

STANISŁAW KIELICH

NIELINIOWE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA WYWOŁANE ELEKTRYCZNĄ LUB OPTYCZNĄ REORIENTACJĄ ANIZOTROPOWYCH MIKROUKŁADÓW

Analizuje się ilościowo nieliniowe zmiany czterech składowych natężenia światła rozproszonego V_v , H_h , V_h i H_v wywołane reorientacją mikroukładów anizotropowych w [1] stałym lub przemiennym polu elektrycznym o słabym natężeniu lub [2] szybko oscylującym polu elektrycznym światła laserów o działaniu ciągłym lub impulsowym. W substancjach molekularnych elektryczna lub optyczna reorientacja molekuł anizotropowych jest nieznaczna i powoduje trudno mierzalne zmiany składowych natężenia światła rozproszonego. W rozcieńczonych roztworach makromolekularnych biopolimerów lub zawiesinach koloidalnych reorientacja mikroukładów jest znaczna i może nastąpić całkowite uporządkowanie makromolekuł lub cząstek koloidalnych wzdłuż kierunku drgań wektora elektrycznego liniowo spolaryzowanej wiązki laserowej lub wzdłuż kierunku propagacji wiązki niespolaryzowanej. Pokazano, że takie optyczne nasycenie reorientacji mikroukładów powoduje wzrost lub osłabienie natężenia światła rozproszonego zależnie od kształtu makromolekuł lub cząstek koloidalnych. Na podstawie wywołanych w ten sposób nieliniowych zmian poszczególnych składowych natężenia światła rozproszonego możemy określić znak i wartość anizotropii polaryzowalności optycznej makromolekuł lub cząstek koloidalnych, a zatem ich kształt (pałeczki, dyski, elipsoidy).

1. WSTĘP

Przyczyną rozpraszania światła są na ogół wszelkiego rodzaju niejednorodności optyczne ciał, przez które ono przechodzi. Ośrodki mętne (dymy, mgły, pyły, emulsje itp.) oraz układy koloidalne rozpraszają światło bardzo intensywnie. Ten proces rozpraszania, w którym długość fali świetlnej λ nie ulega zmianie, badany był najpierw przez Tyndalla [1] oraz Lorda Rayleigha [2]. Elastyczne rozpraszanie światła, jakie występuje w ośrodkach makroskopowo jednorodnych i optycznie przezroczystych (gazy i ciecze oraz ich mieszaniny) wynika natomiast z rozmaitych fluktuacji statystycznych, takich jak fluktuacje gęstości, fluktuacje anizotropii optycznej, fluktuacje stężeń roztworów itp. Jest to molekularne rozpraszanie światła, którego podstawy teoretyczne opracowane zostały przez Lorda Rayleigha [2], Smoluchowskiego [3] i Einsteina [4].

Rozpraszanie molekularne jest na ogół znacznie słabsze od rozpraszania Tyndalla [5], tym niemniej jego badania dają cenne informacje o własnościach i budowie gazów, cieczy i ciał stałych [5 - 8]. Rozsądne informacje o optycznych własnościach izolowanych molekuł uzyskać można tylko z badań molekularnego rozpraszania światła w gazach lub w roztworach nieskończenie rozcieńczonych, gdzie można zaniedbać wzajemne oddziaływania tych molekuł, których parametry optyczne chcemy wyznaczyć [6 - 8]. Na podstawie badań rozpraszania światła w gazach rzeczywistych, cieczach i roztworach można wyciągnąć wnioski o fluktuacjach statycznych i siłach międzymolekularnych [8, 9].

Do 1962 roku w badaniach rozpraszania światła stosowano „klasyczne” źródła światła dające wiązki o natężeniu I tak małym, że obserwowane natężenie światła rozproszonego I^R jest liniową funkcją I :

$$I^R = A^\omega I, \quad (1)$$

gdzie w przypadku rejlejowskiego rozpraszania współczynnik A^ω zależy od częstości ω światła padającego, warunków obserwacji światła rozproszonego oraz stanu termodynamicznego i budowy ośrodka rozpraszającego. Proces opisany wzorem (1) nazywać będziemy liniowym molekularnym rozpraszaniem światła.

Jeśli natężenie światła padającego jest bardzo duże, tak jak to ma miejsce w przypadku światła laserów, wtedy I^R może być na ogół nieliniową funkcją I [10]:

$$I^R = A^\omega I + B^{2\omega} I^2 + C^{3\omega} I^3 + \dots \quad (2a)$$

i będziemy mieli do czynienia w ogólności z wieloharmonicznym rozpraszaniem światła. Współczynniki $B^{2\omega}$ i $C^{3\omega}$ określają rozpraszanie nieliniowe o podwojonej (2ω) i potrójonej (3ω) częstości światła i zależą od odpowiednich parametrów określających warunki doświadczenia oraz strukturę i nieliniowe własności ośrodka rozpraszającego.

W ujęciu kwantowym rozproszenie dwuharmoniczne jest procesem trójfotonowym, w którym dwa fotony padające o częstości ω zostają pochłonięte przez molekułę, która wypromieniowuje następnie foton o podwojonej częstości 2ω [10 - 13]. Rozproszenie światła laserowego o częstości podwojonej zaobserwowali po raz pierwszy Terhune i Maker [13]. Ten rodzaj nieliniowego rozproszenia światła obserwowany był w gazach i cieczach złożonych z molekuł bez centrum symetrii (CCl_4 , H_2O , CH_3CN) i stanowi nową metodę badania nieliniowych własności optycznych molekuł [13 - 15]. Ostatnio Lalanne, Martin oraz autor [16] odkryli nowe kooperatywne rozproszenie dwufotonowe w cieczach złożonych z molekuł posiadających środek symetrii (CS_2 , C_6H_6).

Oprócz rozproszenia wieloharmonicznego możliwe jest również wystąpienie nieliniowego rozproszenia Rayleigha wywołanego optyczną reorientacją molekularną [10, 15] (reorientacja elipsoid polaryzowalności elektronowej molekuł w polu elektrycznym fali świetlnej). W tym przypadku natężenie światła rozproszonego wyraża się szeregiem potęgowym [10]:

$$I^R = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n^\omega}{T^{n-1}} I^n, \quad (2b)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia a_n^ω są funkcjami częstości ω oraz wyrażają się przez anizotropię liniowej polaryzowalności optycznej molekuł. Widzimy, że natężenie (2b) maleje silnie ze wzrostem temperatury T ośrodka rozpraszającego.

W niniejszej pracy pokażemy, że badania nieliniowego rozproszenia (2b), wywołanego optyczną reorientacją molekularną, pozwalają na określenie znaku i wartości anizotropii optycznej molekuł lub cząstek koloidalnych. W substancjach molekularnych reorientacja anizotropowych molekuł w polu elektrycznym wiązki laserowej jest nieznaczna i powoduje trudno mierzalne zmiany natężenia światła rozproszonego. W rozcieńczonych roztworach makromolekuł lub zawiesinach koloidalnych reorientacja optyczna jest znaczna i może nastąpić całkowite uporządkowanie asymetrycznych cząstek koloidalnych wzdłuż kierunku drgań wektora elektrycznego liniowo spolaryzowanej wiązki laserowej lub wzdłuż kierunku propagacji niespolaryzowanej (albo spolaryzowanej kołowo). Takie optyczne nasycenie reorientacji powoduje wzrost lub osłabienie natężenia światła rozproszonego zależnie od kształtu makromolekuł lub cząstek koloidalnych.

2. LINIOWE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA

2.1. MOLEKUŁY OPTYCZNIE IZOTROPOWE

Weźmy pod uwagę gaz o objętości V zawierającej N jednakowych i optycznie izotropowych molekuł. Niech na gaz pada monochromatyczna fala świetlna o częstości drgań kołowych ω . Postulując założenie Rayleigha, że długość fali świetlnej λ jest duża w porównaniu z liniowymi rozmiarami molekuł, możemy pole elektryczne fali świetlnej uważać za jednorodne w obszarze danej molekuły i jego natężenie wyrazić następująco:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t, \quad (3)$$

gdzie \mathbf{E}_0 jest amplitudą wektora elektrycznego $\mathbf{E}(t)$.

Zmienne w czasie pole elektryczne (3) indukuje w każdej molekule gazu, dipol elektryczny drgający z częstością drgań światła padającego ω . Jeśli natężenie światła padającego na gaz nie jest zbyt duże, wtedy moment \mathbf{m} indukowanego w molekule dipola elektrycznego jest proporcjonalny do natężenia wektora świetlnego \mathbf{E} . Przyjmując ponadto, że molekuła jest optycznie izotropowa, możemy napisać następujące liniowe i wektorowe równanie:

$$\mathbf{m}(t) = a\mathbf{E}(t) = a\mathbf{E}_0 \cos \omega t, \quad (4)$$

w którym a jest skalarną polaryzowalnością optyczną, charakteryzującą wielkość przesunięcia chmury elektronowej, względem jąder molekuły, pod wpływem pola elektrycznego $\mathbf{E}(t)$.

Według elektrodynamiki klasycznej, oscylujące z częstością ω dipole (3) promieniują w przestrzeń wtórne fale elektromagnetyczne o częstości drgań światła padającego (jeśli nie ma przejścia kwantowego, które ma miejsce w rozpraszaniu Ramana), wywołując elastyczne rozproszenie światła. Lord Rayleigh [2] pokazał, że w ośrodku optycznie jednorodnym z nieruchomymi molekułami fale wtórne są spójne (drżania oscylatorów molekularnych odbywają się ze stałą różnicą faz) i wskutek interferencji wygaszają się we wszystkich kierunkach, różnych od kierunku światła padającego. A więc w takim ośrodku idealnym (np. kryształ w temperaturze zera bezwzględnego) światło praktycznie nie ulega rozproszeniu. Jednak w rzeczywistości molekuły gazu znajdują się w ciągłym

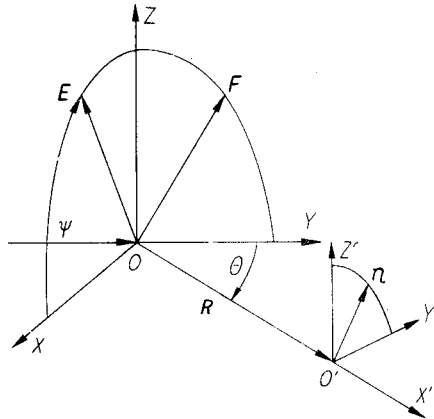
beładnym ruchu cieplnym, wobec czego interferujące ze sobą fale pochodzące od różnych molekuł nie są spójne i nie wygaszają się całkowicie. W rezultacie obserwujemy światło rozproszone rozchodzące się we wszystkich kierunkach, przy czym długości fal światła padającego i rozproszonego są sobie równe. Na tym właśnie polega mechanizm reylejowskiego rozpraszania światła, czyli światła rozproszonego bez zmiany długości fali lub inaczej liniowego elastycznego rozproszenia.

W doświadczeniu światło rozproszone obserwujemy w odległości R znacznie większej od długości fali świetlnej λ , czyli w tak zwanej strefie falowej, w której natężenie pola elektrycznego fali rozproszonej przez molekułę wyraża się wzorem [7]:

$$\mathbf{E}_R = \frac{1}{c^2 R^3} \mathbf{R} \times (\mathbf{R} \times \dot{\mathbf{m}}), \quad (5)$$

gdzie \mathbf{R} jest wektorem łączącym środek układu rozpraszającego z punktem, w którym analizujemy światło rozproszone (rys. 1).

Wzór (5) opisuje promieniowanie w pierwszym przybliżeniu, zwane elektrycznym promieniowaniem dipolowym. Dalsze przybliżenia prowadzą w ogólności do multipolowego promieniowania elektrycznego i magnetycznego. Drugie przybliżenie zawiera obok elektrycznego promieniowania kwadrupolowego również magnetyczne promienio-



Rys. 1. W środku ciała rozpraszającego znajduje się początek O laboratoryjnego układu osi współrzędnych XYZ , natomiast z punktem O' , w którym badamy światło rozproszone związany jest układ $X'Y'Z'$. Światło padające rozchodzi się wzdłuż osi Y z wektorem elektrycznym $\mathbf{E}(\omega)$ drgającym w płaszczyźnie XZ pod kątem ψ do osi X . Płaszczyzna obserwacji wyznaczona jest przez kierunek propagacji wiązki pierwotnej (oś Y) oraz kierunek wiązki rozproszonej (oś X') tworzący kąt θ z kierunkiem wiązki pierwotnej. Wektor \mathbf{n} , określający kierunek drgań elektrycznych światła rozproszonego, jest prostopadły do wektora obserwacji \mathbf{R} . Wektor \mathbf{F} określa kierunek działania stałego pola elektrycznego

Fig. 1. L'origine O des axes de laboratoire XYZ est fixée au centre du corps diffusant. Au point O' d'observation de la lumière diffusée est fixé le référentiel $X'Y'Z'$. La lumière incidente se propage selon Y , son vecteur $\mathbf{E}(\omega)$ oscillant dans le plan XZ en formant l'angle ψ avec X . Le plan d'observation est donné par la direction d'incidence Y et celle d'observation de la lumière diffusée X' , formant l'angle θ . Le vecteur \mathbf{n} définissant les oscillations électriques de la lumière diffusée est perpendiculaire au vecteur d'observation \mathbf{R} , \mathbf{F} désigne la direction un champ constant électrique

wanie dipolowe. Jeśli d określa liniowe rozmiary układu promieniującego, wtedy stosunek natężenia elektrycznego promieniowania kwadrupolowego do promieniowania dipolowego jest rzędu wielkości $(d/\lambda)^2$. Dla światła widzialnego $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ i rozmiarów atomowych ($d = 1 \text{ \AA}$) jest to wielkość rzędu 10^{-8} natomiast w widmie rentgenowskim ($\lambda = 10 \text{ \AA}$) – rzędu 10^{-2} . A więc dla układów rozpraszających o rozmiarach małych wobec długości fali świetlnej λ promieniowanie kwadrupolowe nie odgrywa żadnej roli i może być zupełnie zaniedbane. W przypadku dużych cząstek koloidalnych o rozmiarach liniowych większych od $\lambda/20$ promieniowanie multipolowe musi być uwzględnione we wzorze (5).

Składową natężenia światła rozproszonego o określonym kierunku drgań możemy wydzielić za pomocą analizatora Nikola. Niech więc kierunek drgań świetlnych przepuszczanych przez nikol jest określony wektorem jednostkowym \mathbf{n} , który jest oczywiście prostopadły do wektora obserwacji \mathbf{R} . Ponieważ $\mathbf{R} \cdot \mathbf{n} = 0$, zatem otrzymujemy na podstawie (5) dla składowej wektora \mathbf{E}_R w kierunku \mathbf{n} :

$$\mathbf{E}_R \mathbf{n} = -\frac{1}{c^2 R} (\ddot{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{n}). \quad (6)$$

Określając przez:

$$I_n^R = N \langle (\mathbf{E}_R \cdot \mathbf{n})^2 \rangle_t, \quad (7)$$

n -tą składową natężenia światła rozproszonego przez gaz złożony z N molekuł, znajdujemy wobec (6):

$$I_n^R = \frac{N}{c^4 R^2} \langle (\ddot{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{n})^2 \rangle_t, \quad (7a)$$

gdzie symbol $\langle \rangle_t$ oznacza średniowanie po czasie. Podstawiając tutaj moment dipolowy (3) otrzymujemy:

$$I_n^R = \frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \frac{N a^2}{R^2} |\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}|^2 \quad (7b)$$

ponieważ $\langle \cos^2 \omega t \rangle_t = 1/2$. Uwzględniając dalej znany związek Lorentza–Lorenza, pomiędzy współczynnikiem załamania światła gazu, a jego gęstością $\rho = N/V$, czyli $n^2 - 1 = 4\pi\rho\alpha$, możemy (9) przedstawić w postaci:

$$I_n^R = \frac{\pi^2 (n^2 - 1)^2}{2\lambda^4 N} V^2 |\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}|^2. \quad (8)$$

Niech ze środkiem ciała rozpraszającego związany jest początek laboratoryjnego układu osi współrzędnych XYZ , zaś z punktem, w którym badamy światło rozproszone – układ $X'Y'Z'$. Załóżmy, że światło padające rozchodzi się w kierunku osi Y z wektorem elektrycznym drgającym w płaszczyźnie XZ pod kątem ψ do płaszczyzny obserwacji (płaszczyzna XY), to znaczy:

$$\mathbf{E} = (\mathbf{x} \cos \psi + \mathbf{z} \sin \psi) E, \quad (3a)$$

gdzie \mathbf{x} i \mathbf{z} są wektorami jednostkowymi wzdłuż osi X i Z układu laboratoryjnego (rys. 1).

Jeśli światło rozproszone obserwujemy pod kątem θ do kierunku rozchodzenia się światła padającego, wtedy otrzymujemy na podstawie wzorów (8) i (3a) dla składowej

poziomej (horyzontalnej) natężenia światła rozproszonego z drganiami wektora elektrycznego równoległymi do płaszczyzny obserwacji ($\mathbf{n} = -x \cos \Theta + y \sin \Theta$):

$$I_h^R = \frac{\pi^2(n^2-1)^2}{\lambda^4 R^2 N} V^2 I \cos^2 \psi \cos^2 \Theta \quad (8a)$$

i odpowiednio dla składowej pionowej (wertykalnej) z drganiami prostopadłymi do płaszczyzny obserwacji ($\mathbf{n} = \mathbf{z}$):

$$I_v^R = \frac{\pi^2(n^2-1)^2}{\lambda^4 R^2 N} V^2 I \sin^2 \psi, \quad (8b)$$

gdzie $I = E_0^2/2$ oznacza natężenie światła padającego.

