

STANISŁAW KIELICH, LESZEK WOLEJKO

NIELINIOWE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA WYWOŁANE W GAZIE MOLEKULARNYM PRZEZ SKUPIONĄ WIĄZKĘ ŚWIATŁA LASEROWEGO

WSTĘP

Ponad 10 lat temu rozszerzono teorię rejlajowskiego rozpraszania światła na przypadek nieliniowo polaryzowalnych atomów i kulistych molekuł [1] oraz anizotropowych molekuł [2], które doznają optycznej reorientacji w polu elektrycznym silnego światła [3, 4]. Rozwinięto również kwantowo-mechaniczną teorię rejlajowskiego i ramanowskiego rozpraszania światła z podwojoną częstością [5], które zaobserwowano przy użyciu techniki laserowej w cieczach zbudowanych z molekuł bez środka symetrii [6], a także molekuł centrosymetrycznych [7]. W ten sposób powstała spektroskopia nieliniowego rozpraszania światła pozwalająca obserwować nowe linie, których nie obserwuje się w zwykłym rozpraszaniu [8, 9].

Obserwacja dwuharmonicznego rozpraszania światła jest możliwa tylko wtedy, gdy użyjemy światła gigantycznych laserów rubinowych [6] lub neodymowych [7]. Wiązka światła laserowego jest jeszcze na ogół zogniskowana, wobec czego w próbce rozpraszającej w obszarze ogniska panuje bardzo silne pole elektryczne. W takich warunkach powstaje nie tylko rozpraszanie nieliniowe, ale również jego zmiany wywołane molekularną reorientacją optyczną [2,9], jak też dodatkową nieliniową polaryzowalnością molekuł [1].

W niniejszej pracy przeprowadzono dokładną analizę ilościową nieliniowych zmian dwuharmonicznego rozpraszania światła wywołanych skupioną wiązką laserową w gazie molekularnym.

PODSTAWY TEORII

Weźmy pod uwagę układ molekuł o dowolnej symetrii poddany działaniu silnego światła, którego wektor elektryczny drga z częstością ω :

$$E(t) = E^0 \cos \omega t. \quad (1)$$

Jeśli przyjmiemy dla prostoty, że molekuły nie oddziałują między sobą, wtedy możemy przyjąć, że na daną molekułę działa tylko pole (1), które indukuje w niej oscylujący mo-

ment dipolowy ($k=0, 1, 2, \dots$):

$$m(t) = \sum_{k=0}^{\infty} m(k\omega). \quad (2)$$

Ponieważ własności optyczne molekuly stają się nieliniowe pod wpływem działania pola (1) o dużym natężeniu, przeto pojawia się w ogólności w momencie indukowanym (2) składnik stały w czasie:

$$m_i(0) = \frac{1}{4}(b_{ijk}^0 + \frac{1}{16}d_{ijklm}^0 E_l^0 E_m^0 + \dots) E_j^0 E_k^0, \quad (3)$$

gdzie b_{ijk}^0 jest tensorem nieliniowej molekularnej polaryzowalności drugiego rzędu, zaś tensor d_{ijklm}^0 określa wyższą nieliniowość rzędu czwartego. Warto tutaj podkreślić, że moment dipolowy w postaci (3) może być indukowany przez pole oscylujące (1) tylko w molekułach bez środka symetrii, kiedy składowe tensorów nieparzystych rang b_{ijk} , d_{ijklm} , ... są różne od zera.

Niezależnie od symetrii molekuly indukowany jest w niej zawsze harmoniczny składnik momentu (2) drgający z częstością podstawową ω światła padającego:

$$m_i(\omega) = (a_{ij}^{\omega} + \frac{1}{8}c_{ijkl}^{\omega} E_k^0 E_l^0 + \dots) E_j^0 \cos \omega t, \quad (4)$$

gdzie a_{ij}^{ω} jest tensorem liniowej polaryzowalności molekularnej przy częstości ω , zaś c_{ijkl}^{ω} jest tensorem nieliniowej polaryzowalności molekularnej trzeciego rzędu.

Dalsze składniki indukowanego momentu (2) drgające z podwojoną, potrojoną, etc. częstością mają postać [2, 9, 11]:

$$m_i(2\omega) = \frac{1}{4}(b_{ijk}^{2\omega} + \frac{11}{12}d_{ijklm}^{2\omega} E_l^0 E_m^0 + \dots) E_j^0 E_k^0 \cos 2\omega t, \quad (5)$$

$$m_i(3\omega) = \frac{1}{24}(c_{ijkl}^{3\omega} + \frac{1}{16}e_{ijklmn}^{3\omega} E_m^0 E_n^0 + \dots) E_j^0 E_k^0 E_l^0 \cos 3\omega t, \quad (6)$$

Pojawił się tutaj dodatkowy tensor szóstej rangi $e_{ijklmn}^{3\omega}$ określający nieliniową polaryzowalność piątego rzędu [1].

Wprowadzimy tensor natężenia światła rozpraszane reylejowskiego I_{ij}^R , który dla układu złożonego z N molekuł nie oddziałujących ze sobą jest określony następująco [5]:

$$I_{ij}^R = \frac{N}{4\pi c^3} \left\langle \frac{d^2 m_i(t)}{dt^2} \frac{d^2 m_j(t)}{dt^2} \right\rangle_{E,t}, \quad (7)$$

gdzie symbol $\langle \rangle_{E,t}$ oznacza średniowanie po harmonicznych zmianach w czasie t oraz statystyczne uśrednienie w obecności pola elektrycznego E .

Zgodnie z definicją (7) tylko część harmoniczna momentu (2) bierze udział w procesie rozpraszania, wobec czego możemy napisać [12]:

$$I_{ij}^R = \sum_{k=1}^{\infty} I_{ij}^{k\omega}, \quad (8)$$

gdzie

$$I_{ij}^{k\omega} = \frac{cN}{4\pi} \left(\frac{k\omega}{c} \right)^4 \langle m_i(k\omega) m_j(k\omega) \rangle_{E,t} \quad (9)$$

określa natężenie światła rozpraszane z k -krotną częstością światła padającego ω .

