

STANISŁAW KIELICH
Instytut Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
60-780 Poznań

ROZPRASZANIE HIPERRAMANOWSKIE JAKO NOWA METODA BADANIA STRUKTURY MOLEKUŁ ORAZ RUCHÓW MOLEKULARNYCH

1. WSTĘP

W ostatnich latach nastąpił dalszy postęp w badaniach naturalnych momentów elektrycznych molekuł oraz momentów wyższych rzędów indukowanych w nich przez pola elektryczne molekularne lub pola zewnętrzne. Obok stosowanych metod liniowych integralnych lub spektralnych, takich jak widma absorpcyjne mikrofalowe i podczerwone /1,2/, współczynniki wirialne równania stanu gazów /3/, refrakcji optycznej i polaryzacji elektrycznej /4,5/ oraz depolaryzacji światła rozproszonego /6,7/, rozwinęły się różne metody nielinowe związane z działaniem na molekuły pól elektrycznych statycznych /8/ oraz pól elektrycznych światła laserowego /7,9-11/.

W istocie rzeczy liniowe metody dostarczają informacji o strukturalnych parametrach molekularnych w sposób pośredni w wyniku pomiaru zmian określonych wielkości fenomenologicznych wywołanych wzajemnymi oddziaływaniami molekularnymi. Dotyczy to w szczególności metod zderzeniowo-indukowanej absorpcji w dalekiej podczerwieni, czyli liniowej międzymolekularnej spektroskopii /2,12/, która dostarczyła już wiele cennych danych o wartościach multipoli elektrycznych prostych molekuł /13-18/. Dane te można porównać z wartościami uzyskanymi metodami współczynników wirialnych /3-5, 19-22/. Również badania depolaryzacji światła rozproszonego w gazach i cieczach są pośrednią metodą określania trwałych oraz indukowanych multipoli elektrycznych molekuł /23-26/.

W przeciwieństwie do wymienionych wyżej metod liniowych rozwijane obecnie nowe metody nielinowe dostarczają informacji o multipolach i polaryzowalnościach molekularnych nie tylko w sposób pośredni, ale przede wszystkim w bezpośredni sposób, ponieważ zewnętrzne pola elektryczne lub magnetyczne są wystarczająco silne, aby działać wprost na indywidualne molekuły

w fazie rozrzedzonej. Spośród wielu metod nieliniowych /7/, ograniczymy się w naszym wykładzie do omówienia tylko nieliniowych rozproszeń światła typu Rayleigha i Ramana /7,27,28/.

2. ELASTYCZNE ROZPROSZENIA ŚWIATŁA PRZEZ MOLEKUŁY SWOBODNE

Rozpatrzmy układ N swobodnych molekuł (molekuły statystycznie niezależne), na który pada wiązka światła z wektorem elektrycznym o natężeniu

$$\vec{E}(t) = \vec{E}(0) \cos \omega t \quad (2.1)$$

oscylującym w czasie z częstością drgań kołowych ω .

Natężenie światła rozproszonego przez powyższy układ jakie zostaje przepuszczone w punkcie obserwacji przez analizator o polaryzacji \vec{n} określa wzór /7/

$$I_n = A N \left\langle \left| \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{m}(t) \cdot \vec{n} \right|^2 \right\rangle, \quad (2.2)$$

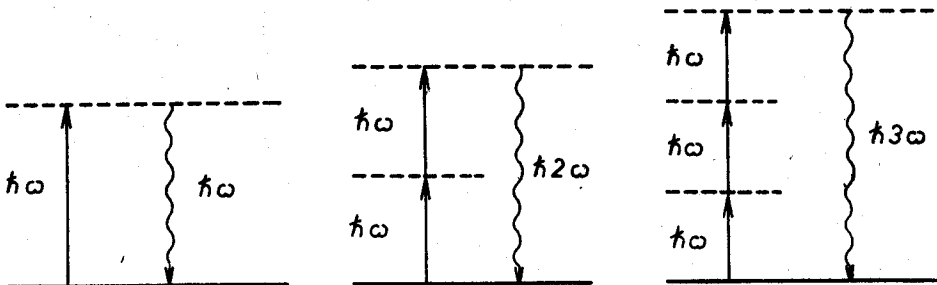
gdzie $\vec{m}(t)$ jest dipolowym momentem elektrycznym indukowanym w danej molekułe przez pole elektryczne (2.1), natomiast A jest pewną stałą. Symbol $\langle \rangle$ oznacza odpowiednie średniowanie statystyczne, na przykład po orientacjach molekuł.