Suma składowych I_h^R i I_v^R daje nam całkowite natężenie światła rozproszonego pod kątem Θ :

$$I_\Theta^R = \frac{\pi^2(n^2-1)^2 V^2}{\lambda^4 R^2 N} (\cos^2 \psi \cos^2 \Theta + \sin^2 \psi) I. \quad (9)$$

Jeśli światło padające nie jest spolaryzowane, wtedy należy $\cos^2 \psi$ i $\sin^2 \psi$ uśrednić na wszystkie możliwe kąty ψ w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku rozchodzenia się:

$$\overline{\cos^2 \psi} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \psi d\psi = \overline{\sin^2 \psi} = \frac{1}{2}, \quad (10)$$

i otrzymujemy z (9) wzór Rayleigha w następującej postaci:

$$I^R = \frac{\pi^2(n^2-1)^2 V^2}{2\lambda^4 N R^2} I (1 + \cos^2 \Theta) = I_{90^\circ}^R (1 + \cos^2 \Theta), \quad (9a)$$

gdzie $I_{90^\circ}^R$ oznacza natężenie światła rozproszonego dla obserwacji pod kątem $\Theta = 90^\circ$ do kierunku padania światła pierwotnego:

$$I_{90^\circ}^R = \frac{\pi^2(n^2-1)^2 V^2}{2\lambda^4 N R^2} I. \quad (9b)$$

Dotychczasowe rozważania stosują się ściśle tylko do gazu idealnego, w którym nie występują wzajemne oddziaływania drobin. Podstawy teorii molekularnego rozpraszania światła stosującej się do gazów rzeczywistych lub cieczy złożonych z drobin optycznie izotropowych opracowane zostały przez Smoluchowskiego [3] i Einsteina [4]. Prace Smoluchowskiego wykazały, że w skali molekularnej nie ma całkowicie jednorodnych środowisk, bowiem bezładny ruch cieplny drobin wywołuje w elementarnych objętościach gazu ciągle samorzutne fluktuacje gęstości. Statystyczne gęstości powodują lokalne zmiany współczynnika załamania światła, które sprawiają, że ośrodek staje się optycznie niejednorodny. W ten sposób Smoluchowski wykazał, że właściwą przyczyną molekularnego rozpraszania światła są fluktuacje gęstości, które gwałtownie wzrastają w pobliżu stanu krytycznego danej substancji powodując zjawisko krytycznej opalescencji [3].

Einstein [4] opierając się na ideach Rayleigha i Smoluchowskiego opracował termodynamiczno-fluktuacyjną teorię rozpraszania światła, która prowadzi do wzoru:

$$I_{\theta}^R = \frac{\pi^2 V \delta V}{2\lambda^4 R^2} \left(\frac{\partial n^2}{\partial \rho} \right)_T \langle (\Delta \rho)^2 \rangle (1 + \cos^2 \theta) I, \quad (11)$$

gdzie δV jest elementem objętości (o rozmiarach liniowych małych w porównaniu z długością fali świetlnej λ), w którym zachodzą fluktuacje gęstości $\Delta \rho$. Średni kwadrat fluktuacji gęstości określony jest wzorem Smoluchowskiego [3, 4]:

$$\langle (\Delta \rho)^2 \rangle = k T \beta_T \frac{\rho^2}{\delta V}, \quad (12)$$

gdzie k jest stałą Boltzmana, T – temperaturą ciała w skali bezwzględnej, zaś β_T – współczynnikiem ściślności izotermicznej ośrodka.

Jeśli w szczególności ośrodkiem rozpraszającym jest gaz doskonały, to

$$\left(\frac{\partial n^2}{\partial \rho} \right)_T = \frac{n^2 - 1}{\rho} \quad \text{oraz} \quad \langle (\Delta \rho)^2 \rangle = \frac{\rho}{\delta V},$$

wobec czego w tym przypadku wzór Smoluchowskiego–Einsteina (11) redukuje się do wzoru Rayleigha (9a).

2.2. MOLEKUŁY OPTYCZNIE ANIZOTROPOWE

Wróćmy jeszcze na chwilę do wyrażen (8a) i (8b), które dla naturalnego światła padającego przyjmują wobec (10) postać następującą:

$${}_n I_h^R = \frac{\pi^2 (n^2 - 1)^2}{2\lambda^4 R^2 N} V^2 I \cos^2 \theta, \quad (8c)$$

$${}_n I_v^R = \frac{\pi^2 (n^2 - 1)^2}{2\lambda^4 R^2 N} V^2 I. \quad (8d)$$

Widzimy stąd, że dla $\theta = 90^\circ$ składowa ${}_n I_h^R$ znika i obserwujemy tylko składową ${}_n I_v^R$. Fakt ten jest łatwo zrozumiały gdy wyobrazimy sobie, że rozpraszająca molekula optycznie izotropowa znajduje się w środku układu osi współrzędnych XYZ (rys. 1). Pod wpływem wektora świetlnego drobina uzyskuje oscylujący moment dipolowy (4), którego składowe na osie X , Y i Z są:

$$m_x = aE_x, \quad m_y = 0, \quad m_z = aE_z \quad (4a)$$

jeśli światło padające nie jest spolaryzowane i rozchodzi się w kierunku osi Y . A więc pole elektryczne światła rozproszonego ma w tym przypadku składowe E_x^R i E_z^R . Przy obserwacji w kierunku osi X , to jest pod kątem $\theta = 90^\circ$, dzięki poprzeczności drgań fal świetlnych obserwować będziemy tylko składową $I_v^R = I_z^R$ natężenia światła rozproszonego. Składowa depolaryzująca światło rozproszone $I_h^R = I_y^R$ nie występuje w tych warunkach.

Stan polaryzacji światła rozproszonego charakteryzujemy stopniem spolaryzowania P i stopniem depolaryzacji D . Obie te wielkości definiujemy następująco:

$$P = \frac{I_v^R - I_h^R}{I_h^R + I_v^R}, \quad D = \frac{I_h^R}{I_v^R}, \quad (13)$$

przy czym pomiędzy P i D zachodzą związki:

$$P = \frac{1-D}{1+D}, \quad D = \frac{1-P}{1+P}. \quad (13a)$$

A więc jeśli $D=0$, to $P=1$ i na odwrót jeśli $P=0$, to $D=1$.

Podstawiając do (13) wyrażenia (8c) i (8d) otrzymujemy wzory:

$$P = \frac{\sin^2 \Theta}{1 + \cos^2 \Theta}, \quad D = \cos^2 \Theta, \quad (13b)$$

które dla $\Theta=90$ dają $P=1$ i $D=0$, co oznacza, że istotnie światło rozproszone przez drobiny optycznie izotropowe, obserwowane w kierunku prostopadłym do kierunku światła padającego, jest całkowicie spolaryzowane. Przy obserwacji w innych kierunkach światło rozproszone jest tylko częściowo spolaryzowane, przy czym w stopniu coraz mniejszym w miarę zbliżania się do kierunku światła padającego. Dla $\Theta=0^\circ$ (rozpraszanie do przodu) i $\Theta=180^\circ$ (rozpraszanie do tyłu) wzory (13b) dają odpowiednio $P=0$ i $D=1$.

Powyższe wnioski zgodne są z doświadczeniem tylko w przypadku rozpraszania światła przez izolowane molekuly optycznie izotropowe. Badania doświadczalne pokazują, że światło rozproszone przez większość gazów lub cieczy, jest w mniejszym lub większym stopniu zdepolaryzowane nawet wtedy, gdy obserwujemy je prostopadle do kierunku światła padającego. Według Cabannesa i Borna [7] fakt ten należy tłumaczyć anizotropią optyczną molekuł rozpraszających, a ściślej mówiąc fluktuacjami anizotropii w elementarnych objętościach gazu [7, 8].

Polaryzowalność optycznie anizotropowej molekuly jest różna w różnych kierunkach i do jej opisanie nie wystarczy tak jak poprzednio jedna wielkość skalarna a , ale musimy ją w ogólności opisać tensorem drugiego rzędu $a_{\alpha\beta}$, który nazywać będziemy tensorem polaryzowalności optycznej izolowanej molekuly. W tym przypadku indukowany w anizotropowej molekule moment dipolowy, który dla molekuł izotropowych wyraża się równaniem wektorowym (4) dany jest teraz następującym równaniem tensorowym:

$$m_\alpha(t) = a_{\alpha\beta} E_\beta(t), \quad (14)$$

w którym do wskaźników α i β numerujących składowe na osiach 1, 2 i 3 układu molekularnego (układ osi współrzędnych 123 związany sztywno ze środkiem drobiny) zastosowaliśmy umowę sumowania Einsteina po powtarzających się dwukrotnie wskaźnikach β .

Tensor polaryzowalności $a_{\alpha\beta}(\omega)$ jest funkcją częstości drgań światła ω charakteryzując rozkład przestrzenny chmury elektronowej molekuly. W przypadku molekuł nieczynnych optycznie w nieobecności dyspersji i absorpcji elektronowej tensor polaryzowalności $a_{\alpha\beta}$ jest rzeczywisty i symetryczny $a_{\alpha\beta} = a_{\beta\alpha}$. W ogólnym przypadku (molekuly optycznie

czynne, istnienie pochłaniania) tensor polaryzowalności nie jest symetryczny i może być rozdzielony na część symetryczną:

$$a_{\alpha\beta}^S = \frac{1}{2}(a_{\alpha\beta} + a_{\beta\alpha}) = a_{\beta\alpha}^S \quad (14a)$$

oraz część antysymetryczną:

$$a_{\alpha\beta}^A = \frac{1}{2}(a_{\alpha\beta} - a_{\beta\alpha}) = -a_{\beta\alpha}^A \quad (14b)$$

Symetryczną część tensora polaryzowalności (14a) można następnie rozdzielić na część izotropową $a\delta_{\alpha\beta}$ oraz część anizotropową (dewiacyjną):

$$d_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta}^S - a\delta_{\alpha\beta}, \quad (14c)$$

której ślad znika, $d_{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta} = d_{\alpha\alpha} = 0$. Tutaj $\delta_{\alpha\beta}$ jest tensorem jednostkowym drugiej rangi, którego składowe równe są jedności dla $\alpha = \beta$, zaś równe zero dla $\alpha \neq \beta$. Część symetryczna (izotropowa + anizotropowa) tensora polaryzowalności jest rzeczywista, zaś część antysymetryczna jest urojona.

W laboratoryjnym układzie osi współrzędnych XYZ i ta składowa indukowanego momentu dipolowego jest:

$$m_i(t) = a_{ij}(\omega) E_j(t), \quad i, j = x, y, z, \quad (15)$$

gdzie składowe tensora a_{ij} zadane w układzie laboratoryjnym wyrażają się przez składowe tensora $a_{\alpha\beta}$ zadane w układzie molekularnym następująco:

$$a_{ij} = c_{i\alpha} c_{j\beta} a_{\alpha\beta}. \quad (16)$$

Tutaj współczynnik transformacji $c_{i\alpha}$ jest cosinusem kąta między osią i układu laboratoryjnego oraz osią α układu molekularnego, przy czym spełnione są związki normalizacji i ortogonalizacji:

$$c_{i\alpha} c_{i\beta} = \delta_{\alpha\beta}, \quad c_{i\alpha} c_{j\alpha} = \delta_{ij}.$$

Posługując się zapisem tensorowym możemy natężenie (7a) zapisać następująco:

$$I_n^R = \frac{N}{c^4 R^4} I_{ij}^R n_i n_j, \quad (17)$$

gdzie wprowadziliśmy tensor (12)

$$I_{ij}^R = \left\langle \frac{d^2 m_i(t)}{dt^2} \frac{d^2 m_j(t)}{dt^2} \right\rangle_{\Omega, t}, \quad (18)$$

który nazywać będziemy tensorem natężenia światła rozproszonego. Uwzględniając równania (15) i (16) otrzymujemy:

$$I_{ij}^R = \frac{1}{2} \omega^4 a_{\alpha\gamma}(\omega) a_{\beta\delta}^*(\omega) \langle c_{i\alpha} c_{j\beta} c_{k\gamma} c_{l\delta} \rangle_{\Omega} E_k(\omega) E_l^*(\omega), \quad (18a)$$

gdzie symbol $\langle \rangle_{\Omega}$ oznacza średniowanie z jednakowym prawdopodobieństwem, czyli średniowanie ma wszelkie możliwe orientacje osi układu molekularnego względem osi

układu laboratoryjnego, które daje [17]:

$$\langle c_{ia} c_{jb} c_{ky} c_{ld} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{30} \{ (4\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \delta_{ij} \delta_{kl} + (4\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) \delta_{il} \delta_{jk} + (4\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}) \delta_{il} \delta_{kj} \}. \quad (18b)$$

Definiujemy symetryczną część tensora natężenia światła rozproszonego (18):

$$I_{ij}^S = \frac{1}{2} (I_{ij}^R + I_{ji}^R), \quad (19)$$

oraz jego część antysymetryczną:

$$I_{ij}^A = \frac{1}{2} (I_{ij}^R - I_{ji}^R). \quad (20)$$

Pamiętając, że na podstawie (14a) - (14c) mamy (tensor ten jest hermitowski $a_{\alpha\beta} = a_{\beta\alpha}^*$):

$$a_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta}^S + a_{\alpha\beta}^A = a\delta_{\alpha\beta} + d_{\alpha\beta} + a_{\alpha\beta}^A,$$

otrzymamy ostatecznie:

$$I_{ij}^S = \frac{1}{4} (S_{iz} + S_{\text{aniz}}) (E_i E_j^* + E_j E_i^*) + \frac{3}{2} S_{\text{aniz}} \delta_{ij} E_k E_k^* + \frac{1}{4} S_{\text{antys}} (E_i E_j^* - E_j E_i^*), \quad (19a)$$

$$I_{ij}^A = \frac{1}{4} (S_{iz} - 5S_{\text{aniz}}) (E_i E_j^* - E_j E_i^*) - \frac{1}{4} S_{\text{antys}} (E_i E_j^* + E_j E_i^* - 2\delta_{ij} E_k E_k^*), \quad (20a)$$

gdzie:

$$S_{iz} = \omega^4 a_{\omega}^2 \quad (19b)$$

jest stałą izotropowego rozpraszania światła, zaś:

$$S_{\text{aniz}} = \frac{1}{3} \omega^4 a_{\omega}^2 \kappa_{\omega}^2 \quad (19c)$$

jest stałą opisującą anizotropowe rozpraszanie światła, przy czym wielkość:

$$\kappa_{\omega}^2 = \frac{d_{\alpha\beta}(\omega) d_{\alpha\beta}(\omega)}{6a_{\omega}^2} = \left(\frac{3a_{\alpha\beta}^{\omega} a_{\alpha\beta}^{\omega} - a_{\alpha\alpha}^{\omega} a_{\beta\beta}^{\omega}}{18a_{\omega}^2} \right) \quad (21)$$

określa kwadrat anizotropii polaryzowalności optycznej molekuly. Dla molekuł bez naturalnej aktywności optycznej posiadających polaryzowalności główne a_{11} , a_{22} , a_{33} otrzymujemy z (21) wyrażenie

$$\kappa_{\omega}^2 = \frac{(a_{11}^{\omega} - a_{22}^{\omega})^2 + (a_{22}^{\omega} - a_{33}^{\omega})^2 + (a_{33}^{\omega} - a_{11}^{\omega})^2}{2(a_{11}^{\omega} + a_{22}^{\omega} + a_{33}^{\omega})^2}, \quad (21a)$$

które dla molekuł osiowo symetrycznych ($a_{11} = a_{22} \neq a_{33}$) sprowadza się do anizotropii Langevina:

$$\kappa_{\omega} = \frac{a_{33}^{\omega} - a_{11}^{\omega}}{a_{33}^{\omega} + 2a_{11}^{\omega}} = \frac{a_{33}^{\omega} - a_{11}^{\omega}}{3a_{\omega}}. \quad (21b)$$

Jeśli w szczególności molekuly są optycznie izotropowe ($a_{11} = a_{22} = a_{33} = a$), wtedy $\kappa_{\omega} = 0$ i stała anizotropowego rozpraszania (19c) znika.

W substancjach złożonych z molekuł optycznie czynnych oprócz symetrycznego rozpraszania (19) (izotropowe + anizotropowe) mamy również antysymetryczne rozpraszania

nie (20), które określa stała:

$$S_{\text{antys}} = \frac{1}{5} \omega^4 a_{\alpha\beta}^A (a_{\alpha\beta}^A)^* \quad (20b)$$

Składowe I_h^R i I_v^R natężenia światła rozproszonego możemy określić następująco z pomocą tensora rozpraszania I_{ij}^R :

$$I_h^R = \frac{N}{c^4 R^2} I_{ij}^R y'_i y'_j, \quad I_v^R = \frac{N}{c^4 R^2} I_{ij}^R z'_i z'_j, \quad (22)$$

gdzie \mathbf{y}' i \mathbf{z}' są wektorami jednostkowymi wzdłuż osi Y' i Z' układu $X'Y'Z'$ związanego z punktem obserwacji światła rozproszonego (rys. 1).

W przypadku gdy światło obserwujemy pod kątem Θ , to jest kiedy $\mathbf{z}' = \mathbf{z}$ i $\mathbf{y}' = -\mathbf{x} \cos \Theta + \mathbf{y} \sin \Theta$, otrzymujemy na podstawie definicji (22) po uwzględnieniu wyrażeń (3a) i (19):

$$I_h^R = \frac{NI}{5R^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \{ 5a_\omega^2 \cos^2 \psi \cos^2 \Theta + a_\omega^2 \kappa_\omega^2 (3 + \cos^2 \psi \cos^2 \Theta) \} \quad (23)$$

$$I_v^R = \frac{NI}{5R^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \{ 5a_\omega^2 \sin^2 \psi + a_\omega^2 \kappa_\omega^2 (3 + \sin^2 \psi) \}.$$

Jak widać z powyższych wyrażeń składowa pozioma zależy od kąta rozpraszania Θ , przy czym dla $\Theta = 90^\circ$ zawiera tylko anizotropowe rozpraszanie światła. Natomiast składowa pionowa nie zależy od kąta rozpraszania i przy $\sin \psi \neq 0$ zawiera zarówno izotropowe, jak i anizotropowe rozpraszanie światła.