W szczególności dla $k=1$ mamy przypadek rozpraszania reylejowskiego z częstością ω , którego zmiany nieliniowe wywołane optyczną reorientacją były dyskutowane w poprzednich pracach [1, 2, 10]. Dla $k=2$ otrzymujemy z definicji (9):

$$I_{ij}^{2\omega} = \frac{cN}{4\pi} \left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 \langle m_i(2\omega) m_j(2\omega) \rangle_{E,t}, \quad (10)$$

na dwuharmoniczne rozpraszanie światła. Tensor (10) wobec rozwinięcia (5) przyjmuje postać:

$$I_{ij}^{2\omega} = \frac{\pi N}{2c} \left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 \left\langle b_{ikm}^{2\omega} b_{jln}^{2\omega} + \frac{2\pi}{3c} (b_{ikm}^{2\omega} d_{jlnpq}^{2\omega} + d_{ikmpq}^{2\omega} b_{jln}^{2\omega}) I_{pq} + \right. \\ \left. + \left(\frac{2\pi}{3c}\right)^2 d_{ikmpr}^{2\omega} d_{jlnqs}^{2\omega} I_{pq} I_{rs} + \dots \right\rangle_E I_{kl} I_{mn}, \quad (11)$$

gdzie

$$I_{kl} = \frac{c}{8\pi} E_k^0 E_l^0 = \frac{c}{4\pi} \langle E_k E_l \rangle_t, \quad (12)$$

oznacza tensor natężenia światła padającego.

WPLYW NIELINIOWOŚCI CZWARTEGO RZĘDU NA ROZPRASZANIE DWUHARMONICZNE

W równaniu (11) pierwszy człon zawierający tensor $b_{ikm}^{2\omega}$ był już dokładnie dyskutowany dla dowolnych symetrii molekularnych [5, 9]. Tutaj przedyskutujemy dodatkowo przyczynki wynikające z nieliniowej polaryzowalności czwartego rzędu opisaną tensorem $d_{ijklm}^{2\omega}$.

Stosując metody uśredniania na wszystkie możliwe orientacje molekuł [13, 14] otrzymujemy z równania (11):

$$I_{ij}^{2\omega} = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 \{ {}^{2\omega}F(I) I \delta_{ij} + {}^{2\omega}G(I) I_{ij} \} I, \quad (13)$$

gdzie $I = I_{kk}$ jest śladem tensora natężenia światła padającego.

Równanie (13) różni się od otrzymanego poprzednio [12] tylko tym, że teraz czynniki molekularne dwuharmonicznego rozpraszania ${}^{2\omega}F(I)$ i ${}^{2\omega}G(I)$ są dodatkowo funkcjami natężenia światła padającego I . Czynniki te możemy rozwinąć w szereg potęgowy względem natężenia światła padającego. Przyjmując całkowitą symetrię permutacyjną tensorów, otrzymujemy w wystarczającym przybliżeniu:

$${}^{2\omega}F(I) = {}^{2\omega}F^{(0)} + {}^{2\omega}F^{(1)}I + {}^{2\omega}F^{(2)}I^2 + \dots \quad (14)$$

oraz

$${}^{2\omega}G(I) = {}^{2\omega}G^{(0)} + {}^{2\omega}G^{(1)}I + {}^{2\omega}G^{(2)}I^2 + \dots, \quad (15)$$

gdzie w zerowym przybliżeniu mamy dla normalnego rozpraszania dwuharmonicznego [5, 7, 12]:

$${}^{2\omega}F^{(0)} = \frac{\pi N}{210c} (4b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} - b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega}) \quad (16)$$

oraz

$${}^{2\omega}G^{(0)} = \frac{\pi N}{105c} (b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} + 5b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega}). \quad (17)$$

Czynniki molekularne dwuharmonicznego rozpraszania światła wynoszą w pierwszym i w drugim przybliżeniu odpowiednio:

$${}^{2\omega}F^{(1)} = \frac{2\pi^2 N}{945c^2} (8b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\delta\delta}^{2\omega} - 3b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} d_{\alpha\gamma\gamma\delta\delta}^{2\omega}), \quad (18)$$

$${}^{2\omega}G^{(1)} = \frac{4\pi^2 N}{315c^2} (2b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\delta\delta}^{2\omega} + 3b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} d_{\alpha\gamma\gamma\delta\delta}^{2\omega}), \quad (19)$$

oraz

$${}^{2\omega}F^{(2)} = \frac{2\pi^3 N}{31185c^3} (24d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega} + 32d_{\alpha\beta\gamma\delta\delta}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\epsilon\epsilon}^{2\omega} - 21d_{\alpha\beta\beta\gamma\gamma}^{2\omega} d_{\alpha\delta\delta\epsilon\epsilon}^{2\omega}), \quad (20)$$

$${}^{2\omega}G^{(2)} = \frac{16\pi^3 N}{31185c^3} (2d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega} + 21d_{\alpha\beta\gamma\delta\delta}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\epsilon\epsilon}^{2\omega} + 12d_{\alpha\beta\beta\gamma\gamma}^{2\omega} d_{\alpha\delta\delta\epsilon\epsilon}^{2\omega}), \quad (21)$$

Powyższe wzory nie są kompletne, gdyż nie uwzględniają jeszcze jednego efektu wyższego rzędu, a mianowicie optycznej reorientacji molekularnej, która zachodzi prawie dla wszystkich typów molekuł. Zajmiemy się tym problemem w rozdziale następnym.

WPLYW OPTYCZNEJ REORIENTACJI MOLEKULARNEJ NA ROZPRASZANIE DWUHARMONICZNE

Stosowane w molekularnej spektroskopii nieliniowego rozpraszania światła zogniskowane wiązki laserów mocy gigantycznej mogą wywierać wpływ na stan termodynamiczny ośrodka. Silne pole elektryczne takich wiązek zmienia rozkład orientacji drobin anizotropowych optycznie, wymuszając pewne ich uporządkowanie zwane optyczną reorientacją molekularną. Efekt ten był przewidziany jeszcze przed skonstruowaniem pierwszych laserów [3], a jego wpływ na wiele zjawisk, takich jak optyczny efekt Kerra [3, 15], indukowana aktywność optyczna [16], rejlejowskie zwykłe [1, 2, 10] i wymuszone [17] rozpraszanie światła, samoogniskowanie [18, 19] był badany teoretycznie i doświadczalnie.