2.1. Liniowe rozpraszanie światła

W przypadku zwykłego (liniowego) rozpraszania światła na daną molekułę pada jeden foton o częstości ω który, jeśli nie zachodzi pochłanianie, ulega rozpraszaniu z tą samą częstością, zgodnie z teorią Rayleigha (rys. 1a). W takim rozpraszaniu, wywołanym zwykle światłem o słabym natężeniu, w atomie lub molekułe indukowany jest elektryczny moment dipolowy

$$\vec{m}^{(1)}(t) = \hat{\alpha}(\omega) \cdot \vec{E}(t), \quad (2.3)$$

który jest liniową funkcją natężenia pola elektrycznego, (2.1).



Rys.1. Energetyczne diagramy rozproszeń elastycznych: (a) dwufotonowe rozproszenie Rayleigha, (b) trójfotonowe rozproszenie Rayleigha, (c) czterofotonowe rozproszenie Rayleigha

W wektorowym równaniu (2.3) symbol $\hat{\alpha}(\omega)$ jest tensorem drugiej rangi określającym liniową polaryzowalność elektryczną molekuly dla danej częstotliwości drgań światła ω . Tensor liniowej polaryzowalności posiada składowe różne od zera dla każdej symetrii molekularnej, wobec czego zgodnie z relacjami (2.1 - 2.3), liniowe czyli dwufotonowe rozpraszanie światła z częstotliwością ω zachodzi we wszelkiej materii niezależnie od symetrii centrów rozpraszających oraz stanu termodynamicznego materii.

W szczególności dla molekuly posiadającej symetrię względem osi głównej 3, składowa tensora liniowej polaryzowalności wzdłuż osi z układu laboratoryjnego związanego z polem (2.1) ma postać

$$a_{zz} = a_0 P_0(\cos \theta) + a_2 P_2(\cos \theta), \quad (2.4)$$

gdzie $a_0 = (a_{33} + 2a_{11})/3$ jest średnią polaryzowalnością, $a_2 = 2(a_{33} - a_{11})/3$ anizotropią polaryzowalności, θ - kątem między osią 3 symetrii molekuly a osią z, oraz P_k - wielomianem Legendre'a k-tego rzędu.

Na podstawie wyrażen (2.1 - 2.4) widzimy znaną prawdę, że natężenie światła rozproszonego przez indywidualne molekuly składa się z części izotropowej zawierającej skalarną wartość polaryzowalności a_0 oraz części anizotropowej związanej z a_2 i opisującej depolaryzację światła rozproszonego.

2.2. Nieliniowe rozproszenia światła

Jeśli w badaniach rozpraszania użyjemy światła dużej intensywności (wiązka lasera impulsowego) wtedy zwiększa się prawdopodobieństwo, że na określonej molekule mogą padać równocześnie dwa fotony, dzięki czemu pojawi się trzeci foton o częstotliwości podwojonej 2ω (rys.1b). Zgodnie z kwantowo-mechaniczną teorią /29/ taki trójfotonowy proces spontanicznego rozpraszania światła może mieć miejsce wtedy, kiedy indywidualna molekula nie posiada środka symetrii w stanie podstawowym. Na bazie tych przewidywań teoretycznych Terhune, Maker i Savage /30/ stosując gigantyczny laser rubinowy wykonali piękne doświadczenie, w którym po raz pierwszy obserwowali nowe rozproszenie nieliniowe z podwojoną częstotliwością drgań w takich cieczach, jak CCl_4 , H_2O i CHCl_3 , zbudowanych z molekul nie posiadających środka symetrii.