Ponieważ wiązka światła padającego może być spolaryzowana liniowo z drganiami równoległymi do płaszczyzny obserwacji ($\psi = 0$) lub do niej prostopadłymi ($\psi = 90^\circ$), możemy wprowadzić cztery składowe natężenia światła rozproszonego

$$V_v = I_v^R(\psi = 90^\circ), \quad V_h = I_v^R(\psi = 0^\circ), \quad (24)$$

$$H_v = I_h^R(\psi = 90^\circ), \quad H_h = I_h^R(\psi = 0^\circ),$$

które na podstawie (23) wyrażają się następująco:

$$V_v = (1 + \frac{4}{5} \kappa^2) V_v^{iz}, \quad (24a)$$

$$\frac{V_h}{V_h^{iz}} = \frac{H_v}{H_v^{iz}} = \frac{3}{5} \kappa^2, \quad (24b)$$

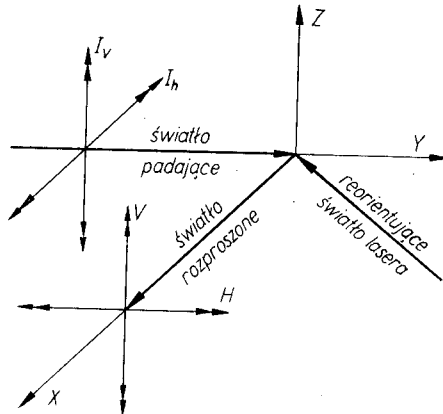
$$H_h(\Theta) = V_v \cos^2 \Theta + H_v \sin^2 \Theta, \quad (24c)$$

gdzie przez:

$$\frac{V_v^{iz}}{I_v} = \frac{V_h^{iz}}{I_h} = \frac{H_v^{iz}}{I_v} = \frac{N}{R^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 a_\omega^2 = \frac{N}{R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 a_\omega^2 \quad (25)$$

oznaczyliśmy odpowiednie natężenia izotropowego rozproszenia światła.

W powyższych wyrażeniach duże litery V i H oznaczają składowe natężenia światła rozproszonego odpowiednio dla drgań pionowych i poziomych zaś małe litery v i h przy V i H wskazują na stan polaryzacji światła padającego (rys. 2).



Rys. 2. Światło padające rozchodzi się wzdłuż osi Y i może być niespolaryzowane albo liniowo spolaryzowane z drganiami wektora elektrycznego poziomymi lub prostopadłymi do płaszczyzny obserwacji. Odpowiednie natężenia światła padającego oznaczamy I_n , I_h i I_v . Światło rozproszone obserwujemy prostopadle do kierunku propagacji wiązki pierwotnej (wzdłuż osi X) i jego natężenia z drganiami pionowymi i poziomymi oznaczamy odpowiednio przez V i H . Światło laserowe o natężeniu I_L może się rozchodzić w dowolnym kierunku, który w doświadczeniu obieramy tak, aby mierzyć maksymalne zmiany natężenia światła rozproszonego wywołane optyczną reorientacją molekularną. Wiązka laserowa może być liniowo spolaryzowana, kołowo spolaryzowana lub niespolaryzowana

Fig. 2. La lumière incidente se propage selon Y . Elle pourra être non polarisée, ou linéairement polarisée aux oscillations électriques horizontales ou verticales par rapport au plan d'observation. Pour ces 3 cas, nous notons l'intensité incidente I_n , ou I_h , ou I_v . La lumière diffusée est observée perpendiculairement au faisceau incident (selon X); son intensité porte l'indice V ou H selon que ses oscillations sont verticales ou horizontales. Le faisceau de laser (intensité I_L) se propage arbitrairement; toutefois, on préférera le diriger de manière à observer des variations maximales d'intensité diffusée due à la réorientation moléculaire optique. Sa polarisation pourra être choisie des 3 manières précédentes

Równość (24b) między składowymi krzyżowymi nosi nazwę relacji wzajemności Rayleigha–Krishnana [6]. Przy obserwacji światła rozproszonego pod kątem 90° do kierunku padającej wiązki światła otrzymujemy na podstawie (24) dodatkową relację wzajemności:

$$\frac{H_h}{H_h^{iz}} = \frac{V_h}{V_h^{iz}} = \frac{3}{5} \kappa_\omega^2 \quad (24d)$$

między anizotropowymi składowymi powodującymi depolaryzację światła rozproszonego:

$$D_v = \frac{H_v}{V_v} = \frac{3\kappa_\omega^2}{5 + 4\kappa_\omega^2}, \quad (26a)$$

$$D_h = \frac{H_h}{V_h} = 1. \quad (26b)$$

Widzimy, że pomiary depolaryzacji światła rozproszonego oraz jego anizotropowych składowych pozwalają na bezpośrednie określenie anizotropii optycznej molekuł [7, 8, 18]. W ostatnich latach do badania rozpraszania stosuje się coraz częściej światło laserowe, którego specyficzne własności, jak spójność, monochromatyczność, równoległość wiązki, znaczna intensywność, zapewniają dużą dokładność pomiarów [19].

Jeśli światło padające jest niespolaryzowane ($I_v = I_h = I_n/2$) składowe pionowe i poziome mają postać:

$$\begin{aligned} V_n &= \frac{1}{2}(V_v + V_h) = (1 + \frac{7}{5}\kappa_\omega^2) V_n^{iz}, \\ H_n &= \frac{1}{2}(H_n + H_h) = \frac{6}{5}\kappa_\omega^2 V_n^{iz}, \end{aligned} \quad (27)$$

natomiast stopień depolaryzacji jest określony wzorem:

$$D_n = \frac{H_n}{V_n} = \frac{H_v + H_h}{V_v + V_h} = \frac{6\kappa_\omega^2}{5 + 7\kappa_\omega^2}. \quad (26c)$$

3. ROZPRASZANIE ŚWIATŁA W OBECNOŚCI SŁABEGO POLA ELEKTRYCZNEGO

Rozpraszanie światła jest na ogół procesem bardzo złożonym i uwarunkowane jest w istocie rzeczą wieloma różnorodnymi czynnikami określającymi mikroskopową strukturę materii. Dlatego badanie intensywności i stanu polaryzacji światła rozproszonego w zależności od kierunku obserwacji stanowi skuteczną metodę określania optycznych własności molekuł oraz ich geometrii czyli wielkości i kształtu. Przy ilościowym opisie klasycznego rozpraszania światła rozróżnić należy dwa przypadki: (I) gdy rozmiary molekuł rozpraszających są małe w porównaniu z długością fali światła padającego oraz (II) kiedy rozmiary molekuł są porównywalne lub większe od długości fali użytego światła, jak to ma miejsce w przypadku makromolekuł lub cząstek koloidalnych.

W przypadku pierwszym, gdy molekuły są optycznie izotropowe, dzięki poprzecznemu charakterowi fal elektromagnetycznych, światło rozproszone prostopadłe do promienia padającego jest spolaryzowane liniowo (ściśle spełnione to jest przy rozpraszaniu światła przez izolowane molekuły kuliste). Jeśli światło rozproszone pod kątem 90° jest zdepolaryzowane, wówczas oznacza to, że gaz rozpraszający zbudowany jest z molekuł optycznie anizotropowych. Klasyczna teoria rozpraszania światła ustala prosty związek pomiędzy stopniem depolaryzacji i anizotropią polaryzowalności optycznej drobiny. Wielkość mierzonego stopnia depolaryzacji światła rozproszonego [26] jest tym większa im bardziej anizotropowe są molekuły badanego gazu. Rozsądne informacje o optycznych właściwościach izolowanych molekuł uzyskujemy tylko z badań rozpraszania światła w gazach lub roztworach nieskończenie rozcieńczonych. Podobna analiza eksperymentalnych badań nad światłem rozproszonym przez układy gęste jest znacznie trudniejsza z uwagi na to, że w tym przypadku wchodzi w grę różne dodatkowe czynniki związane z istnieniem rozmaitych fluktuacji statystycznych i oddziaływań międzydrobinowych [9].

W drugim przypadku makromolekuł lub cząstek koloidalnych, depolaryzacja światła rozproszonego związana jest ponadto z wielkością i kształtem elementów rozpraszają-

cych. Tutaj mamy również do czynienia z asymetrią w kątowym rozkładzie natężenia światła rozproszonego, a mianowicie przy małych kątach występuje silniejsze rozproszenie niż przy dużych (kąt rozproszenia zmienia się od 0° do 180°). Dla makromolekuł zagadnienia te omówione są w artykułach Sadrona i Kerkera [6] oraz cytowanych w nich pracach naukowych (patrz również [5]).

Z teoretycznego punktu widzenia bardzo interesujące jest zagadnienie rozpraszania światła na uporządkowanych molekułach ośrodka. Czynnikiem zewnętrznym wywołującym orientację molekuł rozpraszających może być pole elektryczne lub magnetyczne, pole akustyczne albo przepływ płynu rozpraszającego. Określone ustawienie się molekuł pod wpływem któregoś z wymienionych czynników zewnętrznych powoduje na ogół wzmocnienie lub osłabienie rozpraszania w pewnych kierunkach. Wielkość tego efektu zależy przede wszystkim od wewnętrznych własności elementów rozpraszających – ich wielkości i kształtu.

W niniejszej pracy zajmować będziemy się tylko elastycznym rozpraszaniem światła w obecności zewnętrznego pola elektrycznego lub optycznego. W gazach zjawisko to związane jest z dwoma zasadniczymi procesami molekularnymi. Pierwszy proces wywołany jest orientacją anizotropowych molekuł w zewnętrznym polu elektrycznym lub optycznym. Dążeniu molekuł do zupełnego ustawienia się wzdłuż kierunku zewnętrznego pola przeciwdziałają ciągły ruch cieplny, który stara się przywrócić pierwotny izotropowy rozkład molekuł. W rezultacie statystycznego nałożenia się tych dwóch przeciwstawnych sobie procesów ustala się nowy rozkład molekuł, w którym ciało jako całość wykazuje pewną anizotropię. W danej temperaturze stopień uporządkowania molekuł zależy oczywiście od natężenia sił porządkujących, a więc w interesującym nas przypadku od natężenia pola elektrycznego lub optycznego.

W omówionych wyżej warunkach ośrodek rozprasza światło inaczej aniżeli w warunkach swobodnych, kiedy to rozkład jego molekuł jest zupełnie chaotyczny. Ilościowe ujęcie wpływu stałego zewnętrznego pola na rozpraszanie dla małych molekuł gazów o symetrii osiowej podane zostało jeszcze przez Rocarda [20]. Dla molekuł gazów o dowolnej symetrii zagadnienie to zostało opracowane przez Andrewsa i Buckinghama [21] oraz autora niniejszego artykułu [22].

Drugi proces powstaje w wyniku bezpośredniego działania silnego zewnętrznego pola elektrycznego na atomy lub molekuły, które podlegają nieliniowej deformacji powłoki elektronowej. Indukowana w ten sposób anizotropia wpływa dodatkowo na rozpraszanie światła. Wpływ tego efektu na stopień depolaryzacji światła rozproszonego w gazie obliczony został przez Andrewsa i Buckinghama [21]. Podobnie jak to ma miejsce w zjawiskach dwójłomności elektrycznej lub magnetycznej, pierwszy efekt nazywać będziemy efektem orientacji molekularnej zaś drugi – efektem deformacji molekularnej. W przypadku gdy molekuły rozpraszające są anizotropowe decydującą rolę odgrywa oczywiście tylko efekt orientacji molekularnej, natomiast mały w porównaniu z nim efekt nieliniowej deformacji molekularnej można zaniedbać. W gazach atomowych lub gazach, których molekuły są kuliste, efekt deformacyjny jest jedynym czynnikiem wywołującym zmianę światła rozproszonego [10].

Wpływ pola elektrycznego oraz magnetycznego na rozpraszanie światła stwierdzony

został w roztworach makromolekuł przez Krishnana i Subramahmánya* oraz Wipplera i Benoita [23]. Wippler i Benoit przedstawili również teorię tego efektu w polu elektrycznym, wykazując, że zależy on głównie od wielkości makromolekuł. Istnienie podobnego efektu w substancjach złożonych z małych molekuł rozpraszających nie zostało dotąd stwierdzone eksperymentalnie. Tym niemniej dalsze badania teoretyczne przedstawiają pewien sens chociażby ze względu na związek tego efektu z innymi zjawiskami molekularnymi (np. zjawisko Kerra).

3.1. NIELINIOWE ROZPRASZANIE W STANIE STACJONARNYM

Jeśli układ rozpraszający światło znajduje się w zewnętrznym polu elektrycznym F , wtedy, zgodnie z teorią Langewina, w wyniku orientującego działania pola i dezorientującego działania ruchów cieplnych ustala się pewna równowaga w rozkładzie kierunków osi głównych molekuł. W równowadze termodynamicznej, kiedy temperatura układu jest T , stan orientacji molekularnej opisujemy funkcją rozkładu $f(\Omega, F)$ charakteryzującą gęstość rozkładu molekuł, których podłużne osie leżą w elementarnym kącie bryłowym $d\Omega$. Zgodnie z klasyczną statystyką Maxwella-Boltzmana mamy w stanie równowagi termodynamicznej:

$$f(\Omega, F) = \frac{\exp\{-\beta u(\Omega, F)\}}{\int \exp\{-\beta u(\Omega, F)\} d\Omega}, \quad (28)$$

gdzie $\beta = 1/kT$.

Dla molekuł dipolowych polaryzowalnych anizotropowo możemy ich energię potencjalną w polu elektrycznym F zapisać następująco [24]:

$$u(\Omega, F) = -\mu_i F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j - \dots, \quad (29)$$

gdzie μ_i jest składową trwałego elektrycznego momentu dipolowego oraz α_{ij} są składowymi tensora elektrycznej polaryzowalności molekuly.

Przyjmując, że molekuly rozpraszające posiadają symetrię względem osi głównej 3, wzdłuż której skierowany jest moment dipolowy μ_3 , oraz stosując do μ_i oraz α_{ij} wzory transformacyjne analogiczne do (16) otrzymujemy:

$$\mu_i = \mu_3 c_{i3}, \quad \alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij} + (\alpha_{33} - \alpha_{11})(c_{i3} c_{j3} - \frac{1}{3} \delta_{ij}), \quad (30)$$

gdzie $\alpha = (\alpha_{33} + 2\alpha_{11})/3$ jest średnią polaryzowalnością elektryczną.

W substancjach molekularnych reorientacja wywołana polem elektrycznym jest niewielka i możemy w wystarczającym przybliżeniu rozwinąć funkcję rozkładu (28) w szereg:

$$f(\Omega, F) = f_0 + f_1 + f_2 + \dots, \quad (28a)$$

gdzie $f_0 = 1/\Omega$ jest funkcją opisującą bezładny rozkład molekuł w nieobecności zewnętrznego pola ($F=0$) zaś:

$$\begin{aligned} f_1 &= \beta f_0 (u - \langle u \rangle_\Omega), \\ f_2 &= \frac{1}{2} \beta^2 f_0 \{ u^2 - \langle u^2 \rangle_\Omega + 2(\langle u \rangle_\Omega - u) \langle u \rangle_\Omega \} \end{aligned} \quad (28b)$$

* Prace Krishnana oraz Subrahmánya cytowane przez Wipplera i Benoita [23] nie są autorowi dostępne w oryginale.

przy czym:

$$\langle u^n \rangle_{\Omega} = \int u^n f_0 d\Omega = \frac{1}{\Omega} \int u^n d\Omega \quad (31)$$

oznacza średniowanie izotropowe na wszystkie orientacje molekularne z niezaburzoną funkcją rozkładu f_0 .

Uwzględniając wyrażenia (29) i (30) możemy funkcję rozkładu (28b) pierwszego i drugiego przybliżenia zapisać z dokładnością do kwadratu natężenia pola elektrycznego:

$$\begin{aligned} f_1 &= \beta f_0 \{ \mu_3 c_{i3} F_i + \frac{1}{6} (\alpha_{33} - \alpha_{11}) (3c_{i3} c_{j3} - \delta_{ij}) F_i F_j \}, \\ f_2 &= \frac{1}{6} \beta^2 \mu_3^2 f_0 (3c_{i3} c_{j3} - \delta_{ij}) F_i F_j. \end{aligned} \quad (28c)$$

W rozważanym teraz przypadku należy po prawej stronie tensora natężenia rozproszenia (18b) zastąpić średniowanie izotropowe określone przez (31) średniowaniem statystycznym w obecności zewnętrznego pola elektrycznego:

$$\langle G \rangle_{\Omega, F} = \int G(\Omega, F) f(\Omega, F) d\Omega, \quad (32)$$

gdzie funkcja rozkładu $f(\Omega, F)$ jest określona przez (28).

Dla molekuł osiowo symetrycznych otrzymujemy na podstawie (18) i (24) na składowe składowe tensora natężenia światła rozproszonego w obecności stałego pola elektrycznego:

$$\begin{aligned} V_v^F &= \left\{ 1 + 2\kappa \langle 3c_{z3}^2 - 1 \rangle_{\Omega, F} + \kappa^2 \langle 9c_{z3}^4 - 6c_{z3}^2 + 1 \rangle_{\Omega, F} \right\} \frac{5V_v}{5 + 4\kappa^2}, \\ H_v^F &= 15 \langle c_{y3}^2 c_{z3}^2 \rangle_{\Omega, F} H_v, \\ V_h^F &= 15 \langle c_{z3}^2 c_{x3}^2 \rangle_{\Omega, F} V_h, \\ H_h^F &= 15 \langle c_{y3}^2 c_{x3}^2 \rangle_{\Omega, F} H_h, \end{aligned} \quad (33)$$

gdzie składowe V_v , H_v , V_h i H_h opisujące rozproszenie w nieobecności zewnętrznego pola dane są wzorami (24).