Podczas przechodzenia przez ośrodek światła o dużym natężeniu stwierdzono także występowanie efektów cieplnych – nagrzewania [20]; jednak tego zjawiska uwzględniać nie będziemy. Obecnie chcemy przedyskutować wpływ optycznej reorientacji molekularnej na dwuharmoniczne rozpraszanie światła. Zakładamy, że zarówno czas trwania impulsu świetlnego, jak i okres drgań pola optycznego (1) są znacznie dłuższe od czasu relaksacji drobin. W ośrodku ustala się wówczas nowy stan równowagi termodynamicznej, w którym

przy zaniedbaniu oddziaływań międzycząsteczkowych, orientację Ω cząsteczki będziemy opisywali boltzmannowską funkcją rozkładu molekuł w obecności światła o natężeniu I :

$$f(\Omega, I) = \frac{\exp[-\beta U(\Omega, I)]}{\int \exp[-\beta U(\Omega, I)] d\Omega}, \quad (22)$$

gdzie $\beta = 1/kT$ a $U(\Omega, I)$ jest energią cząsteczki w polu elektrycznym fali świetlnej o natężeniu I , uśrednioną po okresie drgań tego pola, którą możemy wyrazić:

$$U(\Omega, I) = U_0(\Omega) + U_I(0) + U_I(\Omega), \quad (23)$$

gdzie $U_0(\Omega)$ jest energią potencjalną cząsteczki w nieobecności światła o dużym natężeniu;

$$U_I(0) = -\frac{2\pi}{3c} a_{\alpha\alpha}^{\omega} I - \frac{\pi^2 I}{5c^2} c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\omega} I^2 \quad (24)$$

jest częścią energii cząsteczki w polu optycznym niezależną od orientacji oraz

$$U_I(\Omega) = -\frac{2\pi}{c} D_{ij}^{\omega} I_{ij} - \frac{\pi^2}{c^2} D_{ijkl}^{\omega} I_{ij} I_{kl} \quad (25)$$

jest tą właśnie częścią energii drobiny, która zależy zarówno od jej orientacji Ω , jak i od natężenia światła I . We wzorze (25) wprowadziliśmy dewiatory tensora polaryzowalności liniowej i nieliniowej trzeciego rzędu zdefiniowane następująco:

$$D_{ij}^{\omega} = a_{ij}^{\omega} - \frac{1}{3} a_{\alpha\alpha}^{\omega} \delta_{ij} \quad (26a)$$

oraz

$$D_{ijkl}^{\omega} = c_{ijkl}^{\omega} - \frac{1}{15} c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\omega} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}). \quad (26b)$$

W gazach molekularnych energia (25) odpowiedzialna za efekt reorientacji jest co najwyżej porównywalna z energią termiczną kT , a zatem możemy stosować statystyczny rachunek zaburzeń i rozwinąć funkcję rozkładu (22) w szereg względem potęg natężenia światła ograniczając się do trzech pierwszych wyrazów:

$$f(\Omega, I) = f_0(\Omega) + f_1(\Omega, I) + f_2(\Omega, I) + \dots, \quad (27)$$

gdzie

$$f_1(\Omega, I) = \frac{2\pi}{c} \beta f_0(\Omega) D_{ij}^{\omega} I_{ij} \quad (28)$$

oraz

$$f_2(\Omega, I) = \frac{\pi^2}{c^2} \beta f_0(\Omega) \{ 2\beta (D_{ij}^{\omega} D_{kl}^{\omega} - \frac{2}{15} D_{\alpha\beta}^{\omega} D_{\alpha\beta}^{\omega} \delta_{ij} \delta_{kl}) + D_{ijkl}^{\omega} \} I_{ij} I_{kl}. \quad (29)$$

Funkcja rozkładu $f_0(\Omega)$ niezależna od natężenia światła opisuje izotropowy rozkład orientacji molekuł w gazie w nieobecności silnej wiązki laserowej.

Przeprowadzając uśrednienie we wzorze (11) z funkcją rozkładu (27) i korzystając ze wzorów na średnie izotropowe uzyskujemy:

$${}^{2\omega}F(I) = {}^{2\omega}F_{(0)}^{(0)} + ({}^{2\omega}F_{(1)}^{(0)} + {}^{2\omega}F_{(0)}^{(1)}) I + ({}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)} + {}^{2\omega}F_{(1)}^{(1)} + {}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)}) I^2 \quad (30)$$

oraz

$${}^{2\omega}G(I) = {}^{2\omega}G_{(0)}^{(0)} + ({}^{2\omega}G_{(1)}^{(0)} + {}^{2\omega}G_{(0)}^{(1)})I + ({}^{2\omega}G_{(2)}^{(0)} + {}^{2\omega}G_{(1)}^{(1)} + {}^{2\omega}G_{(0)}^{(2)})I^2,$$

gdzie górny wskaźnik określa rząd rozwinięcia ze względu na polaryzowalność nieliniową rzędu czwartego $d_{\alpha\beta\gamma\delta}$, jak we wzorze (14), natomiast wskaźnik dolny określa rząd rozwinięcia ze względu na reorientację molekularną. Suma wskaźników górnego i dolnego daje rząd rozwinięcia ${}^{2\omega}F(I)$ i ${}^{2\omega}G(I)$ względem potęgi I . Wyrażenia ${}^{2\omega}F_{(0)}^{(0)}$, ${}^{2\omega}F_{(0)}^{(1)}$ i ${}^{2\omega}F_{(0)}^{(2)}$ pokrywają się ze wzorami (16), (18), (20), natomiast wyrażenia ${}^{2\omega}G_{(0)}^{(0)}$, ${}^{2\omega}G_{(0)}^{(1)}$ i ${}^{2\omega}G_{(0)}^{(2)}$ ze wzorami (17), (19), (21). Na pozostałe wyrażenia występujące we wzorach (30) i (31) otrzymujemy:

– w pierwszym przybliżeniu ze względu na reorientację:

$${}^{2\omega}F_{(1)}^{(0)} = \frac{\pi^2 N}{105c^2} \beta (2b_{\alpha\beta}^{2\omega} b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega} - b_{\alpha\alpha\gamma}^{2\omega} b_{\beta\beta\delta}^{2\omega}) D_{\gamma\delta}^{\omega} \quad (32)$$

oraz

$${}^{2\omega}G_{(1)}^{(0)} = \frac{\pi^2 N}{105c^2} \beta (2b_{\alpha\beta}^{2\omega} b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega} + 3b_{\alpha\alpha\gamma}^{2\omega} b_{\beta\beta\delta}^{2\omega} + 4b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega}) D_{\gamma\delta}^{\omega}, \quad (33)$$

