżą symetrycznie względem częstotliwości promieniowania padającego.

Satelity po stronie wyższych częstotliwości nazywane są satelitami antystokesowskimi, podczas gdy o satelitach po stronie niższych częstotliwości mówi się jako o satelitach stokesowskich. Satelity Stokesa najbliższe częstotliwości centralnej są znacznie bardziej intensywne niż satelity antystokesowskie. Różnice intensywnościowe zanikają ze wzrostem temperatury (z temperaturą intensywność linii antystokesowskich wzrasta znacznie szybciej).

Klasyczna interpretacja rozpraszania Ramana, wzór (29), tłumaczy występowanie częstotliwości ramanowskich, ale nie wyjaśnia szeregu aspektów ilościowych (np. różnicy intensywności między liniami stokesowskimi i antystokesowskimi).

Rozpraszanie Ramana jest w zasadzie efektem kwantowym i może być w pełni wytłumaczone na bazie teorii kwantowej.

Interpretacja kwantowa

Molekuły mają dyskretne poziomy energetyczne. Rozpraszanie Ramana tłumaczy się poprzez przejścia między wibracyjnymi poziomami molekuł. Załóżmy, że molekuła absorbuje kwant energii padającej $\varepsilon = h\omega$. Część $\varepsilon_v = h\Omega$ jest absorbowana przez molekułę (przejście na wyższy wibracyjny poziom energetyczny). Reszta energii jest emitowana w postaci kwantu promieniowania o energii $\varepsilon_1 = \varepsilon - \varepsilon_v = h(\omega - \Omega)$, tzn. częstotliwości $\omega_1 = \omega - \Omega$. Jest to mechanizm odpowiedzialny za powstawanie linii stokesowskiej. Składowa antystokesowska jest tworzona, jeśli poziomy wibracyjne molekuł są silnie wzbudzone przy określonej temperaturze. Kwant promieniowania $\varepsilon = h\omega$ jest absorbowany przez molekułę na wibracyjnym poziomie wzbudzonym. Po absorpcji molekuła powraca do niższego poziomu wibracyjnego i uwalniana energia $\varepsilon_v = h\Omega$ dodaje się do energii zaabsorbowanego kwantu. W tym przypadku emitowany kwant posiada energię $\varepsilon_2 = \varepsilon + \varepsilon_v = h(\omega + \Omega)$, tzn. częstotliwość $\omega_2 = \omega + \Omega$. W ten sposób tworzona jest linia antystokesowska. Przy umiarkowanych temperaturach liczba molekuł tworzących linie stokesowskie jest znacznie większa od liczby molekuł mogących partycypować w tworzeniu linii antystokesowskich.

Różnica między intensywnościami linii stokesowskich i antystokesowskich zmniejsza się ze wzrostem temperatury; obserwuje się relatywny wzrost liczby wzbudzonych molekuł mogących uczestniczyć w tworzeniu linii antystokesowskich.

Zastosowania rozpraszania Ramana

Badania struktur molekularnych, pomiar częstotliwości drgań molekuł, analiza symetrii molekuł, sił między molekularnych, dynamiki, itp. Widmo Ramana charakteryzuje molekułę z taką precyzją, że możliwe jest wyznaczenie składu mieszaniny molekuł w przypadkach, gdy zawodzą metody analizy chemicznej.