Wyrażenia (33) przepiszemy w postaci nieliniowych zmian wywołanych stałym polem elektrycznym:

$$\begin{aligned} \delta V_v^F &= \frac{V_v^F - V_v}{V_v} = \frac{10\kappa \langle 3c_{z3}^2 - 1 \rangle_{\Omega, F} + \kappa^2 \langle 45c_{z3}^4 - 30c_{z3}^2 + 1 \rangle_{\Omega, F}}{5 + 4\kappa^2}, \\ \delta H_v^F &= \frac{H_v^F - H_v}{H_v} = -\langle 1 - 15c_{y3}^2 c_{z3}^2 \rangle_{\Omega, F}, \\ \delta V_h^F &= \frac{V_h^F - V_h}{V_h} = -\langle 1 - 15c_{z3}^2 c_{x3}^2 \rangle_{\Omega, F}, \\ \delta H_h^F &= \frac{H_h^F - H_h}{H_h} = -\langle 1 - 15c_{y3}^2 c_{x3}^2 \rangle_{\Omega, F}. \end{aligned} \quad (34)$$

Jeśli reorientacja molekularna jest słaba, wtedy usprawiedliwione jest przeprowadzenie średniowania statystycznego (32) z funkcją rozkładu pierwszego i drugiego przybliże-

nia (28c). W ten sposób przy obliczaniu prawych stron zmian (34) należy korzystać z następujących średnich izotropowych wartości (31) odpowiednich iloczynów cosinusów kierunkowych [17]:

$$\begin{aligned}\langle c_{i3} c_{j3} \rangle_{\Omega} &= \frac{1}{3} \delta_{ij}, \\ \langle c_{i3} c_{j3} c_{k3} c_{l3} \rangle_{\Omega} &= \frac{1}{15} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{kj}) = \frac{1}{15} \sigma_{ijkl} \\ \langle c_{i3} c_{j3} c_{k3} c_{l3} c_{m3} c_{n3} \rangle_{\Omega} &= \frac{1}{105} (\delta_{ij} \sigma_{klmn} + \delta_{ik} \sigma_{lmnj} + \delta_{il} \sigma_{mnjk} + \\ &\quad + \delta_{im} \sigma_{njkl} + \delta_{in} \sigma_{jklm})\end{aligned}\quad (32a)$$

i otrzymamy ostatecznie na względne nieliniowe zmiany wywołane stałym polem elektrycznym:

$$\begin{aligned}\delta V_v^F &= -\frac{2\kappa(7+2\kappa)}{5+4\kappa^2} \delta H_h^F, \\ \delta H_v^F &= -\frac{\beta}{21} (\alpha_{33} - \alpha_{11} + \beta\mu_3^2) (3F_x^2 - F^2), \\ \delta V_h^F &= -\frac{\beta}{21} (\alpha_{33} - \alpha_{11} + \beta\mu_3^2) (3F_y^2 - F^2), \\ \delta H_h^F &= -\frac{\beta}{21} (\alpha_{33} - \alpha_{11} + \beta\mu_3^2) (3F_z^2 - F^2).\end{aligned}\quad (35)$$

Na podstawie powyższych wyrażeń widzimy, że jeśli kierunek działania zewnętrznego pola elektrycznego \mathbf{F} jest dowolny, wtedy relacje wzajemności (24b) i (24d) zostają zniesione dla nieliniowych zmian rozpraszania światła. Relacja Krishnana (24b) spełniona jest tylko wtedy, gdy kierunek działania pola \mathbf{F} jest prostopadły do płaszczyzny obserwacji*, to jest kiedy $F_x = F_y = 0$, $F_z \neq 0$. Na podstawie (35) otrzymujemy teraz relacje:

$$\delta H_v^z = \delta V_h^z = \frac{\beta}{21} (\alpha_{33} - \alpha_{11} + \beta\mu_3^2) F_z^2, \quad (35a)$$

$$\delta H_h^z = -2\delta V_h^z = -\frac{2\beta}{21} (\alpha_{33} - \alpha_{11} + \beta\mu_3^2) F_z^2, \quad (35b)$$

a więc w przypadku nieliniowego rozpraszania światła nie jest spełniona dodatkowa relacja (24d), jeśli pole elektryczne działa pionowo wzdłuż osi z .

Jeśli stałe pole elektryczne działa w płaszczyźnie obserwacji wzdłuż osi x lub y otrzymujemy na podstawie (35):

$$\delta H_v^x = -2\delta V_h^x = -2\delta H_h^x = \delta H_h^z, \quad (35c)$$

$$\delta V_h^y = -2\delta H_v^y = -2\delta H_h^y = \delta H_h^z. \quad (35d)$$

* Zostało to potwierdzone doświadczalnie przez Krishnana w przypadku rozpraszania światła przez zawiesziny grafitu poddane działaniu pola magnetycznego. Autorowi nie są dostępne oryginalne prace R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. **1**, 717, 782 (1935); **1**, A, 91 (1938) cytowane w pracy Te-warsona i Vachaspati [25].

3.2. NIELINIOWE ROZPRASZANIE W STANIE NIESTACJONARNYM

Poprzednio rozważaliśmy nieliniowe rozpraszanie wywołane stałym polem elektrycznym w stanie stacjonarnym pomijając czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi od chwili włączenia pola elektrycznego. Na ogół czasy ustalania się równowagi są bardzo krótkie. Jednakże, gdy stosujemy zmienne pole elektryczne $\mathbf{F}(t)$ o dostatecznie dużej częstotliwości ω , wówczas ustalanie się polaryzacji elektrycznej ośrodka może nie nadążać za zmianami pola. Polaryzacja ośrodka, a zatem i powstająca w nim anizotropia elektryczna, będzie opóźniać się w fazie względem pola. Aby znaleźć analityczną postać funkcji rozkładu $f(\Omega, \mathbf{F}, t)$ stanu niestacjonarnego musimy rozwiązać odpowiednie różniczkowe równanie kinetyczne. Rozwiązanie takiego równania jest możliwe tylko w przypadku słabej reorientacji molekularnej i zostało znalezione w pierwszym przybliżeniu przez Debye'a [26] dla molekuł dipolowych oraz w drugim przybliżeniu przez Peterlina i Stuarta [27], dla molekuł anizotropowych osiowo symetrycznych.

Niech w ogólności zmienne pole elektryczne ma postać:

$$\mathbf{F}(t) = \sum_n \mathbf{F}_{0n} e^{i\omega_n t}, \quad (36)$$

gdzie sumowanie może się rozciągnąć po wszystkich częstotliwościach ω_n zarówno dodatnich, jak i ujemnych; \mathbf{F}_{0n} jest amplitudą pola. Jeśli tak jak poprzednio, wywołana polem (36) reorientacja molekuł osiowo-symetrycznych nie jest znaczna, wtedy niestacjonarną funkcję rozkładu $f(\Omega, \mathbf{F}, t)$ możemy rozwinąć w szereg postaci (28a), z funkcjami pierwszego i drugiego przybliżenia [28]:

$$\begin{aligned} f_1(t) &= f_0 p(t) \cos \vartheta_F, \\ f_2(t) &= f_0 g(t) (\cos^2 \vartheta_F - \frac{1}{3}), \end{aligned} \quad (37)$$

gdzie ϑ_F oznacza kąt zawarty między kierunkiem pola \mathbf{F} , a osią symetrii molekuly, przy czym wprowadziliśmy bezwymiarowe parametry reorientacji molekularnej:

$$p(t) = \beta \sum_n F_{0n} \frac{\mu_n e^{i\omega_n t}}{1 + i\omega_n \tau_D}, \quad (37a)$$

$$\begin{aligned} g(t) &= \frac{1}{2} \beta \sum_{nm} F_{0n} F_{0m} \frac{e^{i(\omega_n + \omega_m)t}}{1 + i(\omega_n + \omega_m)\tau_B} \times \\ &\times \left\{ \alpha_{33}^{nm} - \alpha_{11}^{nm} + \frac{1}{2} \beta \left(\frac{\mu_n \mu_m}{1 + i\omega_n \tau_D} + \frac{\mu_n \mu_m}{1 + i\omega_m \tau_D} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (37b)$$

Tutaj τ_D oznacza czas relaksacji dipolowej wprowadzony przez Debye'a [26] do teorii dyspersji dielektrycznej cieczy i roztworów natomiast $\tau_B = \tau_D/3$ jest czasem relaksacji powstającej w ośrodku dwójłomności elektrycznej [27, 29].

Wprowadzimy biegunowy układ współrzędnych, w których położenie molekuly o symetrii osiowej określone jest kątem biegunowym ϑ (kąt między osią symetrii \mathbf{k} molekuly i osią z układu laboratoryjnego) oraz azymutem φ (rys. 3). Występujące w wyrażeniach (34) cosinusy kierunkowe wyrażają się w znany sposób:

$$c_{x3} = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad c_{y3} = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad c_{z3} = \cos \vartheta, \quad (38)$$

wobec czego możemy napisać:

$$\delta V_v^F = \frac{10\kappa\Phi(F) + 8\kappa^2[Q(F) + T(F)]}{5 + 4\kappa^2}, \quad (39)$$

$$\delta H_v^F = -\langle 1 - 15 \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \rangle_{\Omega, F}, \quad (39a)$$

$$\delta V_h^F = -\langle 1 - 15 \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \rangle_{\Omega, F}, \quad (39b)$$

$$\delta H_h^F = -\langle 1 - 15 \sin^4 \vartheta \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi \rangle_{\Omega, F}, \quad (39c)$$

gdzie wprowadziliśmy funkcje określające stopień reorientacji molekularnej [28]:

$$\Phi(F) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle_{\Omega, F}, \quad (40a)$$

$$Q(F) = \frac{1}{2} \langle 15 \cos^4 \vartheta - 15 \cos^2 \vartheta + 2 \rangle_{\Omega, F}, \quad (40b)$$

$$T(F) = \frac{1}{8} \langle 30 \cos^2 \vartheta - 15 \cos^4 \vartheta - 7 \rangle_{\Omega, F}. \quad (40c)$$

Jeśli funkcja rozkładu zależy tylko od kąta biegunowego ϑ , jak to ma miejsce w przypadku (37), wtedy możemy po prawej stronie wyrażeń (39a, b, c) wykonać najpierw izotropowe średniowanie po kącie azymutalnym φ i otrzymamy w rezultacie:

$$\delta H_v^F = \delta V_h^F = -Q(F), \quad (41a)$$

$$\delta H_h^F = -T(F). \quad (41b)$$

Widzimy, że zagadnienie nasze sprowadziło się teraz do obliczenia trzech funkcji reorientacji (40), które dla słabego pola F działającego wzdłuż osi z ($\vartheta_F = \vartheta$) mogą być uśrednione z funkcjami rozkładu (37), co doprowadzi do wyniku:

$$\Phi(F) = \frac{2}{15} g(t), \quad (42a)$$

$$T(F) = -2Q(F) = \frac{4}{21} g(t), \quad (42b)$$

gdzie parametr reorientacji molekularnej $g(t)$ określony jest przez (37b).

Jeśli zmienne pole elektryczne (36) drga z jedną częstotnością ω_F różną od częstotliwości drgań światła rozproszonego ω , wtedy możemy zespolony parametr (37b) rozdzielić w znany sposób na część rzeczywistą i urojoną:

$$\begin{aligned} \text{Reg}(t) = & \frac{1}{4} \beta F_z^2 \left\{ \alpha_{33} - \alpha_{11} \left(1 + \frac{\cos 2\omega_F t + 2\omega_F \tau_B \sin 2\omega_F t}{1 + 4\omega_F^2 \tau_B^2} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{\beta \mu_3^2}{1 + \omega_F^2 \tau_D^2} \left[1 + \frac{(1 - 2\omega_F^2 \tau_D \tau_B) \cos 2\omega_F t + \omega_F (\tau_D + 2\tau_B) \sin 2\omega_F t}{1 + 4\omega_F^2 \tau_B^2} \right] \right\}, \quad (43) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Img}(t) = & \frac{1}{4} \beta F_z^2 \left\{ \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{1 + 4\omega_F^2 \tau_B^2} (2\omega_F \tau_B \cos 2\omega_F t - \sin 2\omega_F t) + \right. \\ & \left. + \frac{\beta \mu_3^2}{1 + \omega_F^2 \tau_D^2} \left[\omega_F \tau_D + \frac{\omega_F (\tau_D + 2\tau_B) \cos 2\omega_F t - (1 - 2\omega_F^2 \tau_D \tau_B) \sin 2\omega_F t}{1 + 4\omega_F^2 \tau_B^2} \right] \right\}. \quad (44) \end{aligned}$$

Jeśli pole elektryczne jest stałe w czasie $\omega_F=0$, wtedy część rzeczywista parametru (43) przyjmuje postać (część urojona zanika):

$$g(0) = \frac{1}{2}\beta(\alpha_{33} - \alpha_{11} + \beta\mu_3^2)F_z^2 \quad (43a)$$

i nasze zagadnienie sprowadza się do dyskutowanego w punkcie 3.1 nieliniowego rozpraszania światła w stanie stacjonarnym.

Jeśli częstotści drgań są tak duże, że równocześnie $\omega_F\tau_D \rightarrow \infty$ oraz $\omega_F\tau_B \rightarrow \infty$, wówczas parametr (43) przyjmuje prostą postać:

$$g(\infty) = \frac{1}{2}\beta(\alpha_{33} - \alpha_{11})\langle F_z^2 \rangle_t \quad (43b)$$

opisując nieliniowe zmiany rozpraszania światła wywołane inną falą świetlną, na przykład lasera rubinowego [22, 30]. Widzimy, że przy częstotściach optycznych pola elektrycznego trwale dipole elektryczne nie uczestniczą w procesie statystycznej orientacji molekularnej. W polu elektrycznym fali świetlnej reorientacji doznają tylko elipsoidy polaryzowalności elektronowej [24, 31].

Wpływ powoli zmiennego pola elektrycznego na rozpraszanie światła udało się zaobserwować dotychczas tylko w rozcieńczonych roztworach makromolekularnych [32, 33].

4. ROZPRASZANIE ŚWIATŁA W OBECNOŚCI OPTYCZNEGO NASYCENIA

Optycznie anizotropowe molekuly doznając orientacji w polu elektrycznym światła mogą powodować nieliniowe zmiany stopnia depolaryzacji światła rozproszonego [22, 30]. Przeprowadzone przez Lalanne'a [34] badania rozpraszania światła przez intensywne światło lasera rubinowego nie ujawniły nieliniowych zmian depolaryzacji światła rozproszonego w cykloheksanie. W doświadczeniu tym przy dostatecznie dużym natężeniu wiązki laserowej pojawiły się pewne efekty anomalne, które wywołane są raczej indukowanym optycznie zmętnieniem cieczy, aniżeli optyczną reorientacją czy też nieliniową deformacją molekularną.

W niniejszej pracy przeprowadzimy szczegółową ilościową analizę, która pozwoli na znalezienie możliwie najbardziej korzystnych warunków, w których byłoby możliwe zaobserwowanie nieliniowych zmian rejlejowskiego rozpraszania wywołanych silnym światłem laserowym. Szczególną uwagę zwrócimy na przypadek kiedy i w jakich substancjach może wystąpić nasycenie optyczne to jest pełne zorientowanie się mikroukładów (molekuł, makromolekuł lub cząstek koloidalnych) w polu elektrycznym silnego światła laserowego. W cieczach molekularnych nie można na ogół praktycznie osiągnąć nasycenia optycznego za pomocą skupionych wiązek gigantycznych laserów rubinowych, bowiem znacznie wcześniej ulega zniszczeniu ciecz rozpraszająca w wyniku przebiccia optycznego. Indukowana optycznie w cieczach molekularnych anizotropia jest nieznaczna i wywołane nią zmiany rozpraszania mogą być wykryte tylko udoskonalonymi subtelnymi metodami pomiarowymi. Okazuje się jednak, że obecna technika pomiarowa jest wystarczająca do wykrycia indukowanych optycznie nieliniowych zmian rejlejowskiego rozpraszania światła w układach makromolekularnych i koloidalnych, w których łatwo osiągnąć silne uporządkowanie mikroukładów [35].

Na podstawie wzorów (24) - (26) widzimy, że możemy wyznaczyć z nich średnią polaryzowalność molekuly a albo kwadrat jej anizotropii optycznej κ określonej przez (21). A więc badania zwykłego (liniowego) rozpraszania rejlejowskiego dostarczają danych tylko o bezwzględnej wartości anizotropii optycznej, a nie o jej znaku. Informacje o znaku optycznej anizotropii molekuł możemy uzyskać z badania rozpraszania światła w obecności nasycenia molekularnego uporządkowania w polu optycznym [35] lub elektrycznym [28, 36, 37]. Optyczne orientowanie molekuł może mieć w wielu przypadkach przewagę nad stosowanym dotychczas elektrycznym orientowaniem molekuł, a przede wszystkim przy badaniu cieczy lub roztworów cząstek koloidalnych przewodzących elektrycznie (polielektrolity, biopolimery, koloidy metaliczne). W niniejszej pracy chcemy zaproponować kilka nowych sposobów określania znaku i wartości anizotropii optycznej asymetrycznych mikroukładów z badań nieliniowego rozpraszania światła.

4.1. NIELINIOWE ZMIANY WYWOŁANE SILNYM ŚWIATŁEM LASEROWYM

Rozważmy najpierw przypadek kiedy światło rozproszone przy częstotliwości ω doznaje zmian wywołanych reorientacją mikroukładów w polu elektrycznym $\mathbf{E}(\omega_L)$ drugiej wiązki światła laserowego drgającego z częstotliwością ω_L na ogół różną od częstotliwości ω światła padającego. W takich warunkach należy teraz energię potencjalną (29) uśrednić na okres drgań światła laserowego i otrzymamy:

$$\langle u(\Omega, E_L) \rangle_t = -\frac{1}{2} a_{ij}^{\omega L} \langle E_i(\omega_L) E_j(\omega_L) \rangle_t, \quad (45)$$

albo wobec (30) dla molekuł osiowo symetrycznych:

$$\langle u(\Omega, E_L) \rangle_t = u(0, I^L) - \frac{1}{6} (a_3^{\omega L} - a_1^{\omega L}) (3c_{i3} c_{j3} - 1) I_{ij}^L, \quad (45a)$$

gdzie

$$I_{ij}^L = \langle E_i(\omega_L) E_j(\omega_L) \rangle_t \quad (46)$$

oznacza natężenie światła laserowego, którego pole elektryczne $\mathbf{E}(\omega_L)$ wywołuje reorientację molekularną.