– w pierwszym przybliżeniu ze względu na nieliniowość i reorientację:

$${}^{2\omega}F_{(1)}^{(1)} = \frac{4\pi^3 N}{10395c^3} \beta (28b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\gamma\epsilon}^{2\omega} - 4b_{\alpha\delta\epsilon}^{2\omega} d_{\alpha\beta\beta\gamma\gamma}^{2\omega} - 8b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} d_{\alpha\gamma\gamma\delta\epsilon}^{2\omega} + 24b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega} - 15b_{\alpha\alpha\delta}^{2\omega} d_{\beta\beta\gamma\gamma\epsilon}^{2\omega}) D_{\delta\epsilon}^{\omega} \quad (34)$$

oraz

$${}^{2\omega}G_{(1)}^{(1)} = \frac{4\pi^3 N}{10395c^3} \beta (92b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\gamma\epsilon}^{2\omega} + 34b_{\alpha\delta\epsilon}^{2\omega} d_{\alpha\beta\beta\gamma\gamma}^{2\omega} + 68b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} d_{\alpha\gamma\gamma\delta\epsilon}^{2\omega} + 16b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega} + 45b_{\alpha\alpha\delta}^{2\omega} d_{\beta\beta\gamma\gamma\epsilon}^{2\omega}) D_{\delta\epsilon}^{\omega}. \quad (35)$$

Czynniki molekularne ${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)}$ i ${}^{2\omega}G_{(2)}^{(0)}$ pochodzące z drugiego przybliżenia ze względu na reorientację rozkładamy na dwie części. Pierwsze są związane z reorientacją anizotropowego tensora polaryzowalności liniowej w polu optycznym i wyrażają się następująco:

$${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)'} = \frac{4\pi^3 N}{51975c^3} \beta^2 [(20b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega} + 130b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega} - 45b_{\alpha\alpha\gamma}^{2\omega} b_{\beta\beta\delta}^{2\omega}) D_{\gamma\epsilon}^{\omega} D_{\delta\epsilon}^{\omega} + (20b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\epsilon}^{2\omega} + 10b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\delta\epsilon}^{2\omega} - 90b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} b_{\gamma\delta\epsilon}^{2\omega}) D_{\beta\gamma}^{\omega} D_{\delta\epsilon}^{\omega} - (46b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} - 19b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega}) D_{\delta\epsilon}^{\omega} D_{\delta\epsilon}^{\omega}] \quad (36)$$

i

$${}^{2\omega}G_{(2)}^{(0)'} = \frac{4\pi^3 N}{51975c^3} \beta^2 [(160b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\epsilon}^{2\omega} + 80b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\delta\epsilon}^{2\omega} + 270b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} b_{\gamma\delta\epsilon}^{2\omega}) D_{\beta\gamma}^{\omega} D_{\delta\epsilon}^{\omega} + (160b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega} + 50b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega} + 135b_{\alpha\alpha\gamma}^{2\omega} b_{\beta\beta\delta}^{2\omega}) D_{\gamma\epsilon}^{\omega} D_{\delta\epsilon}^{\omega} - (38b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} + 145b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega}) D_{\delta\epsilon}^{\omega} D_{\delta\epsilon}^{\omega}]. \quad (37)$$

Natomiast części drugie pochodzą z optycznej reorientacji tensora nieliniowej polaryzowalności $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ i są postaci:

$${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)''} = \frac{\pi^3 N}{3465c^3} \beta [(26b_{\sigma\beta\gamma}^{2\omega} b_{\sigma\beta\delta}^{2\omega} + 4b_{\sigma\beta\beta}^{2\omega} b_{\sigma\gamma\delta}^{2\omega} - 9b_{\sigma\sigma\gamma}^{2\omega} b_{\beta\beta\delta}^{2\omega}) D_{\gamma\delta\epsilon\epsilon}^{\omega} + 4(b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\delta\epsilon}^{2\omega} - 3b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} b_{\gamma\delta\epsilon}^{2\omega}) D_{\beta\gamma\delta\epsilon}^{\omega}] \quad (38)$$

oraz

$${}^{2\omega}G_{(2)}^{(0)''} = \frac{\pi^3 N}{3465c^3} \beta [(10b_{\sigma\beta\gamma}^{2\omega} b_{\sigma\beta\delta}^{2\omega} + 32b_{\sigma\beta\beta}^{2\omega} b_{\sigma\gamma\delta}^{2\omega} + 27b_{\sigma\sigma\gamma}^{2\omega} b_{\beta\beta\delta}^{2\omega}) D_{\gamma\delta\epsilon\epsilon}^{\omega} + 4(8b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\delta\epsilon}^{2\omega} + 9b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} b_{\gamma\delta\epsilon}^{2\omega}) D_{\beta\gamma\delta\epsilon}^{\omega}]. \quad (39)$$

Wyrazy ${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)''}$ i ${}^{2\omega}G_{(2)}^{(0)''}$ mimo, że pochodzą z drugiego rzędu rozwinięcia ze względu na reorientację, są proporcjonalne do pierwszej potęgi β , a zatem zależą słabiej od temperatury niż wyrazy ${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)'}$ i ${}^{2\omega}G_{(2)}^{(0)'}$. Poza tym czynniki (38) i (39) są odpowiedzialne za reorientację optyczną molekuł o wysokiej symetrii (np. T_d), co pokażemy w części następnej,

ZASTOSOWANIE

Orzymane przez nas wzory mają charakter ogólny, gdyż są słuszne dla molekuł o dowolnej symetrii. Dla większej pogłębności przedyskutujemy je jednak dla dwu konkretnych symetrii: T_d i $C_{\infty v}$.