Podstawiając (45a) do funkcji rozkładu w postaci (28) otrzymujemy funkcję rozkładu w obecności światła laserowego o natężeniu I^L :

$$f(\Omega, I^L) = \frac{\exp \left[\frac{\beta}{2} (a_3^{\omega L} - a_1^{\omega L}) c_{i3} c_{j3} I_{ij}^L \right]}{\int \exp \left[\frac{\beta}{2} (a_3^{\omega L} - a_1^{\omega L}) c_{i3} c_{j3} I_{ij}^L \right] d\Omega} \quad (47)$$

Wiązka laserowa może być niespolaryzowana o natężeniu I_n^L albo liniowo spolaryzowana z drganiami pionowymi I_v^L lub poziomymi I_h^L . Przyjmijmy dla prostoty, że światło rozproszone obserwujemy w kierunku prostopadłym (oś x) do kierunku propagacji światła padającego (oś y), wzdłuż którego rozchodzi się również silne światło laserowe. W tym przypadku tensor natężenia światła laserowego (46) posiada dwie wzajemne prostopadłe

składowe $I_v^L = I_{zz}^L$ i $I_h^L = I_{xx}^L$ wobec czego funkcję rozkładu (47) możemy napisać:

$$f(\Omega, I^L) = \frac{\exp[\pm(q_h^L c_{x3}^2 + q_v^L c_{z3}^2)]}{\int \exp[\pm(q_h^L c_{x3}^2 + q_v^L c_{z3}^2)] d\Omega}, \quad (47a)$$

gdzie wprowadziliśmy bezwymiarowe parametry reorientacji indukowanych dipoli molekularnych:

$$q_h^L = \frac{\beta}{2} |a_3^{\omega L} - a_1^{\omega L}| I_h^L, \quad (48a)$$

$$q_v^L = \frac{\beta}{2} |a_3^{\omega L} - a_1^{\omega L}| I_v^L. \quad (48b)$$

Górny znak plus w wykładniku eksponencjalnym (47a) odnosi się do dodatniej anizotropii optycznej, kiedy $a_3 - a_1 > 0$ jak to ma miejsce w przypadku molekuł wydłużonych (CS_2), natomiast dolny znak minus – do ujemnej anizotropii optycznej, $a_3 - a_1 < 0$, jaką posiadają na przykład molekuły płaskie (C_6H_6).

Zgodnie z wyrażeniem (47a) stopień reorientacji molekularnej w polu fali świetlnej zależy od wartości parametrów (48) czyli od wielkości bezwzględnej anizotropii optycznej $|a_{33} - a_{11}|$, temperatury $T = 1/k\beta$ i natężenia I^L . Słaba reorientacja, $q^L < 1$, zachodzi wtedy gdy anizotropia molekularna jest niewielka, małe natężenie światła I^L lub wysoka temperatura układu. W tym przypadku można funkcję rozkładu (47a) rozwinąć w szereg potęgowy i otrzymamy w drugim przybliżeniu wyniki wyprowadzone w punkcie 3.2. Jeśli anizotropia molekularna jest duża oraz natężenie światła znaczne lub niska temperatura, wtedy na ogół $q^L > 1$ i mamy do czynienia z silną reorientacją optyczną prowadzącą do pełnego uporządkowania molekuł. Przy tak znacznej reorientacji nie możemy funkcji rozkładu (47a) rozwijać w szereg, wobec czego musimy dążyć do tego aby czynnik eksponencjalny nie zawierał złożonych funkcji kątowych. Można tak dobrać warunki obserwacji aby funkcja rozkładu (47a) zależała tylko od jednego kąta biegunowego ϑ .

a. Światło laserowe z drganiami pionowymi. Jeśli światło laserowe wywołujące reorientacje molekuł jest liniowo spolaryzowane z drganiami pionowymi do płaszczyzny obserwacji, wtedy wygodnie jest przyjąć na cosinusy kierunkowe wyrażenia (38). W ten sposób funkcja rozkładu (47a) będzie zależała tylko od kąta biegunowego ϑ :

$$f(\vartheta, I_v^L) = \frac{\exp(\pm q_v^L \cos^2 \vartheta)}{2\pi \int_0^\pi \exp(\pm q_v^L \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta} \quad (47b)$$

i możemy składowe natężeń (39a) - (39c) uśrednić izotropowo po kącie azymutalnym φ otrzymując ostatecznie:

$$\delta V_v^v(5 + 4\kappa^2) = 20\kappa\Phi(\pm q_v^L) - 8\kappa^2(\delta V_h^v + \delta H_h^v), \quad (49a)$$

$$\delta V_h^v = \delta H_v^v = -Q(\pm q_v^L), \quad (49b)$$

$$\delta H_h^v = -T(\pm q_v^L), \quad (49c)$$

gdzie górny znaczek v przy V i H mówi, że światło laserowe jest spolaryzowane pionowo. Funkcje określające stopień optycznej reorientacji molekularnej (dla prostoty opuszczamy wskaźniki v i L) mają postać:

$$\Phi(\pm q) = \frac{1}{2} \{3L_2(\pm q) - 1\}, \quad (50a)$$

$$Q(\pm q) = \frac{1}{2} \{15L_4(\pm q) - 15L_2(\pm q) + 2\}, \quad (50b)$$

$$T(\pm q) = \frac{1}{8} \{30L_2(\pm q) - 15L_4(\pm q) - 7\}. \quad (50c)$$

Uogólnione funkcje Langevina parzystego rzędu:

$$L_{2n}(\pm q) = \frac{\int_0^\pi \cos^{2n}\vartheta \exp(\pm q \cos^2\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \exp(\pm q \cos^2\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta} \quad (51)$$

możemy dla dowolnej wartości parametru q wyrazić wzorem rekurencyjnym [38]:

$$L_{2n}(\pm q) = \pm \frac{1}{2\sqrt{q}I(\pm q)} \mp \frac{2n-1}{2q} L_{2n-2}(\pm q), \quad (51a)$$

w którym mamy całki*:

$$I(\pm q) = \exp(\mp q) \int_0^{\sqrt{q}} \exp(\pm t^2) dt.$$

Dla $n=2$ i $n=4$ otrzymujemy na podstawie (51a) funkcje [35]:

$$L_2(\pm q) = \pm \frac{1}{2\sqrt{q}I(\pm q)} \mp \frac{1}{2q}, \quad (51b)$$

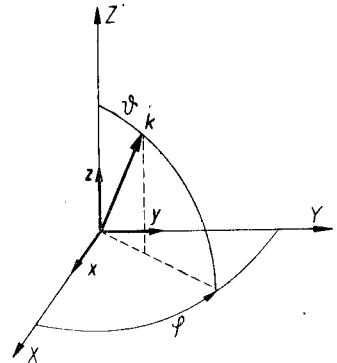
$$L_4(\pm q) = \pm \frac{2q \mp 3}{4q^2 I(\pm q)} + \frac{2}{4q^2}.$$

Rys. 3. Orientacja wektora osi symetrii molekuly k względem wektorów jednostkowych x, y, z wzdłuż osi X, Y, Z układu laboratoryjnego

ϑ – kąt biegunowy, φ – kąt azymutalny

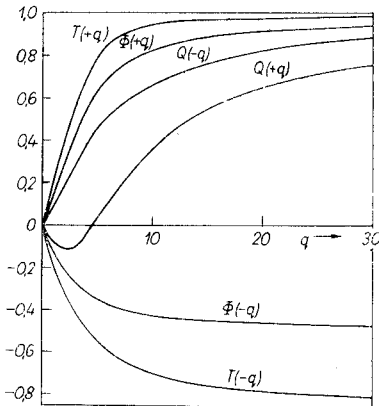
Fig. 3. Orientation du vecteur de l'axe de symétrie moléculaire k par rapport aux vecteurs-unité x, y, z du référentiel X, Y, Z de laboratoire

ϑ – angle polaire, φ – angle azimutal



* Tablice wartości całek $\int_0^x \exp(t^2) dt$ podane są w pracy [39]. Całka $\int_0^x \exp(-t^2) dt = (\sqrt{\pi}/2) \operatorname{erf} x$ wyraża się przez stabilizowane funkcje błędu $\operatorname{erf} x$ [40].

Wykresy funkcji reorientacji (50) przedstawiono na rysunku 4. Funkcje $\Phi(+q)$, $T(+q)$ i $Q(-q)$ są zawsze dodatnie i rosną szybko ze wzrostem q do granicznej wartości $+1$, natomiast funkcje $\Phi(-q)$ i $T(-q)$ są zawsze ujemne w całym zakresie zmian q i zmierzają w granicy do dwóch różnych wartości odpowiednio $-0,5$ i $-0,875$. Funkcja $Q(+q)$ dla małych wartości q jest ujemna i przy wartości $q=4,6$ zmienia znak zmierzając do wartości $+1$. Te różne przebiegi poszczególnych funkcji reorientacji pozwalają wnioskować o znaku anizotropii molekularnej oraz kształcie geometrycznym mikroukładów.



Rys. 4. Przebieg funkcji reorientacji (50) w zależności od parametru q dla molekuł o dodatniej i ujemnej anizotropii optycznej

Fig. 4. Fonctions de réorientation (50), tracées en dépendance du paramètre q , pour des molécules à anisotropie optique positive et à anisotropie optique négative

b. Światło laserowe z drganiami poziomymi. W przypadku światła laserowego z drganiami w płaszczyźnie obserwacji (wzdłuż osi x) wygodnie jest posłużyć się następującymi wzorami na cosinusy kierunkowe:

$$c_{x3} = \cos \vartheta, \quad c_y = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad c_{z3} = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad (38a)$$

które otrzymuje się przy założeniu, że oś symetrii molekuly \mathbf{k} tworzy kąt ϑ z osią \mathbf{x} układu laboratoryjnego. W ten sposób funkcja rozkładu (47a) może być sprowadzona znowu do postaci (47b), jeśli zamienimy w niej parametr q_v^L przez q_h^L . Jednakże teraz wyrażenia na składowe natężeń (34) nie będą miały postaci (39), wobec czego otrzymamy w rezultacie różne od (49) wyniki:

$$\delta V_v^h (5 + 4\kappa^2) = -5\kappa(2 + \kappa) \Phi(\pm q_h^L) - 3\kappa^2(\delta V_h^h + \delta H_v^h), \quad (52a)$$

$$\delta V_h^h = \delta H_h^h = -Q(\pm q_h^L), \quad (52b)$$

$$\delta H_v^h = -T(\pm q_h^L), \quad (52c)$$

przy czym występujące tutaj funkcje reorientacji określone są przez wyrażenia (50), jeśli położymy w nich $q = q_h^L$.

Widzimy, że podczas gdy zgodnie z (49b) zachodzi równość między zmianami składowych krzyżowych (podobnie, jak w przypadku liniowego rozpraszania, kiedy spełniona jest relacja Krishnana) to obecnie w przypadku światła z drganiami poziomymi relacja Krishnana (24b) nie jest spełniona. Mamy natomiast równość (52b), która jest odpowiednikiem relacji (24d).

Wyrażenia (52) zachowują swoją ważność również wtedy, gdy światło laserowe pada prostopadłe do płaszczyzny obserwacji (wzdłuż osi z) i drgania jego wektora elektrycznego $\mathbf{E}(\omega_L)$ zachodzą wzdłuż kierunku obserwacji światła rozproszonego (wzdłuż osi x). Jeśli

jednak drgania wektora $\mathbf{E}(\omega_L)$ będą zachodziły wzdłuż kierunku propagacji światła padającego z wektorem $\mathbf{E}(\omega)$ (wzdłuż osi y), to wtedy składowa wertykalna (52a) pozostaje bez zmiany, natomiast zamiast wyrażeń (52b) i (52c) otrzymujemy

$$\delta V_h^h = -T(\pm q_n^L), \quad (52d)$$

$$\delta H_v^h = \delta H_h^h = -Q(\pm q_n^L). \quad (52e)$$

Widzimy, że również w tym przypadku nie zachodzi relacja Krishnana (24b) między składowymi krzyżowymi.

c. Niespolaryzowane światło laserowe. Jeśli niespolaryzowana wiązka laserowa rozchodzi się wzdłuż osi y , wtedy jej drgania zachodzą w płaszczyźnie xz , wobec czego celowe jest przyjęcie, że cosinusy kierunkowe wyrażają się następująco:

$$c_{x3} = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad c_{y3} = \cos \vartheta, \quad c_{z3} = \sin \vartheta \cos \varphi \quad (38b)$$

i możemy funkcję rozkładu (47a) sprowadzić do postaci:

$$f(\vartheta, I_n^L) = \frac{\exp(\mp q_n^L \cos^2 \vartheta)}{2\pi \int_0^\pi \exp(\mp q_n^L \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}, \quad (47c)$$

gdzie

$$q_n^L = \frac{\beta}{4} |a_3^{\omega_L} - a_1^{\omega_L}| I_n^L, \quad (48c)$$

ponieważ $I_v^L = I_h^L = I_n^L/2$.

Widzimy, że w czynniku eksponencjalnym funkcji rozkładu (47c) nastąpiła zmiana znaków, a mianowicie teraz górny znak minus odnosi się do dodatniej anizotropii optycznej natomiast dolny znak plus do ujemnej anizotropii optycznej. Ta zamiana znaków nastąpiła dzięki temu, że pole elektryczne niespolaryzowanej wiązki orientuje molekuly wzdłuż kierunku propagacji światła, który wyznacza kierunek indukowanej w izotropowym ośrodku osi optycznej. Molekuly wydłużone o dodatniej anizotropii ustawiają się dłuższą osią symetrii wzdłuż kierunku propagacji niespolaryzowanej wiązki, to jest prostopadle do płaszczyzny drgań wektora świetlnego, w której leżą dwie krótsze osie molekuly. Molekuly płaskie (płytkowate lub dyskowate) o ujemnej anizotropii ustawiają się na odwrót, krótszą osią symetrii wzdłuż kierunku propagacji światła z dłuższymi osiami leżącymi w płaszczyźnie drgań wektora świetlnego.

Podstawiając (38a) do wyrażeń (34) i przeprowadzając następnie średniowanie z funkcją rozkładu (47c) otrzymujemy ostatecznie:

$$\delta V_v^n (5 + 4\kappa^2) = -5\kappa(2 + \kappa) \Phi(\mp q_n^L) - 3\kappa^2 (\delta V_h^n + \delta H_v^n), \quad (53a)$$

$$\delta V_h^n = -T(\mp q_n^L), \quad (53b)$$

$$\delta H_v^n = \delta H_h^n = -Q(\mp q_n^L), \quad (53c)$$

gdzie teraz poszczególne funkcje rozkładu dane są znowu wyrażeniami (50), dla $q = q_n^L$.

Wzory (53) są słuszne również w przypadku światła kołowo spolaryzowanego z amplitudami wektora elektrycznego:

$$E_{\pm} = (E_x \pm iE_z) / \sqrt{2} \quad (54)$$

dla drgań prawo- i lewoskrętnych, bowiem mamy wtedy w funkcji (47):

$$c_{i3} c_{j3} I_{ij}^L = c_{x3}^2 I_{xx}^L + c_{x3} c_{z3} I_{xz}^L + c_{z3} c_{x3} I_{zx}^L + c_{z3}^2 I_{zz}^L = \frac{1}{2} (c_{x3}^2 + c_{z3}^2) (I_+^L + I_-^L),$$

ponieważ $I_{xx}^L = I_{zz}^L = (I_+^L + I_-^L) / 2$ oraz $I_{xz}^L = I_{zx}^L = 0$. Jeśli zastąpimy q_n^L przez parametr reorientacji:

$$q_c^L = \frac{\beta}{4} |a_3^{\omega L} - a_1^{\omega L}| (I_+^L + I_-^L), \quad (48d)$$

wtedy wyrażenia (53) będą określały nieliniowe zmiany natężeń światła rozproszonego wywołane silnym światłem laserowym kołowo spolaryzowanym o natężeniu I_+^L lub I_-^L .

Zgodnie z wyrażeniami (53) niespolaryzowane światło laserowe rozchodzące się wzdłuż osi y znosi relację wzajemności Krishnana (24b). Relacja wzajemności między składowymi krzyżowymi nie zachodzi również wtedy, gdy niespolaryzowana wiązka rozchodzi się wzdłuż kierunku obserwacji światła rozproszonego. Jeśli jednak niespolaryzowane światło laserowe pada prostopadłe do płaszczyzny obserwacji, wtedy relacja Krishnana spełnia się, bowiem zamiast wyrażen (53) otrzymujemy:

$$\delta V_v^n (5 + 4\kappa^2) = 20\kappa\Phi(\mp q_n^L) - 8\kappa^2 (\delta V_n^n + \delta H_h^n), \quad (55a)$$

$$\delta V_h^n = \delta H_v^n = -Q(\mp q_n^L), \quad (55b)$$

$$\delta H_h^n = -T(\mp q_n^L). \quad (55c)$$

Łatwo zauważyć, że powyższe wyrażenia są identyczne z wyrażeniami (49) dla $q_v^L = -q_n^L$ i przy zamianie górnego wskaźnika v przez n .

Z powyższych rozważań ilościowych wynika ważne stwierdzenie: relacja wzajemności Krishnana spełniona jest w przypadku nieliniowego rozpraszania tylko wtedy, gdy oś optyczna indukowanej silnym światłem laserowym dwójłomności ciała izotropowego jest prostopadła do płaszczyzny obserwacji, natomiast nie jest ona spełniona wtedy, gdy indukowana oś optyczna leży w płaszczyźnie obserwacji, na przykład wzdłuż promienia padającego lub rozproszonego.