(I). Symetria T_d jest interesująca z tego względu, że na skutek izotropowego charakteru tensora $a_{\alpha\beta}^{T_d}$ reorientacja optyczna może być wywołana dopiero anizotropią tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{T_d}$, poza tym wszystkie potrzebne nam tensory mają dla symetrii tetraedrycznej bardzo prostą postać (Dodatek A), co prowadzi do nieskomplikowanych wyrażen na czynniki molekularne, i tak:

$${}^{2\omega}F_{(0)}^{(0)} = 2 {}^{2\omega}G_{(0)}^{(0)} = \frac{2\pi N}{35c} (b_{123}^{2\omega})^2, \quad (40)$$

$${}^{2\omega}F_{(0)}^{(1)} = \frac{2}{3} {}^{2\omega}G_{(0)}^{(1)} = \frac{32\pi^2 N}{105c^2} b_{123}^{2\omega} d_{12333}^{2\omega}, \quad (41)$$

$${}^{2\omega}F_{(0)}^{(2)} = \frac{6}{19} {}^{2\omega}G_{(0)}^{(2)} = \frac{64\pi^3 N}{315c^3} (d_{12333}^{2\omega})^2, \quad (42)$$

oraz

$${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)''} = \frac{1}{8} {}^{2\omega}G_{(2)}^{(0)''} = -\frac{16\pi^3 N}{5775c^3} \beta (b_{123}^{2\omega})^2 \kappa_c. \quad (43)$$

Na podstawie danych doświadczalnych [6, 7] można założyć, że wartości polaryzowalności typowych molekuł np. CCl_4 pozostają w przybliżonym stosunku względem siebie $a_{33}^{\omega} : b_{123}^{2\omega} : c^{\omega} \approx 10^6 \text{ cm}^{-3/2} \cdot \text{erg}^{1/2}$. Na tej podstawie można zatem szacować rząd wielkości składowej $d_{12333}^{2\omega}$ o 12 rzędów mniejszy od składowej $b_{123}^{2\omega}$, tj. na $10^{-42} \text{ cm}^{15/2} \cdot \text{erg}^{-3/2}$.

W zogniskowanej wiązce światła laserów krystalicznych można stosunkowo łatwo osiągnąć gęstość strumienia energii około 10^{19} erg · cm⁻² · s⁻¹, pole elektryczne w tym przypadku wynosi około 10^5 erg^{1/2} · cm^{-3/2} [9], w takich warunkach ${}^{2\omega}F_{(0)}^{(1)}$ jest rzędu 10^{-2} · ${}^{2\omega}F_{(0)}^{(0)}$, a ${}^{2\omega}F_{(0)}^{(2)}$ I^2 jest rzędu 10^{-5} · ${}^{2\omega}F_{(0)}^{(0)}$, w temperaturze pokojowej także ${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)}$ $I^2 \simeq 10^{-5}$ · ${}^{2\omega}F_{(0)}^{(0)}$. Użycie jednak tak dużych mocy grozi przebiciem optycznym i zniszczeniem badanej substancji. Zatem dla małych molekuł, nawet w tak granicznych sytuacjach, tensor $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega}$ wnosi w zasadzie niedostrzegalny wkład do natężenia światła rozpraszanego dwuharmonicznie – rzędu 1%. Jednak wartość tensora $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$ została oszacowana bardzo niedokładnie i można oczekiwać istnienia takich układów, dla których stosunek $d_{12333}^{2\omega}/b_{123}^{2\omega}$ jest korzystniejszy, a już przy jego wartości równej 10^{-10} cm³ · erg⁻¹ polaryzowalność rzędu czwartego wnieście do rozpraszania dwuharmonicznego w bardzo silnych polach optycznych wkład porównywalny z zasadniczymi czynnikami ${}^{2\omega}F_{(0)}^{(0)}$ i ${}^{2\omega}G_{(0)}^{(0)}$. Optyczna reorientacja tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega}$ wnosi zupełnie znikomy wkład do zmiany natężenia światła rozpraszanego dwuharmonicznie.

(II). Symetrię $C_{\infty v}$ zajmiemy się przede wszystkim dlatego, że dla molekuł osiowych reorientacja optyczna występuje już w pierwszym przybliżeniu i ma prosty charakter ze względu na dwie tylko niezależne składowe tensorów $a_{\alpha\beta}^{C_{\infty v}}$ i $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{C_{\infty v}}$, także tensory $b_{\alpha\beta\gamma}^{C_{\infty v}}$ i $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{C_{\infty v}}$ mają dla tego przypadku stosunkowo prostą postać omówioną w Dodatku B.

Korzystając ze wzorów (B.2), (B.3), (B.5) i (B.6) otrzymujemy cztery znane już wyrażenia (w [9] i [21] podane są odpowiedniki ${}^{2\omega}F$ i ${}^{2\omega}F + {}^{2\omega}G$):

$${}^{2\omega}F_{(0)}^{(0)} = \frac{\pi N}{6c} \left(b^2 + \frac{8}{7} \kappa_b^2 \right), \quad (44)$$

$${}^{2\omega}G_{(0)}^{(0)} = \frac{4\pi N}{3c} \left(b^2 + \frac{2}{7} \kappa_b^2 \right), \quad (45)$$

$${}^{2\omega}F_{(1)}^{(0)} = \frac{2\pi^2 N}{45c^2} \left(-b^2 + \frac{24}{7} b\kappa_b + \frac{8}{7} \kappa_b^2 \right) \beta\kappa_a, \quad (46)$$

$${}^{2\omega}G_{(1)}^{(0)} = \frac{38\pi^2 N}{45c^2} \left(b^2 + \frac{12}{19} b\kappa_b + \frac{8}{133} \kappa_b^2 \right) \beta\kappa_a, \quad (47)$$

oraz następujące nowe:

– w pierwszym przybliżeniu

$${}^{2\omega}F_{(0)}^{(1)} = \frac{2\pi^2 N}{3c^2} \left(bd + \frac{16}{7} \kappa_b \kappa_d \right), \quad (48)$$

$${}^{2\omega}G_{(0)}^{(1)} = \frac{28\pi^2 N}{3c^2} \left(bd + \frac{12}{49} \kappa_b \kappa_d \right), \quad (49)$$