4.2. SAMOINDUKOWANE NIELINIOWE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA

W rozważanych poprzednio wariantach mieliśmy do czynienia ze światłem o częstości ω i niewielkim natężeniu I , które powodowało liniowe rozpraszanie elastyczne na swobodnych molekułach bezładnie zorientowanych. W celu wywołania nieliniowych zmian tego rozproszenia stosowaliśmy drugą wiązkę laserową, której natężenie jest na tyle duże aby wywołać reorientację molekuł rozpraszających. Zależne od kształtu molekuł lub cząstek koloidalnych zawieszonych w innym ośrodku oraz rodzaju polaryzacji i kierunku propagacji światła laserowego składowe natężenia światła rozproszonego ulegają wzmocnieniu lub osłabieniu. Rozpatrzmy teraz inny wariant doświadczalny z jedną wiązką

laserową, której natężenie jest wystarczająco duże aby wywołać samoindukowane zmiany rozproszenia bez udziału innych czynników orientujących molekuly. A więc silne światło ulegając rozproszeniu z częstością ω_L powoduje równocześnie reorientację molekuł, która zmienia natężenie światła rozproszonego.

Jeśli silne światło laserowe jest liniowo spolaryzowane z drganiami pionowymi, wtedy obserwować będziemy samoindukowane zmiany nieliniowe dwóch składowych:

$$\delta V_v^v(5 + 4\kappa_{\omega_L}^2) = 20\kappa_{\omega_L} \Phi(\pm q_v^L) + 8\kappa_{\omega_L}^2 \{Q(\pm q_v^L) + T(\pm q_v^L)\}, \quad (56a)$$

$$\delta H_v^v = -Q(\pm q_v^L), \quad (56b)$$

gdzie teraz

$$\kappa_{\omega_L} = \frac{a_3^{\omega_L} - a_1^{\omega_L}}{a_3^{\omega_L} + 2a_1^{\omega_L}} \quad (21c)$$

oznacza anizotropię polaryzowalności molekuly osiowo symetrycznej mierzona przy częstości drgań światła laserowego ω_L .

Podobnie badając rozproszenie przez laserową wiązkę spolaryzowaną poziomo mierzyć będziemy nieliniowe zmiany dwóch równych sobie składowych:

$$\delta V_h^h = \delta H_h^h = -Q(\pm q_h^L). \quad (57)$$

Dla niespolaryzowanego światła laserowego otrzymujemy na podstawie (33) następujące zmiany składowych natężenia światła rozproszonego:

$$\delta V_u^F(5 + 7\kappa_{\omega_L}^2) = 10\kappa_{\omega_L} \langle 3c_{z3}^2 - 1 \rangle_{\Omega, F} + \kappa_{\omega_L}^2 \langle 15c_{z3}^2 - 45c_{z3}^2 c_{y3}^2 - 2 \rangle_{\Omega, F} \quad (58)$$

$$\delta H_u^F = \frac{1}{2} \langle 15c_{y3}^2 - 15c_{y3}^4 - 2 \rangle_{\Omega, F}$$

które wobec (38b) i (47c) możemy sprowadzić do postaci:

$$\delta V_u^u(5 + 7\kappa_{\omega_L}^2) = -5\kappa_{\omega_L} (2 + \kappa_{\omega_L}) \Phi(\mp q_u^L) - 3\kappa_{\omega_L}^2 \delta H_u^u, \quad (58a)$$

$$\delta H_u^u = -Q(\mp q_u^L). \quad (58b)$$

5. ZASTOSOWANIA I DYSKUSJA

Przebieg parzystych funkcji Langevina (51b) dla dowolnych wartości parametru reorientacji q przedstawia rysunek 3. W praktyce często pożyteczne są wartości tych funkcji dla bardzo małych wartości $q \ll 1$ lub bardzo dużych wartości $q > 10$. Rozważymy oba te krańcowe przypadki oddzielnie.

5.1. SŁABA REORIENTACJA

Jeśli reorientacja molekularna jest nieznaczna ($q < 1$), wówczas możemy parzyste funkcje Langevina (51) rozwinąć w szereg potęgowy parametru q [28]:

$$L_{2n}(\pm q) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k^n(\pm q)^k, \quad (59)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia dane są przez:

$$c_k^n = \frac{1}{k!(2k+2n+1)} - \sum_{m=1}^k \frac{c_{k-m}^n}{m!(2m+1)}$$

Z wystarczającą dokładnością otrzymujemy z (59) dla małych wartości parametru reorientacji ($q < 1$) [28, 41]:

$$L_2(\pm q) = \frac{1}{3} \pm \frac{4q}{45} + \frac{8q^2}{945} \mp \frac{16q^3}{14175} - \dots, \quad (59a)$$

$$L_4(\pm q) = \frac{1}{5} \pm \frac{8q}{105} + \frac{16q^2}{1575} \pm \frac{32q^3}{51975} - \dots,$$

wobec czego funkcje reorientacji (50) możemy wyrazić następująco [28]:

$$\Phi(\pm q) = \pm \frac{2q}{15} + \frac{4q^2}{315} \mp \frac{8q^3}{4725} - \dots, \quad (60a)$$

$$Q(\pm q) = \mp \frac{2q}{21} + \frac{4q^2}{315} \pm \frac{8q^3}{2079} - \dots, \quad (60b)$$

$$T(\pm q) = \pm \frac{4q}{21} + \frac{4q^2}{315} \mp \frac{32q^3}{10395} - \dots \quad (60c)$$

Ograniczając się w powyższych rozwinięciach do członu liniowego względem q , otrzymujemy związek między funkcjami reorientacji:

$$\Phi(\pm q) = -\frac{7}{5} Q(\pm q) = \frac{7}{10} T(\pm q) = \pm \frac{2q}{15}, \quad (60d)$$

który na podstawie (49a), (52a) i (53a) prowadzi do zależności między pionowymi składowymi natężenia światła rozproszonego:

$$\frac{\delta V_v^v}{q_v^L} = -2 \frac{\delta V_h^h}{q_h^L} = -2 \frac{\delta V_v^u}{q_u^L} = \pm \frac{8\kappa_\omega(7+2\kappa_\omega)}{21(5+4\kappa_\omega^2)} \quad (61)$$

Jeśli molekuly posiadają nieznaczną anizotropię polaryzowalności ($\kappa < 0,1$), wtedy prawą stronę związku (61) możemy zastąpić w dostatecznym przybliżeniu przez $8|\kappa_\omega|/15$, co oznacza, że możemy w ten sposób określić tylko bezwzględną wartość $|\kappa_\omega|$ anizotropii optycznej. O znaku anizotropii optycznej molekuł zawartej w parametrze reorientacji (48), rozstrzygają jednoznacznie dopiero badania nieliniowych zmian składowych krzyżowych i poziomych; otrzymujemy bowiem na podstawie (44), (52) i (53) w liniowym przybliżeniu względem q następujące związki:

$$2 \frac{\delta V_h^v}{q_v^L} = 2 \frac{\delta H_v^v}{q_v^L} = -\frac{\delta H_h^v}{q_v^L} = 2 \frac{\delta V_h^h}{q_h^L} = 2 \frac{\delta H_h^h}{q_h^L} = -\frac{\delta H_v^h}{q_h^L} = -2 \frac{\delta H_v^u}{q_u^L} = -2 \frac{\delta H_h^u}{q_u^L} = \frac{\delta V_h^u}{q_u^L} = \pm \frac{4}{21}, \quad (62)$$

gdzie po prawej stronie górny znak „+” odnosi się do dodatniej anizotropii (wydłużone elipsoidy) natomiast dolny znak „-” odnosi się do ujemnej anizotropii (spłaszczone elipsoidy).

5.2. ZUPEŁNE UPORZĄDKOWANIE MOLEKULARNE

W przypadku silnej reorientacji molekuł, kiedy $q > 10$, możemy parzyste funkcje Langevina (51) przedstawić przez asymptotyczne wyrażenia:

$$L_2(+q) = 1 - \frac{1}{q} + 0\left(\frac{1}{q^2}\right), \quad L_4(+q) = 1 - \frac{2}{q} + 0\left(\frac{1}{q^2}\right), \quad (63a)$$

$$L_2(-q) = \frac{1}{2q} + 0\left(\frac{1}{q^2}\right), \quad L_4(-q) = \frac{3}{4q^2} + 0\left(\frac{1}{q^2}\right). \quad (63b)$$

W przypadku, gdy uporządkowanie wszystkich molekuł ośrodka osiąga nasycenie optyczne ($q \rightarrow \infty$) funkcje Langevina (63a) zbiegają do maksymalnej wartości 1, podobnie jak funkcje reorientacji (50):

$$\Phi(+\infty) = Q(+\infty) = T(+\infty) = 1, \quad (64a)$$

natomiast funkcje Langevina (63b) zbiegają do zera, wobec czego funkcje reorientacji (50) przyjmują następujące graniczne wartości:

$$\Phi(-\infty) = -\frac{1}{2}, \quad Q(-\infty) = 1, \quad T(-\infty) = -\frac{7}{8}. \quad (64b)$$

Wobec (64) zmiany pionowych składowych nateżeń światła rozproszonego (49), (52) i (53) wywołane całkowitym optycznym uporządkowaniem wydłużonych molekuł są:

$$\delta V_v^v(+\infty) = \frac{20\kappa_\omega + 16\kappa_\omega^2}{5 + 4\kappa_\omega^2}, \quad (65a)$$

$$\delta V_v^h(+\infty) = \frac{-10\kappa_\omega + \kappa_\omega^2}{5 + 4\kappa_\omega^2}, \quad (65b)$$

$$\delta V_v^u(-\infty) = \frac{40\kappa_\omega + 23\kappa_\omega^2}{40 + 32\kappa_\omega^2}, \quad (65c)$$

między którymi zachodzą związki, jeśli zaniedbamy małe człony z κ_ω^2 ,

$$\delta V_v^v(+\infty) = -2\delta V_h^h(+\infty) = 4\delta V_v^u(-\infty) = 4|\kappa_\omega|. \quad (65d)$$

Podobne związki mamy pomiędzy zmianami pozostałych składowych krzyżowych i poziomych (49), (52) i (53):

$$\begin{aligned} \delta V_h^v(+\infty) = \delta H_v^v(+\infty) = \delta H_h^v(+\infty) = \delta V_h^h(+\infty) = \\ = \delta H_h^h(+\infty) = \delta H_v^h(+\infty) = \delta H_v^u(-\infty) = \delta H_h^u(-\infty) = -1, \end{aligned} \quad (66a)$$

$$\delta V_h^u(-\infty) = \frac{7}{8}. \quad (66b)$$

Nasylenie optyczne reorientacji molekuł o ujemnej anizotropii optycznej powoduje następujące zmiany składowych pionowych (49), (52) i (53):

$$\delta V_v^v(-\infty) = \frac{-10\kappa_\omega + \kappa_\omega^2}{5 + 4\kappa_\omega^2}, \quad (67a)$$

$$\delta V_v^h(-\infty) = \frac{40\kappa_\omega + 23\kappa_\omega^2}{40 + 32\kappa_\omega^2}, \quad (67b)$$

$$\delta V_v^u(+\infty) = \frac{-10\kappa_\omega + \kappa_\omega^2}{5 + 4\kappa_\omega^2}, \quad (67c)$$

które dla molekuł słabo anizotropowych związane są zależnościami:

$$\delta V_v^v(-\infty) = -2\delta V_v^h(-\infty) = \delta V_v^u(+\infty) = -2\kappa_\omega = 2|\kappa_\omega|. \quad (67d)$$

Nasylenie optyczne zmian składowych krzyżowych i poziomych (49), (52) i (53) określają związki:

$$\begin{aligned} \delta V_h^v(-\infty) = \delta H_v^v(-\infty) = \delta V_h^h(-\infty) = \delta H_h^h(-\infty) = \\ = \delta V_h^u(+\infty) = \delta H_h^u(+\infty) = \delta H_h^h(+\infty) = -1, \end{aligned} \quad (68a)$$

$$\delta H_h^v(-\infty) = \delta H_v^h(-\infty) = \frac{7}{8}. \quad (68b)$$

Na podstawie (65d) i (67d) widzimy, że podobnie, jak w przypadku słabej reorientacji (związki 61 dla $\kappa^2=0$) optyczne nasylenie zmian składowych pionowych natężenia światła rozproszonego umożliwia określenie tylko bezwzględnej anizotropii optycznej. Natomiast badanie nasycenia optycznego składowych krzyżowych δV_h^u i δH_v^h i poziomej δH_h^v , które zgodnie z wyrażeniami (66) i (68) różnią się znakiem dla molekuł wydłużonych i spłaszczonych:

$$\delta V_h^u(-\infty) = \frac{7}{8}, \quad \delta V_h^u(+\infty) = -1, \quad (69a)$$

$$\delta H_v^h(+\infty) = -1, \quad \delta H_v^h(-\infty) = \frac{7}{8}, \quad (69b)$$

$$\delta H_h^h(+\infty) = -1, \quad \delta H_h^h(-\infty) = \frac{7}{8}, \quad (69c)$$

pozwalają określić kształt molekuł lub cząstek koloidalnych oraz znak ich anizotropii optycznej. Nasylenie optyczne pozostałych składowych występujących w (66) i (68) nie daje żadnych informacji o znaku anizotropii, gdyż ich zmiana wynosi -1 , zarówno dla wydłużonych, jak i spłaszczonych mikroukładów.

5.3. ZWIĄZEK ZMIAN SKŁADOWYCH PIONOWYCH Z DWÓJŁOMNOŚCIĄ OPTYCZNA

Jeśli w wyrażeniach (49a), (52a) i (53a) zaniedbamy małe co do wartości liczbowej człony z κ^2 możemy napisać w wystarczającym przybliżeniu dla molekuł słabo anizotropowych:

$$\delta V_v^v = \pm 4|\kappa_\omega|\Phi(\pm q_v^L), \quad (70a)$$

$$\delta V_v^h = \mp 2|\kappa_\omega|\Phi(\pm q_h^L), \quad (70b)$$

$$\delta V_v^u = \mp 2|\kappa_\omega|\Phi(\mp q_u^L), \quad (70c)$$

gdzie przez $|\kappa_\omega|$ oznaczyliśmy wartość bezwzględną anizotropii polaryzowalności optycznej (21b).

A więc w przybliżeniu nieliniowe zmiany składowych pionowych wywołane silnym światłem laserowym o różnych polaryzacjach, określone są bezpośrednio funkcją reorientacji $\Phi(\pm q)$, która opisuje dwójłomność indukowaną optycznie w izotropowym ośrodku [30, 42].

Silne światło laserowe indukuje w ośrodku anizotropię optyczną polegającą na tym, że wartości współczynników załamania będą różne w określonych kierunkach. Jeśli więc światło laserowe będzie się rozchodziło wzdłuż osi y , wtedy otrzymamy na nieliniowe zmiany współczynników załamania w poszczególnych kierunkach dla światła laserowego spolaryzowanego pionowo (wzdłuż osi z) [42]:

$$\Delta n_{zz}^v = -2\Delta n_{xx}^v = -2\Delta n_{yy}^v = \pm \frac{4\pi}{n} \rho a_\omega |\kappa_\omega| \Phi(\pm q_L^v), \quad (71a)$$

dla światła spolaryzowanego poziomo (wzdłuż osi x):

$$\Delta n_{xx}^h = -2\Delta n_{yy}^h = -2\Delta n_{zz}^h = \pm \frac{4\pi}{n} \rho a_\omega |\kappa_\omega| \Phi(\pm q_L^h), \quad (71b)$$

oraz dla światła niespolaryzowanego (lub spolaryzowanego kołowo):

$$\Delta n_{yy}^u = -2\Delta n_{xx}^u = -2\Delta n_{zz}^u = \pm \frac{4\pi}{n} \rho a_\omega |\kappa_\omega| \Phi(\mp q_L^u), \quad (71c)$$

gdzie n jest współczynnikiem załamania światła w nieobecności silnego światła laserowego.

Na podstawie (71a) i (71b) otrzymujemy na dwójłomności optyczne indukowane w izotropowym ośrodku przez silne światło laserowe liniowo spolaryzowane pionowo:

$$\Delta n_{zz}^v - \Delta n_{xx}^v = \pm \frac{6\pi}{n} \rho a_\omega |\kappa_\omega| \Phi(\pm q_L^v) \quad (72a)$$

lub poziomo:

$$\Delta n_{xx}^h - \Delta n_{zz}^h = \pm \frac{6\pi}{n} \rho a_\omega |\kappa_\omega| \Phi(\pm q_L^h), \quad (72b)$$

przy założeniu, że światło mierzące dwójłomność również rozchodzi się wzdłuż osi y .

Zgodnie z (71c) światło niespolaryzowane (lub kołowo spolaryzowane) indukuje anizotropię o osi optycznej wzdłuż propagacji, wobec czego nie mamy dwójłomności, jeśli światło mierzące będzie się rozchodziło w tym samym kierunku. W tym przypadku dwójłomność możemy mierzyć tylko wtedy, gdy światło mierzące będzie się rozchodzić wzdłuż osi x lub z , czyli jeśli będzie padać prostopadłe do kierunku propagacji silnego światła laserowego indukującego dwójłomność. Jednakże taki pomiar nie jest eksperymentalnie efektywny, ponieważ czynna droga optyczna jest tylko taka, jak średnica wiązki laserowej, a więc niezmiernie mała.

Na podstawie wyrażeń (71) otrzymujemy następujące proporcje na bezwzględne zmiany współczynników załamania (42):

$$\frac{\Delta n_{zz}^v}{\Delta n_{zz}^u} = -2 \frac{\Phi(\pm q_v^L)}{\Phi(\mp q_u^L)}, \quad (73a)$$

$$\frac{\Delta n_{xx}^h}{\Delta n_{xx}^u} = -2 \frac{\Phi(\pm q_h^L)}{\Phi(\mp q_u^L)}. \quad (73b)$$

Uwzględniając ekstremalne wartości funkcji reorientacji (64) otrzymujemy stąd w obecności nasycenia optycznego związku:

$$\frac{\Delta n_{zz}^v}{\Delta n_{zz}^u} = \frac{\Delta n_{xx}^h}{\Delta n_{xx}^u} = \begin{cases} 4 & \text{dla anizotropii dodatniej,} \\ 1 & \text{dla anizotropii ujemnej,} \end{cases}$$

które również dają informacje o kształcie i znaku anizotropii mikroukładów.