– w drugim przybliżeniu

$${}^{2\omega}F_{(1)}^{(1)} = \frac{8\pi^3 N}{45c^3} \left(-bd + \frac{24}{7} b\kappa_d + \frac{12}{7} \kappa_b d + \frac{16}{7} \kappa_b \kappa_d + \frac{160}{77} \kappa_b \gamma_d \right) \beta\kappa_a, \quad (50)$$

$${}^{2\omega}G_{(1)}^{(1)} = \frac{248\pi^3 N}{45c^3} \left(bd + \frac{156}{217} b\kappa_d + \frac{78}{217} \kappa_b d + \frac{16}{93} \kappa_b \kappa_d + \frac{320}{7161} \kappa_b \gamma_d \right) \beta\kappa_a, \quad (51)$$

$${}^{2\omega}F_{(0)}^{(2)} = \frac{2\pi^3 N}{3c^3} \left(d^2 + \frac{32}{7} \kappa_d^2 + \frac{64}{55} \gamma_d^2 \right), \quad (52)$$

$${}^{2\omega}G_{(0)}^{(2)} = \frac{16\pi^3 N}{c^3} \left(d^2 + \frac{38}{63} \kappa_d^2 + \frac{16}{495} \gamma_d^2 \right), \quad (53)$$

oraz

$${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)'} = \frac{8\pi^3 N}{945c^3} \left(-b^2 + \frac{16}{11} \kappa_b^2 \right) (\beta \kappa_a)^2, \quad (54)$$

$${}^{2\omega}G_{(2)}^{(0)'} = \frac{152\pi^3 N}{945c^3} \left(b^2 + \frac{36}{19} b \kappa_b + \frac{40}{2091} \kappa_b^2 \right) (\beta \kappa_a)^2, \quad (55)$$

$${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)''} = \frac{\pi^3 N}{45c^3} \left(-b^2 + \frac{24}{7} b \kappa_b + \frac{8}{7} \kappa_b^2 \right) \beta \kappa_c, \quad (56)$$

$${}^{2\omega}G_{(2)}^{(0)''} = \frac{19\pi^3 N}{45c^3} \left(b^2 + \frac{12}{19} b \kappa_b + \frac{8}{133} \kappa_b^2 \right) \beta \kappa_c. \quad (57)$$

Jak widzimy we wzorach (46) - (51), (55) - (57) występują iloczyny parametrów tensora nieliniowej polaryzowalności trzeciej rangi b i κ_b oraz rangi piątej d , κ_d , γ_d , zatem wyrażenia te będą zależały nie tylko od bezwzględnej wartości tych parametrów, lecz także i od ich znaków. Poza tym wyrażenia (46), (47), (50) i (51) zależą dodatkowo od znaku i wartości anizotropii polaryzowalności liniowej κ_a , a wzory (56) i (57) od znaku i wielkości anizotropii polaryzowalności nieliniowej trzeciego rzędu κ_c . A więc badanie przyczynków wnoszonych do natężenia światła rozpraszanego przez nieliniową polaryzowalność rzędu czwartego $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$ i reorientację optyczną mogą być pomocne w określaniu znaku parametrów nieliniowych polaryzowalności.

W punkcie (I) dyskutowaliśmy rzędy wielkości tensorów $a_{\alpha\beta}^{\omega}$, $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}$, $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega}$ i $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega}$ dla symetrii T_d ; przyjmijmy obecnie, że w przypadku symetrii osiowej rzędy wielkości tych tensorów są takie same. Otrzymujemy wówczas, że stosunek ${}^{2\omega}F_{(1)}^{(0)'} / I^{2\omega} F_{(0)}^{(0)} \approx 10^{-1} \beta \kappa_a E^2$, zaś stosunki ${}^{2\omega}F_{(1)}^{(0)'} / I^{2\omega} F_{(0)}^{(1)}$ i ${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)''} / I^{2\omega} F_{(0)}^{(2)}$ są odpowiednio rzędu $(b/d)\beta \kappa_a$ i $(b^2/d^2)\beta \kappa_c$. Na mocy przyjętych szacowań wartości składowych tensorów polaryzowalności otrzymujemy, wartość $\beta \kappa_a$ w temperaturze pokojowej rzędu $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{erg}^{-1}$, natomiast $b/d \cong \kappa_a / \kappa_c \cong 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{erg}^{-1}$. Zatem pierwszy stosunek daje w polu elektrycznym o natężeniu $10^5 \text{ erg}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ wartość 10^{-1} , co świadczy o istotnym wpływie optycznej reorientacji molekuł osiowosymetrycznych na natężenie światła rozpraszanego dwuharmonicznie. Dwa pozostałe stosunki dają wartość 10^2 , z czego wynika, że optyczna reorientacja tensora $a_{\alpha\beta}$ dominuje w pierwszym przybliżeniu nad polaryzowalnością nieliniową $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$, zaś w drugim przybliżeniu przeważa efekt reorientacji tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Lecz stosunki ${}^{2\omega}F_{(1)}^{(0)'} / I^{2\omega} F_{(0)}^{(0)}$ i ${}^{2\omega}F_{(2)}^{(0)''} / I^{2\omega} F_{(0)}^{(0)}$ dają wartości 10^{-2} i 10^{-4} , co ostatecznie warunkuje przewagę dodatkowej nieliniowości $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega}$ nad reorientacją tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega}$ w efekcie sumarycznym, podobnie jak dla symetrii T_d .

Dla przyjmowanej w powyższych szacowaniach wartości natężenia pola elektrycznego energia (25) odpowiedzialna za efekt reorientacji wynosi około 10^{-14} ergów, a więc jest tego samego rzędu co energia termiczna drobin, stanowi to granicę, do jakiej możemy stosować statystyczny rachunek zaburzeń. Powyżej tego progu następuje nasycenie optycznej reorientacji molekularnej, której wpływ na dwuharmoniczne rozpraszanie był już przez

autorów dyskutowany [21], jednak bez uwzględnienia wpływu polaryzowalności wyższych rzędów $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega}$ i $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{2\omega}$.

Z przeprowadzonych tu rozważań wynika, że w bardzo silnych polach optycznych zogniskowanych wiązek laserowych proces nieliniowego rozpraszania światła ma bardzo złożony charakter na skutek nakładania się wielu efektów wyższych rzędów. Wydzielenia ich wkładów można dokonać, jak sądzimy, poprzez badania zależności temperaturowej natężenia światła rozpraszanego i procesów relaksacyjnych w polach impulsowych o różnym czasie trwania, gdyż procesy różnych rzędów powinny charakteryzować się różnymi czasami relaksacji [22, 23]. Rozważane w pracy procesy mogą być łatwo obserwowane w rozтворach makromolekularnych, w których ostatnio odkryto optyczną reorientację makromolekuł [24].