Indukowane światłem laserowym dwójłomności optyczne (72) zaobserwowano dotychczas tylko w cieczach i roztworach molekularnych [43], w których ma miejsce stosunkowo słaba reorientacja (liniowa względem parametru q), ale wystarczająca aby wywołać mierzalne zmiany współczynnika załamania światła.

Technika laserowa umożliwia indukowanie dwójłomności optycznej w sposób bez-elektrodowy, co jest okolicznością bardzo korzystną w badaniach anizotropii biopolimerów i koloidów bowiem unikamy wystąpienia zjawisk zakłócających (takich jak elektroforeza, przewodnictwo elektryczne, dielektryczne przebicie itp.), które występują przy zastosowaniu stałego pola elektrycznego.

Silna wiązka laserowa wywołuje nie tylko dwójłomność optyczną ośrodka (72), ale również nieliniowe zmiany kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji substancji aktywnych optycznie [44, 45], które obserwował już Tinoco [46] w roztworach poli-L-glutaminianu γ -benzylu w dwuchlorku etylenu umieszczonych w stałym polu elektrycznym. Przewidzianą teoretycznie przez autora [44] nieliniową aktywność optyczną odkrył niedawno Własow [48] za pomocą światła lasera rubinowego.

Jeśli na izotropowy ośrodek optycznie aktywny pada silna wiązka laserowa kołowo spolaryzowana, wtedy nieliniowa zmiana kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji jest [47]:

$$\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} = \frac{(2g_3 - g_1 - g_2)}{2(g_1 + g_2 + g_3)} \Phi(\mp q_c^L), \quad (74)$$

gdzie Θ_0 jest kątem skręcenia płaszczyzny polaryzacji niezależnym od natężenia światła, natomiast g_1, g_2 i g_3 są wartościami głównymi tensora naturalnej giracji $g_{\alpha\beta}$.

5.5. NIELINIOWE ZMIANY DEPOLARYZACJI ŚWIATŁA ROZPROSZONEGO

Wracając raz jeszcze do wzorów (24) - (27) dla liniowego rozpraszania światła przypomnamy, że składowa pionowa V_v obserwowana jest przy rozpraszaniu nie tylko przez mikroukłady optycznie anizotropowe, ale przede wszystkim przez mikroukłady izotropowe optycznie, natomiast składowe krzyżowe V_h i H_v oraz składową poziomą H_h można obserwować tylko przy rozpraszaniu przez mikroukłady anizotropowe optycznie. Jeśli

rozmiary mikroukładów rozpraszających są małe (nie przewyższają λ (20)) wtedy składowe V_h , H_v i H_h określające anizotropowe rozpraszanie światła spełniają relację wzajemności (24b) i (24d) podane przez Rayleigha i Krishnana. Relacje symetrii prowadzą do następującego związku:

$$D_n = \frac{1 + D_h^{-1}}{1 + D_v^{-1}} \quad (75)$$

między stopniem depolaryzacji D_n dla światła niespolaryzowanego, a stopniem depolaryzacji D_h i D_v dla światła spolaryzowanego poziomo i pionowo. W przypadku molekularnego rozpraszania mamy relacje (24d) i wtedy zgodnie z (26b) $D_h = 1$, wobec czego związek (75) przyjmuje postać:

$$D_n = \frac{2D_v}{1 + D_v} \quad (75a)$$

Wyrażenia (26) określają stopnie depolaryzacji światła rozproszonego przez małe molekuly optycznie nieczynne o chaotycznej orientacji ich osi względem płaszczyzny obserwacji. Przeprowadzona w punktach 3 i 4 analiza ilościowa pokazała, że relacje symetrii (24b) i (24c) między składowymi V_h , H_v i H_h , powodującymi depolaryzację światła rozproszonego, mogą być naruszone przez wywołanie w ośrodku rozpraszającym określonej orientacji molekuł względem płaszczyzny, w której obserwuje się rozproszenie. Widzieliśmy, że relacja symetrii Krishnana jest spełniona również w przypadku nieliniowego rozproszenia światła, jeśli oś optyczna wywołana w ośrodku reorientacją molekuł jest prostopadła do płaszczyzny obserwacji. Jeśli indukowana światłem laserowym oś optyczna ośrodka rozpraszającego leży w płaszczyźnie obserwacji lub innym kierunku różnym od prostopadłego do płaszczyzny obserwacji, wówczas relacja symetrii nie spełnia się. Przedyskutujemy teraz odpowiednie zmiany depolaryzacji światła wywołane optyczną reorientacją molekularną.

Rozważać będziemy względne zmiany stopnia depolaryzacji

$$\delta D^F = \frac{D^F - D}{D}, \quad (76)$$

gdzie D^F jest stopniem depolaryzacji mierzonym w obecności pola F reorientującego mikroukłady rozpraszające, zaś D – stopniem depolaryzacji mierzonym w nieobecności pola F .

Jeśli światło padające jest spolaryzowane pionowo, wtedy na mocy (76) i definicji $D_v = H_v/V_v$ mamy w ogólności:

$$\delta D_v^F = \frac{\delta H_v^F - \delta V_v^F}{1 + \delta V_v^F} \quad (77)$$

Podstawiając tutaj obliczone poprzednio zmiany składowych rozproszonych (49) i (52) wywołane światłem laserowym spolaryzowanym pionowo lub poziomo otrzymujemy:

$$\delta D_v^F = -\frac{20\kappa_\omega \Phi(\pm q_v^L) + (5 + 12\kappa_\omega^2) Q(\pm q_v^L) + 8\kappa_\omega^2 T(\pm q_v^L)}{5 + 4\kappa_\omega^2 + 20\kappa_\omega \Phi(\pm q_v^L) + 8\kappa_\omega^2 [Q(\pm q_v^L) + T(\pm q_v^L)]}, \quad (77a)$$

$$\delta D_h^F = \frac{5\kappa_\omega (2 + \kappa_\omega) \Phi(\pm q_h^L) - 3\kappa_\omega^2 Q(\pm q_h^L) - (1 + 3\kappa_\omega^2) T(\pm q_h^L)}{5 + 4\kappa_\omega^2 - 5\kappa_\omega (2 + \kappa_\omega) \Phi(\pm q_h^L) + 3\kappa_\omega^2 [Q(\pm q_h^L) + T(\pm q_h^L)]}. \quad (77b)$$

Dla słabej reorientacji molekularnej wyrażenia powyższe przyjmując postać, wobec (60d):

$$\delta D_v^v = \pm \frac{(5 - 28\kappa_\omega - 4\kappa_\omega^2) |a_3^{\omega L} - a_1^{\omega L}|}{21(5 + 4\kappa_\omega^2)} I_v^L, \quad (77c)$$

$$\delta D_h^h = \mp \frac{2(5 - 7\kappa_\omega + 2\kappa_\omega^2) |a_3 - a_1|}{21(5 + 4\kappa_\omega^2)} I_h^L. \quad (77d)$$

W stanie nasycenia optycznego reorientacji molekularnej, kiedy mamy ekstremalne wartości (64) zmiana (77a) wynosi:

$$\delta D_v^v(+\infty) = \delta D_v^v(-\infty) = -1,$$

zarówno dla molekuł wydłużonych, jak i spłaszczonych, natomiast zmiana (77b) przyjmuje wartość:

$$\delta D_v^v(+\infty) = \frac{-1 + 10\kappa_\omega - \kappa_\omega^2}{5 - 10\kappa_\omega + 5\kappa_\omega^2} \quad (77e)$$

dla molekuł wydłużonych oraz wartość:

$$\delta D_v^v(-\infty) = \frac{7 - 40\kappa_\omega - 23\kappa_\omega^2}{40 + 40\kappa_\omega + 55\kappa_\omega^2} \quad (77f)$$

dla molekuł spłaszczonych.

Dla światła padającego z drganiem poziomymi zmiana stopnia depolaryzacji jest:

$$\delta D_h^F = \frac{\delta V_h^F - \delta H_h^F}{1 + \delta H_h^F}, \quad (78)$$

wobec czego otrzymujemy stąd, po podstawieniu zmian składowych (49) i (52);

$$\delta D_h^v = \frac{T(\pm q_v^L) - Q(\pm q_v^L)}{1 - T(\pm q_v^L)}, \quad (78a)$$

$$\delta D_h^h = 0. \quad (78b)$$

Jeśli reorientacja molekularna w polu laserowym jest nieznaczna, wtedy (78a) przyjmuje prostą postać:

$$\delta D_h^v = \pm \frac{|a_3^{\omega L} - a_1^{\omega L}|}{7kT} I_v^L \quad (78c)$$

nadającą się do bezpośredniego określenia wartości i znaku anizotropii optycznej molekuly.

W przypadku nasycenia optycznego zmiana depolaryzacji (78a) nie jest określona ($\delta D_h^v = 0$) dla molekuł wydłużonych, natomiast przyjmuje wartość -1 dla molekuł o ujemnej anizotropii.

5.6. MOŻLIWOŚCI EKSPERYMENTALNYCH BADAŃ

Rozwinięta teoria nieliniowego rozpraszania światła stosuje się ściśle do gazów molekularnych oraz bardzo rozcieńczonych roztworów molekularnych, w których reorientacja molekuł jest na ogół nieznaczna nawet w bardzo silnych polach elektrycznych. Jeśli jako czynnika reorientującego molekuly będziemy stosować pole elektryczne gigantycznych

laserów impulsowych, wtedy należy pamiętać aby czasy trwania impulsu świetlnego były na tyle długie by zdążyła ustalić się reorientacja molekularna. W cieczech czasy relaksacji* molekuł zawarte są w granicach 10^{-10} - 10^{-13} sekundy [49], a więc wystarczająco krótkie aby mogła wystąpić reorientacja molekularna w czasie trwania impulsów laserowych nie krótszych od 10^{-10} sekundy. Anizotropia optycznej polaryzowalności molekuł jest w najlepszym przypadku rzędu 10^{-23} cm^3 [8, 50], przeto parametr reorientacji q_L może wynosić 10^{-10} I_L w temperaturze normalnej. A zatem aby otrzymać wartość $q_L=1$, powyżej której zaczyna się nasycenie optyczne, należałoby użyć w doświadczeniu wiązkę laserową o natężeniu $I_L \approx 10^{10}$ jES. Takie natężenia są możliwe do uzyskania w ognisku skupionej wiązki lasera rubinowego lub neodymowego [51], jednakże przy polu elektrycznym rzędu 10^5 jES = $3 \cdot 10^7$ V/cm występuje już na ogół optyczne przebicie cieczy przed osiągnięciem nasycenia optycznej reorientacji molekularnej [34]. Zatem w cieczech molekularnych możemy oczekiwać tylko małych zmian w składowych natężenia światła rozproszonego, w najlepszym razie rzędu 10^{-3} , które można zaobserwować za pomocą bardzo czułej metody pomiarowej.

Jak wiadomo znaczną reorientację można łatwo wywołać w rozcieńczonych roztworach makromolekuł oraz zawiesinach cząstek koloidalnych. Nasza nieliniowa teoria może być stosowana bez zastrzeżeń do makromolekuł, których rozmiary liniowe są mniejsze od długości fali stosowanego w doświadczeniu światła. Wartości główne tensora polaryzowalności optycznej makromolekuł można obliczyć ze wzoru [27]:

$$a_s = \frac{v(n_s^2 - n_0^2)n_0^2}{4\pi[n_0^2 + (n_s^2 - n_0^2)L_s]}, \quad (79)$$

gdzie n_1, n_2, n_4 są głównymi współczynnikami załamania makromolekuły zanurzonej w izotropowym rozpuszczalniku o współczynniku załamania światła n_0 . Parametry L_s określają kształt geometryczny makromolekuły o objętości v , przy czym mamy $L_1 + L_2 + L_3 = 1$.

Na podstawie (79) anizotropia polaryzowalności makromolekuły jest [27]:

$$a_3 - a_1 = \frac{v(n_3^2 - n_1^2)n_0^2 + (n_1^2 - n_0^2)(n_3^2 - n_0^2)(L_1 - L_3)}{4\pi[n_0^2 + (n_1^2 - n_0^2)L_1][n_0^2 + (n_3^2 - n_0^2)L_3]}, \quad (80)$$

gdzie pierwszy człon proporcjonalny do $n_3^2 - n_1^2$ określa anizotropię własności optycznych makromolekuły, zaś drugi człon proporcjonalny do $L_1 - L_3$ określa anizotropię postaci makromolekuły.

Obecnie technika laserowa jest powszechnie dostępna w laboratoriach fizykochemicznych [51] co umożliwia łatwe i szybkie wykonanie proponowanych w niniejszej pracy nowych badań rozproszeniowych w roztworach makromolekularnych i układach koloidalnych. Oczywiście przy stosowaniu pola elektrycznego światła laserowego do orientowania makromolekuł lub cząstek koloidalnych musimy pamiętać o takim dobraniu wa-

* Przy reorientacji molekuł w oscylującym polu elektrycznym chodzi o czas relaksacji dwójłomności τ_B występujący we wzorach (43) i (44), który jest 3 razy krótszy od dielektrycznego czasu reaksacji Debye'a $\tau_D = 3 \tau_B$ [27].

runków by czas trwania impulsu świetlnego był dostatecznie długi aby ustaliło się uporządkowanie. W przypadku niezbyt dużych makromolekuł (o rozmiarach rzędu 100 Å) czasy relaksacji zawierają się w granicach [28, 52] 10^{-6} - 10^{-8} sekundy, co pozwala stosować lasery impulsowe o czasach trwania impulsu 10^{-4} - 10^{-7} sekundy oraz dużej mocy pozwalającej osiągnąć pola elektryczne w fali o natężeniu rzędu co najmniej 100 jES [51]. Anizotropia makromolekuł o rozmiarach 100 Å jest rzędu 10^{-18} cm³ [28], wobec czego parametr reorientacji jest rzędu $q_L = 10^{-5} I_L$, co pozwala osiągnąć nasycenie optyczne funkcji reorientacji przedstawionych na rysunku 4, przy stosowaniu wiązki laserowej o natężeniu I_L rzędu 10^5 - 10^6 jES.

Większe makromolekuły potrzebują dłuższego czasu na przeorientowanie się i należy wtedy stosować lasery o czasach trwania impulsu świetlnego rzędu milisekund [51]. Orientowanie bardzo dużych makromolekuł (np. pochodzenia biologicznego) wymaga już stosowania laserów o ciągłym działaniu, których moc wprawdzie nie jest zbyt wielka, ale wystarczająco duża, aby osiągnąć pola elektryczne o natężeniu powodującym pełne uporządkowanie makromolekuł. Dla kolagenu, wirusa mozaiki tytoniowej, poli-L-glutaminianu γ -benzylu oraz innych wielkich makromolekuł parametr reorientacji q jest rzędu 10^{-1} - $10^{-2} I_L$. W przypadku tak dużych parametrów q możemy zupełnie łatwo wywołać pełne uporządkowanie makromolekuł w polu elektrycznym światła, działających w sposób ciągły, laserów gazowych i molekularnych [51].

Przedstawiona w niniejszej pracy teoria nieliniowego rozpraszania światła, chociaż stosująca się ściśle tylko do niezbyt dużych mikroukładów (o rozmiarach nie przewyższających $\lambda/20$) może być również stosowana z wystarczającą dokładnością do makromolekuł większych, ponieważ wprowadzone przez nas funkcje reorientacji (40 i (50) określają względne zmiany składowych natężeń światła rozproszonego, które tylko w niewielkim stopniu zależą od wielkości makromolekuł. Wpływ wielkości makromolekuł na funkcje reorientacji (40) przejawia się w znacznie większym stopniu dopiero przy rozmiarach większych lub rzędu długości stosowanej fali świetlnej. Właściwie nie ma zasadniczych trudności aby naszą teorię rozszerzyć na przypadek bardzo dużych makromolekuł z uwzględnieniem funkcji postaci $P(\Theta)$, jak to się robi w zwykłym rozproszeniu rejlejskim [5, 6], jednakże rezultaty jakie się wtedy otrzymuje są bardzo złożone i mało czytelne [36]. Wydaje się, że na obecnym etapie badań nieliniowego rozpraszania światła wystarcza przedstawione w niniejszej pracy przybliżenie pozwalające uchwycić istotę mechanizmu mikroskopowego nowego zjawiska. Należy mieć nadzieję, że badania te rozwiną się dość szybko ponieważ umożliwiają uzyskanie w prosty i bezpośredni sposób danych o znaku i wartości anizotropii optycznej oraz kształcie makromolekuł. Badania te rozszerzają zakres wiadomości, jakie otrzymujemy o własnościach makromolekuł innymi metodami [52 - 60].

6. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono klasyczną teorię elastycznego rozpraszania światła liniowego oraz nieliniowego, wywołanego silną wiązką laserową. Rozważania ograniczono tylko do nieliniowych zmian światła rozproszonego wywołanych reorientacją anizotropowych mikroukładów (molekuł, makromolekuł lub cząstek koloidalnych) w polu elektrycznym

fali świetlnej. Rozpraszania harmoniczne wywołane nieliniową deformacją mikroukładów wyłączono z rozważań. Przeanalizowano dokładnie dwie sytuacje doświadczalne: w pierwszej stosuje się jedną wiązkę świetlną na tyle słabą iż wywołuje tylko rozpraszanie liniowe o częstości ω i następnie ośrodek rozpraszający oświetla się drugą wiązką (np. lasera gigantycznego) o innej częstości $\omega_L \neq \omega$ i natężeniu I^L na tyle dużym, aby wywołać nieliniowe zmiany światła rozproszonego o częstości ω . Silna wiązka laserowa może być spolaryzowana poziomo (I_h^L), pionowo (I_v^L) i kołowo (I_{\pm}^L) albo niespolaryzowana (I_n), przy czym jej propagacja jest dowolna względem kierunku padania słabej wiązki rozpraszającej się. Zwykle wzajemny kierunek propagacji obu wiązek oraz stan ich polaryzacji należy dobrać tak, aby obserwować w doświadczeniu maksymalne zmiany światła rozproszonego. W drugiej sytuacji doświadczalnej stosuje się jedną wiązkę świetlną o takim natężeniu by mogła sama rozpraszając się wywołać równocześnie nieliniowe zmiany. Jest to przypadek samoindukowanego nieliniowego rozpraszania światła wywołanego dzięki optycznej orientacji mikroukładów.