Dodatek A

SYMETRIA T_d

Dla symetrii tetraedrycznej pełnosymetryczne tensory biegunowe $a_{\alpha\beta}$, $b_{\alpha\beta\gamma}$, a także $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$ [25] posiadają tylko jedną składową niezależną spośród odpowiednio 3, 6 i 60 składowych niezerowych i dają się zapisać w postaci:

$$a_{\alpha\beta} = a_{333} \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{A.1})$$

$$b_{\alpha\beta\gamma} = b_{123} P_{\alpha\beta\gamma}, \quad (\text{A.2})$$

$$d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} = \frac{1}{3} d_{12333} \sum_{(10)} \delta_{\alpha\beta} P_{\gamma\delta\epsilon}, \quad (\text{A.3})$$

gdzie

$$P_{\alpha\beta\gamma} = i_{\alpha} j_{\beta} k_{\gamma} + i_{\alpha} j_{\gamma} k_{\beta} + i_{\beta} j_{\alpha} k_{\gamma} + i_{\beta} j_{\gamma} k_{\alpha} + i_{\gamma} j_{\alpha} k_{\beta} + i_{\gamma} j_{\beta} k_{\alpha}. \quad (\text{A.4})$$

Sumowanie we wzorze (A.3) przebiega po dziesięciu różnych możliwych kombinacjach wskaźników $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ w wyrażeniu $\delta_{\alpha\beta} P_{\gamma\delta\epsilon}$. Natomiast tensor $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ posiada 21 składowych niezerowych, w tym dwie niezależne i można go przedstawić w postaci:

$$c_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{3}{5} c (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}^{\beta\gamma} \delta_{\beta\gamma}) + D_{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (\text{A.5})$$

gdzie

$$D_{\alpha\beta\gamma\delta} = \kappa_c [i_{\alpha} i_{\beta} i_{\gamma} i_{\delta} + j_{\alpha} j_{\beta} j_{\gamma} j_{\delta} + k_{\alpha} k_{\beta} k_{\gamma} k_{\delta} - \frac{1}{5} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma}^{\beta\delta} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma})] \quad (\text{A.6})$$

oraz

$$c = c_{11111} + 2c_{11133}, \quad \kappa_c = c_{11111} - 3c_{11133}.$$

We wzorach (A.4) i (A.6) $i_{\alpha}, j_{\beta}, k_{\gamma}$ są składowymi wektorów jednostkowych i, j, k tworzących układ współrzędnych związanych z molekułą.

Dodatek B

SYMETRIA $C_{\infty v}$

W przypadku symetrii osiowej tensory $a_{\alpha\beta}$ i $b_{\alpha\beta\gamma}$ posiadają dwie składowe niezależne spośród odpowiednio 3 i 7, zaś tensor $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$ posiada 3 składowe niezależne oraz 61 niezerowych [21]. Tensor $a_{\alpha\beta}$ daje się zapisać:

$$a_{\alpha\beta} = \frac{1}{3} a \delta_{\alpha\beta} + D_{\alpha\beta}, \quad (\text{B.1})$$

gdzie

$$D_{\alpha\beta} = \kappa_a (k_a^3 k_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) \quad (\text{B.2})$$

jest dewiatorem tensora $a_{\alpha\beta}$ oraz

$$a = 2a_{11} + a_{33}, \quad \kappa_a = a_{33} - a_{11}.$$

Tensor $b_{\alpha\beta\gamma}$ można przedstawić następująco:

$$b_{\alpha\beta\gamma} = (b - \kappa_b) (\delta_{\alpha\beta} k_\gamma + \delta_{\alpha\gamma} k_\beta + \delta_{\beta\gamma} k_\alpha) + 5\kappa_b k_\alpha k_\beta k_\gamma^3, \quad (\text{B.3})$$

gdzie

$$b = \frac{1}{3}(b_{333} + 2b_{113}), \quad \kappa_b = \frac{1}{3}(b_{333} - 3b_{113}).$$

Tensor $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ posiada 21 składowych niezerowych, w tym 3 niezależne. Korzystając jednak z przybliżonej relacji:

$$c_{2233} = \frac{1}{6}(c_{1111} + c_{3333})$$

otrzymujemy

$$c_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{3}c (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) + D_{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (\text{B.4})$$

gdzie

$$D_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{6} \kappa_c \sum_{(6)} \{ (k_\alpha k_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) \delta_{\gamma\delta} \} \quad (\text{B.5})$$

oraz

$$c = c_{3333} + 2c_{1111}, \quad \kappa_c = c_{3333} - c_{1111}.$$

Sumowanie we wzorze (B.5) przebiega po 6 różnych permutacjach wskaźników $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ w wyrażeniu $k_\alpha k_\beta \delta_{\gamma\delta}$. Tensor $d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$ daje się natomiast sprowadzić do postaci;

$$d_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} = d \sum_{(15)} k_\alpha \delta_{\beta\gamma} \delta_{\delta\epsilon} + \kappa_d (5 \sum_{(10)} \delta_{\alpha\beta} k_\gamma k_\delta k_\epsilon - 2 \sum_{(15)} k_\alpha \delta_{\beta\gamma} \delta_{\delta\epsilon}) + \gamma_d (63 k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta k_\epsilon - 7 \sum_{(10)} \delta_{\alpha\beta} k_\gamma k_\delta k_\epsilon + \sum_{(15)} k_\alpha \delta_{\beta\gamma} \delta_{\delta\epsilon}), \quad (\text{B.6})$$

gdzie

$$d = \frac{1}{35}(d_{33333} + 4d_{11333} + 8d_{11113}), \quad \kappa_d = \frac{1}{45}(d_{33333} - d_{11333} - 12d_{11113}),$$

$$\gamma_d = \frac{11}{63}(d_{33333} - 10d_{11333} + 15d_{11113}).$$

Sumowania we wzorze (B.6) przebiegają po 10 możliwych różnych permutacjach wskaźników w wyrażeniu $\delta_{\alpha\beta} k_\gamma k_\delta k_\epsilon$ i po 15 różnych możliwych kombinacjach w wyrażeniu $k_\alpha \delta_{\beta\gamma} \delta_{\delta\epsilon}$.

Instytut Fizyki
Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Poznań

LITERATURA

1. Kielich S., Bull. Soc. Amis. Lettres, Poznań, **16B**, 69 (1960/61).
2. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **23**, 321 (1963); **25**, 85 (1964).
3. Buckingham A. D., Proc. Phys. Soc., **69B**, 344 (1956).
4. Piekara A., Kielich S., J. Chem. Phys., **29**, 1297 (1958); Kielich S., Piekara A., Acta Phys. Polonica, **18**, 439 (1959).
5. Kielich S., Physica, **30**, 1717 (1964); Acta Phys. Polonica, **26**, 135 (1964).
6. Terhune R. W., Maker P. D., Savage C. M., Phys. Rev. Letters, **14**, 681 (1965); Maker P. D., Phys. Rev., **A1**, 923 (1970).
7. Kielich S., Lalanne J. R., Martin F. B., Phys. Rev. Letters, **26**, 1295 (1971); J. Raman Spectroscopy, **1**, 119 (1973).
8. Cyvin S. J., Rauch J. E., Decius J. C., J. Chem. Phys., **43**, 4083 (1965); Long D. A., Essays

in *Structural Chemistry*, London, Macmillan, 1971, Chapter 2.

9. Kielich S., *J. Physique*, **28**, 519 (1967); *Podstawy optyki nieliniowej*, Część I, 1972, Część II, 1973, Wydawnictwo UAM, Poznań.
10. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **A37**, 719 (1970); *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 228 (1970).
11. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **29**, 875 (1966).
12. Kielich S., *Chem. Phys. Letters*, **1**, 441 (1967); Kielich S., Kozierowski M., *Optics Communications*, **4**, 395 (1972); *Acta Phys. Polonica*, **A45**, 231 (1974).
13. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **20**, 433 (1961).
14. Kozierowski M., *Bull. Soc. Amis. Sci. Letters*, Poznań, **B22**, 5 (1970/71).
15. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **31**, 689 (1967).
16. Kielich S., *Opto-Electronics*, **1**, 75 (1969); Atkins P. W., Wooley R. G., *J. Chem. Soc.*, 515 (1969); Vlasov D. V., Zaitsev V. P., *JETP Letters*, **14**, 112 (1971).
17. Bloembergen N., Lallemand P., *Phys. Rev. Letters*, **16**, 81 (1966), Cho C. W., Foltz N. D., Rank D. H., Wiggins T. A., *Phys. Rev. Letters*, **18**, 107 (1967), Herman R. M., *Phys. Rev.*, **164**, 200 (1967).
18. Piekara A., *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-2**, 249 (1966); *Jap. J. Appl. Phys.*, **10**, 266 (1971); Piekara A. H., Moore J. S., Feld M. S., *Phys. Rev.*, **A9**, 1403 (1974).
19. Brewer R. G., Lee C. H., *Phys. Rev. Letters*, **21**, 267 (1968), Gustafson T. K., Kelley P. L., Chiao R. Y., Brewer R. G., *Appl. Phys. Letters*, **12**, 165 (1968); Gustafson T. K., Townes C. H., *Phys. Rev.*, **A6**, 1659 (1972).
20. Błaszczak Z., Dobek A., *Acta Phys. Polonica*, **A41**, 187 (1972); Chastov A. A., Lebedyev O. L., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **58**, 848 (1970).
21. Wołejko L. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **A47**, 367 (1975).
22. Maker P. D., *Phys. Rev.* **A1**, 923 (1970); Alexiewicz W., Bancewicz T., Kielich S., Ożgo Z., *J. Raman Spectroscopy*, **2**, 529 (1974).
23. Kasproicz-Kielich B., Kielich S., Lalanne J. R., *Molecular Motions in Liquids*, red. Lascombe J., Reidel, Dordrecht, 1974, str. 563.
24. Jennings B. R., Coles H. J., *Nature*, **252**, 33 (1974).
25. Zawodny R., – w druku.

S. KIELICH, L. WOLEJKO

DIFFUSION NONLINÉAIRE DE LA LUMIÈRE INDUITE DANS LES GAZ MOLÉCULAIRES PAR UN FAISCEAU DE LASER FOCUSSÉ

Résumé

Les faisceaux focussés de laser géant appliqués en spectroscopie de diffusion lumineuse non-linéaire comportent des champs électriques très intenses induisant des polarisations non-linéaires dans les molécules et modifiant l'état thermodynamique du milieu.

Les auteurs étudient l'influence sur la diffusion du deuxième harmonique lumineux, de la polarisation supplémentaire liée au tenseur d de rang 5, ainsi que les variations de son intensité dues à la réorientation des molécules résultant de l'anisotropie de leurs tenseurs de polarisabilité a de rang 2 et c de rang 4.

Les résultats sont obtenus en appliquant le calcul de perturbations classique et statistique sans corrélations. Déjà la première approximation fait apparaître un effet de non-linéarité dû au tenseur d et à la réorientation due au tenseur a . La deuxième approximation met en jeu tous les trois processus, y compris la réorientation due à l'anisotropie du tenseur c . Les contributions de ces trois processus dépendent, en outre des carrés des éléments des tenseurs-polarisabilité, des premières puissances de ceux-ci et, par conséquent, de leurs signes.

Les formules obtenues, valables pour toutes les symétries moléculaires, sont discutées en détail pour les classes T_d et $C_{\infty v}$. Pour les molécules tétraédriques, on trouve un faible effet du tenseur \mathbf{d} à des champs de l'ordre de 10^5 u.é.s. tandis que la réorientation moléculaire qui, dans ce cas, est due à l'anisotropie du tenseur \mathbf{c} (puisque \mathbf{a} est isotrope) restera inapercevable en diffusion bi-harmonique. Dans le cas des molécules à symétrie axiale (donc pour de nombreuses macromolécules rigides), les variations en diffusion bi-harmonique dans des champs de cet ordre dépendront essentiellement de la réorientation optique liée à l'anisotropie de la polarisabilité linéaire. L'influence du tenseur \mathbf{d} sera de deux ordres de grandeur plus faible et celle de la réorientation optique liée au tenseur \mathbf{c} encore plus petite. Les évaluations sont faites à partir des données sur la polarisabilité des molécules typiques; toutefois, pour des macromolécules, ces effets seront beaucoup plus forts et il suffira d'un champ considérablement moins intense pour les observer, ce que confirment des communications récentes. Pour des rapports appropriés entre les éléments des tenseurs \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , et \mathbf{d} , tous ces effets peuvent être du même ordre de grandeur dans les champs très intenses. Une telle cumulation des effets rendrait l'interprétation des résultats expérimentaux très difficile, surtout lorsqu'il y aurait saturation de réorientation (alignement total des molécules selon une orientation unique).

Institut de Physique
de l'Université A. Mickiewicz
Poznań