W obu przypadkach analizuje się ilościowo poszczególne zmiany czterech składowych tensora natężenia światła rozproszonego składowej pionowej V_v , poziomej H_h oraz składowych krzyżowych V_h i H_v . Wzory opisujące zmiany tych składowych stosuje się do dowolnego stopnia optycznej orientacji mikroukładów i zastosowane są do słabej orientacji powodującej liniowe zmiany składowych V_v , H_h , V_h i H_v , jak również do nasycenia orientacji, kiedy wszystkie mikroukłady ciała rozproszonego ustawiają się wzdłuż kierunku drgań liniowo spolaryzowanego światła lub wzdłuż kierunku propagacji światła niespolaryzowanego. Dla tych dwóch krańcowych przypadków wyprowadzono proste relacje między zmianami δV_v , δH_h , δH_v i δV_h dla różnych stanów polaryzacji wiązki laserowej, które są użyteczne do bezpośredniego i prostego określenia nie tylko wartości anizotropii optycznej mikroukładów, ale ustalenia jej znaku. W ten sposób w przypadku rozpraszania światła przez rozcieńczone roztwory makromolekularne lub koloidalne możemy określić własności optyczne i kształt makromolekuł lub cząsteczek koloidalnych, to znaczy możemy łatwo orzec czy są one wydłużone, czy też płaskie.

Pokazano również, że poszczególne zmiany składowej pionowej V_v określone są w pierwszym przybliżeniu przez funkcję stopnia reorientacji mikroukładów taką samą, jak dwójłomność optyczna indukowana w izotropowym ośrodku przez silne światło laserowe. W przypadku nieliniowego rozproszenia wywołanego pojedynczą wiązką laserową spełnione są relacje wzajemności Krishnana, podobnie jak to ma miejsce w przypadku liniowego rozpraszania światła. Jeżeli badamy zmiany światła rozproszonego przez inną silną wiązkę laserową, wówczas relacja wzajemności Krishnana spełniona jest tylko wtedy, gdy indukowana przez wiązkę oś optyczna jest prostopadła do płaszczyzny obserwacji światła rozproszonego. Jeśli indukowana silnym światłem laserowym oś optyczna ciała rozpraszającego leży w innych kierunkach, np. w płaszczyźnie, to wtedy relacja wzajemności Krishnana nie zachodzi.

Przeprowadzono również ilościową dyskusję zmian składowych natężenia światła wywołanych oscylującym polem elektrycznym, którego częstość drgań ω_F jest na tyle mała aby zdążyła nastąpić reorientacja trwałych dipoli elektrycznych molekuł lub makromolekuł. Przy częstościach optycznych stałe dipole elektryczne nie doznają orientacji

i nieliniowe zmiany światła rozproszonego wywołane są tylko reorientacją dipoli indukowanych w asymetrycznych mikroukładach. Stałe pole elektryczne powoduje reorientację zarówno trwałych dipoli elektrycznych (jeśli istnieją), jak i anizotropowej powłoki elektro nowej mikroukładu. Badania nieliniowych zmian światła rozproszonego wywołanych polem elektrycznym o częstościach drgań leżących poniżej dyspersji Debye'a pozwalają na określenie wartości czasu relaksacji dwójłomności τ_B .

Przedyskutowano możliwości doświadczalnego wykrycia analizowanych efektów w rozmaitych środowiskach. W substancjach molekularnych reorientacja optyczna jest na ogół nieznaczna i zanim nastąpi optyczne nasycenie orientacji, silne promieniowanie z lasera wywołuje w cieczy najpierw zmętnienie optyczne, potem przebicie i w końcu powstanie plazmy. Nasycenie optycznej orientacji można łatwo wywołać w roztworach makromolekularnych lub koloidalnych, w których makromolekuły lub cząstki koloidalne można całkowicie uporządkować nawet polami elektrycznymi wiązek laserów gazowych oraz innych laserów o pracy ciągłej, ale niezbyt wielkiej mocy.

Instytut Fizyki
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
w Poznaniu

LITERATURA

1. Tyndall I., Proc. Roy Soc., **A17**, 223 (1868); Phil. Mag., **37**, 384 (1869).
2. Lord Rayleigh, Phil. Mag., **41**, 107, 274, 447 (1871); **12**, 81 (1881); **44**, 28 (1897); **47**, 375 (1899).
3. Smoluchowski M., Bull. Acad. Cracovie, A, 1057 (1907); Ann. Physik, **25**, 205 1908; Prace Matematyczno-Fizyczne, **25**, 187 (1914).
4. Einstein A., Ann. Phys. **33**, 1275 (1910).
5. Szifrin K. S., *Rassiejanije svjeta w mutnoj sredie*, Gostekhizdat. Moskwa 1951; Van de Hulst H. C., *Light scattering by small particles*, w języku rosyjskim, Izd. Inostr. Lit., Moskwa 1961; Cwietkow W. N., Eskin W. J., Frenkel S. J., *Struktura makrocząstek w roztworach* (tłum. z ros. WNT, Warszawa, 1968).
6. Sadron Ch., J. Polymer Sci., **12**, 69 (1954); Kerker M., Light Scattering, Industrial Eng. Chem., **60**, 30 (1968).
7. Cabannes J., *La diffusion moleculaire de la lumière*. Presses Universitaires de France, Paris 1929; Born M., *Optik* Springer-Verlag, Berlin 1933.
8. Wolkenstein M. W., *Molekularnaja optika*, Moskwa 1951; Fabelinskij I. L., *Molekularnoje rassiejanie swieta*, Moskwa 1965.
9. Kielich S., PTPN, Prace Komisji Mat. Przyr. **11**, 205, 253 (1964); J. Chem. Phys. **46**, 4090 (1967).
10. Kielich S., Bull. Soc. Amis Sci. Lettres. Poznań, ser. B, **17** 43 (1962); Acta Phys. Polonica **25**, 85 (1964); **26**, 135 (1964).
11. Bloembergen N., Am. J. Phys. **35**, 989 (1967) (przekład rosyjski, Usp. Fiz. Nauk **97**, 307 (1969)); Fabelinskij I. L., Usp. Fiz. Nauk, **98**, 441 (1969).
12. Kielich S., Bull. Acad. Sci. Ser., Math. Astron. Phys. **12**, 53 (1964); Physica, **30**, 1717 (1964).
13. Terhune, R. W., Maker P. D., Savage C. M. Phys. Rev. Letters, **14**, 681 (1965); Maker P. D., Phys. Rev. **A1**, 923 (1970).
14. Cyvin S. J., Rauch J. E., Decius J. C., J. Chem. Phys., **43**, 4083 (1965).
15. Kielich S., J. Physique, **28**, 519 (1967).
16. Kielich S., Lalanne J. R., Martin F. B., Phys. Rev. Letters, **26**, 1295 (1971); Acta Phys. Polonica, **A41**, 479 (1972).

17. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **20**, 433 (1961).
18. Lalanne J. R., Bothorel P., C. R. Acad. Sci. Paris, **263B**, 693 (1966); *J. Chim. Physique*, 1538 (1966).
19. George T. V., Goldstein L., Slama L., Yokoyama M., *Phys. Rev.*, **137**, A369 (1965); Bridge N. J., Buckingham A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A295**, 334 (1966).
20. Rocard Y., *Ann. Physique*, **10**, 472 (1928).
21. Andrews A. L., Buckingham A. D., *Molecular Physics*, **3**, 183 (1960).
22. Kielich S., *Acta Physica Polonica* **23**, 321, 819 (1963).
23. Wippler C., Benoit H., *Makromolekular Chem.* **13**, 7 (1954).
24. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **30**, 683 (1966); **31**, 689 (1967).
25. Tewarson S. P., Vachaspati., *Kolloid Z. u. Z. Polymere* **213**, 131 (1966).
26. Debye P., *Polare Molekeln*, Leipzig 1929.
27. Peterlin A., Stuart H., *Doppelbrechung Insbesondere Kunstliche Doppelbrechung*, Leipzig 1943.
28. Kielich S., *Acta Phys. Polonica* **A37**, 447 (1970).
29. Benoit H., *Ann. Phys. Paris* **6**, 561 (1951); *J. Chim. Phys.* **49**, 517 (1952).
30. Kielich S., *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 432 (1968); **28**, 214 (1968); **34**, 228 (1970).
31. Buckingham A. D., *Proc. Phys. Soc.* **B69**, 344 (1956).
32. Wallach M. L., Benoit H., *J. Polymer Sci.*, **57**, 41 (1962).
33. Jennings B. R., Jerrard H. G., *J. Chem. Phys.* **44**, 1291 (1966); Plummer H., Jennings B. R., *J. Chem. Phys.* **50**, 1033 (1969).
34. Lalanne J. R., C. R. Acad. Sci., **265B**, 1181 (1967).
35. Kielich S., *Appl. Phys. Letters*, **13**, 371 (1968).
36. Scheludko A., Stoylov S., *Kolloid-Z., u. Z. Polymere*, **199**, 36 (1964); Stoylov S., *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 2866, 3052 (1966); *J. Polym. Sci.* **16**, 2435 (1967).
37. Stoylov S., Sokerov S., *Bulgarian Acad. Sci. Commun. Chem.* **2**, 191 (1969).
38. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **A37**, 719 (1970).
39. Matsumoto M. H., Watanabe H., Yoshioka K., *Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, **17**, 173 (1967).
40. O'Konski C. T., Yoshioka K., Orttung W. H., *J. Phys. Chem.* **63**, 1558 (1959).
41. Peterlin A., Stuart H. A., *ZS f. Physik* **113**, 663 (1939).
42. Kielich S., *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 142 (1970).
43. Mayer G., Gires F., C. R. Acad. Sci. Paris, **258**, 2039 (1964); Paillette M., C. R. Acad. Sci. Paris, **B262**, 264 (1966); **B266**, 920 (1968); Martin F. B., Lalanne J. R., *Phys. Rev.* **A4**, 1275 (1971).
44. Kielich S., *Opto-electronics*, **1**, 75 (1969).
45. Atkins, P. W., *Chem. Britain*, **7**, 244 (1971); Atkins P. W., Woolley R. G., *J. Chem. Soc. A*, 515 (1969).
46. Tinoco I. Jr., *J. Chem. Soc.* **81**, 1540 (1959).
47. Kielich S., *Optics Communications* **1**, 129 (1969).
48. Vlasov D. V., Zaitsev V. P., *Pisma ŽETF*, **14**, 171 (1971); Vlasov D. V. *Kratkije soobsczenija po fizykie*, Nr 9, 47 (1971).
49. Smyth C. P., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **17**, 433 (1966).
50. Le Fevre, C. G., Le Fevre, J. R. W., *Rev. Pure and Appl. Chem.* **5**, 261 (1955); Le Fevre R. J. W., *Advances in Physical Organic Chemistry (V. Gold)* **3**, 1 (1965).
51. Haught A. F., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 343 (1968); Kaczmarek F., *Postępy Fizyki*, **20**, 201 (1969); Stankowski J., Graja A., *Wstęp do elektroniki kwantowej*, WKŁ, Warszawa 1972.
52. O'Konski C. T., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* **9**, 551 (1968).
53. Yoshioka K., Watanabe H., *Physical Principles and Techniques of Protein. Chemistry* (Academic Press, Inc., New York 1969) s. 335.
54. Stoylov S. P., *Advances in Colloid and Interface Science*, **3**, 45 (1971).
55. Hill N., Vaughan W. W., Price A. H., Davies M., *Dielectric Properties and Molecular Behaviour* (Van Nostrand Reinhold Comp. London 1969).
56. Davies M., *Annual Reports Chem. Soc.* **67**, 65 (1970); *Acta Phys. Polonica*, **A40**, 561 (1971).

57. Kasprovicz B., Kielich S., Przeniczny Z., Bulletin Soc. Amis Sci. Lettres Poznań, Serie B22, 47 (1970/71).
 58. Stuart H. A., *Molekülstruktur* (Springer Verlag, Berlin 1967).
 59. Wolkensztejn M. W., *Biologia molekularna* (PWN, Warszawa 1969).
 60. Morawetz H., *Fizykochemia roztworów makrocząstek* (PWN, Warszawa 1970).

S. KIELICH

DIFFUSION NONLINÉAIRE DE LA LUMIÈRE DUE À L'ORIENTATION ÉLECTRIQUE OU OPTIQUE DE MICROSYSTÈMES ANISOTROPES

R é s u m é

Ce travail contient une théorie classique de la diffusion élastique linéaire et nonlinéaire de la lumière due à l'action d'un faisceau laser très intense. On ne considère que les variations nonlinéaires de la lumière diffusée, variations dues à la réorientation de microsyntèmes anisotropes (molécules, macromolécules, ou particules colloïdales) dans le champ électrique de l'onde lumineuse. Les diffusions harmoniques causées par la distortion nonlinéaire des microsyntèmes ne sont pas considérées. Les deux situations expérimentales suivantes sont analysées en détail:

1°. On applique un faisceau lumineux unique assez faible pour ne produire qu'une diffusion linéaire à la fréquence ω ; ensuite on fait agir en plus un faisceau laser à une fréquence $\omega_L \neq \omega$ d'intensité I^L suffisamment grande (p. ex. d'un laser géant) pour produire des variations nonlinéaires de la lumière diffusée à la fréquence ω . Le faisceau laser pourra être polarisé horizontalement (I^L), verticalement (I^L), ou circulairement (I^L_{\pm}); il pourra être non-polarisé (I_n); la direction de sa propagation pourra être choisie arbitrairement par rapport à celle de l'incidence du faisceau faible subissant le processus de diffusion. En général, on choisira les directions de propagation et les états de polarisation des deux faisceaux de manière à obtenir expérimentalement des variations maximales de la lumière diffusée.

2°. On applique un faisceau lumineux unique, suffisamment intense pour donner lieu à des variations nonlinéaires en se diffusant lui-même. Ceci représente le cas de diffusion nonlinéaire auto-induite due à l'orientation optique des microsyntèmes.

Pour ces deux situations expérimentales, l'auteur donne une analyse quantitative des différentes variations des quatre composantes du tenseur de l'intensité diffusée, notamment la composante verticale V_v , la composante horizontale H_h , ainsi que les composantes croisées V_h et H_v (formules 49 - 56). Les formules de ces variations sont valables sur toute l'échelle d'orientation optique des microsyntèmes, à partir de l'orientation faible donnant lieu à des variations linéaires δV_v , δH_h , δV_h et δH_v des composantes (formules 59 - 62), jusqu'à la saturation d'orientation (formules 63 - 69) quand tous les microsyntèmes du milieu diffusant s'alignent parallèlement aux oscillations électriques du faisceau linéairement polarisé, ou parallèlement à la direction de propagation du faisceau non-polarisé. Pour ces deux cas-limite, on donne des relations simples entre les variations δV_v , δH_h , δH_v et δV_h pour les différentes polarisations du faisceau laser, relations adaptées à des déterminations simples et directes non seulement de la valeur numérique de l'anisotropie optique des microsyntèmes mais, en plus, de son signe. Ainsi, lors de la diffusion de la lumière par des solutions macromoléculaires et colloïdales diluées, on a la possibilité de déterminer les propriétés optiques ainsi que la forme géométrique des macromolécules ou des particules colloïdales; en particulier, on pourra facilement établir si elles sont élongées ou aplaties.

On montre en outre que les différentes variations nonlinéaires de la composante verticale V_v (formules 70) sont définies dans une première approximation par une fonction du degré de réorientation des microsyntèmes identique à celle qui intervient dans la biréfringence optique induite dans un milieu isotrope par un faisceau laser intense (formules 71 et 73). Dans le cas de diffusion nonlinéaire due à un faisceau laser unique, les relations de réciprocité de Krishnan sont satisfaites comme c'est le cas lors de la diffusion linéaire. Quand on étudie les variations induites dans la diffusion d'un faisceau par un autre faisceau provenant d'un laser, la relation de Krishnan n'est satisfaite que si l'axe optique induite

par le faisceau est perpendiculaire au plan d'observation de la lumière diffusée. Si l'axe optique induite dans le corps diffusant par le faisceau laser intense présente une autre direction (p. ex. si elle se trouve située dans le plan d'observation), la relation de réciprocité de Krishnan n'est pas valable.

L'auteur analyse quantitativement, en plus, les variations des composantes de l'intensité diffusée dues à un champ électrique oscillant à une fréquence ω_F suffisamment basse pour permettre aux dipôles électriques permanents des microsystèmes de se réorienter en suivant le champ (formules 42 - 44). A des fréquences optiques, les dipôles électriques permanents ne subissent pas de réorientation, et les variations nonlinéaires de la lumière diffusée ne sont dues qu'à la réorientation des dipôles induits dans les microsystèmes asymétriques (formule 43 b). Un champ électrique constant donne lieu à une réorientation aussi bien des dipôles permanents (s'il y en a) que de la couche électronique anisotrope du microsystème (formules 35 et 43a). L'étude des variations nonlinéaires de la lumière diffusée dues à un champ électrique oscillant à des fréquences en-dessous de la dispersion Debye permet de déterminer numériquement le temps de relaxation de biréfringence τ_B .

L'auteur analyse les possibilités de détecter expérimentalement ces effets dans différents milieux. Dans les substances moléculaires la réorientation optique est en général petite et, avant que la réorientation puisse atteindre la saturation, la radiation intense du laser fera que le liquide deviendra opaque; elle pourra ensuite mener au claquage et à l'évolution du plasma. La saturation optique de l'orientation est facilement réalisable dans les solutions macromoléculaires et colloïdales, où les microsystèmes se prêtent à un alignement total avec les champs électriques des faisceaux des lasers à gaz ou des lasers continus mais de puissance restreinte.

Institut de Physique
de l'Université A. Mickiewicz
Poznań