W polu elektrycznym o dostatecznie dużym natężeniu indukowany w molekule moment dipolowy jest na ogół nieliniową funkcją (2.1). W ten sposób oprócz momentu pierwszego rzędu (2.3), indukowane są w molekule wyższe momenty dipolowe:

$$\vec{m}(t) = \vec{m}^{(1)}(t) + \vec{m}^{(2)}(t) + \vec{m}^{(3)}(t) + \dots = \sum_{k=1}^{\infty} \vec{m}^{(k)}(t). \quad (2.5)$$

Występujący w tym rozwinięciu dipolowy moment drugiego rzędu jest kwadratową funkcją pola

$$\vec{m}^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \hat{b} : \vec{E}(t) \vec{E}(t), \quad (2.6)$$

gdzie tensor trzeciej rangi \hat{b} określa nieliniową polaryzowalność dipolową drugiego rzędu zwaną też hiperpolaryzowalnością (pierwszego rzędu /7-9/). W stanie podstawowym tensor \hat{b} posiada różne od zera składowe tylko dla molekuł bez centrum inwersji. Dla molekuł o symetrii tetraedrycznej (CH_4 , CCl_4) tensor \hat{b} posiada 6 różnych od zera składowych b_{123} zaś pozostałe 21 składowych zanika. W szczególności dla molekuł osiowosymetrycznych bez środka symetrii możemy napisać dla składowej z /7-9/:

$$b_{zzz} = b_1 P_1(\cos \theta) + b_3 P_3(\cos \theta), \quad (2.7)$$

gdzie oznaczyliśmy składniki nieprzywiedlne.

$$b_1 = \frac{3}{5} (b_{333} + 2b_{113}), \quad b_3 = \frac{2}{5} (b_{333} - 3b_{113}).$$

Dla pola w postaci rzeczywistej (2.1) możemy moment drugiego rzędu (2.6) napisać w postaci

$$\vec{m}^{(2)}(t) = \frac{1}{\pi} \left\{ \hat{b}(0) + \hat{b}(2\omega) \cos 2\omega t \right\} : \vec{E}(0) \vec{E}(0). \quad (2.8)$$

Na podstawie wyrażenia (2.2) widzimy, że tylko druga część momentu (2.8) powoduje rozproszenie o podwojonej częstotliwości drgań 2ω . Ten nowy typ rozpraszania światła został zaproponowany w pracy /29/ do bezpośredniego określenia wartości liczbowych składowych tensora hiperpolaryzowalności $\hat{b}(2\omega)$, co udało się po raz pierwszy Makerowi /31/ dla molekuły metanu. Podobne informacje o składowych tensora $\hat{b}(2\omega)$ można uzyskać z badań generacji drugiej harmonicznej światła laserowego przez ośrodek izotropowy spolaryzowany przez statyczne pole elektryczne /7,32/.

Ze wzrostem natężenia pola elektrycznego fali świetlnej rośnie prawdopodobieństwo procesu wielofotonowego, to znaczy na daną molekułę pada k -fotonów, w wyniku czego pojawi się foton rozproszony z częstotliwością drgań, /33/:

$$\omega_B = k\omega. \quad (2.9)$$

A więc w procesie rozpraszania z potrójną częstotliwością 3ω , czyli procesie czterofotonowym, trzy fotony padające kreuja czwarty foton rozproszony o częstotliwości 3ω /29/ (rys.1c). W tym przypadku należy w rozwinięciu (2.5) uwzględnić kolejny indukowany moment dipolowy trzeciego rzędu

$$\vec{m}^{(3)}(t) = \frac{1}{6} \hat{c} : \vec{E}(t) \vec{E}(t) \vec{E}(t), \quad (2.10)$$

gdzie czwartej rangi tensor \hat{c} określa molekularną nieliniową polaryzowalność trzeciego rzędu (lub hiperpolaryzowalność drugiego rzędu), którego składowe są różne od zera dla wszelkiej symetrii grup punktowych. Dla molekuł osiowosymetrycznych ma on dla składowej z postać /7/

$$c_{zzzz} = c_0 P_0(\cos \theta) + c_2 P_2(\cos \theta) + c_4 P_4(\cos \theta), \quad (2.11)$$

gdzie

$$c_0 = \frac{1}{15} (3 c_{3333} + 12 c_{1133} + 8 c_{1111}) \quad (2.11a)$$

oznacza średnią nieliniową polaryzowalność, natomiast

$$c_2 = \frac{4}{27} (3 c_{3333} + 3 c_{1133} - 4 c_{1111}),$$

$$c_4 = \frac{8}{35} (c_{3333} - 6 c_{1133} + c_{1111}) \quad (2.11b)$$

anizotropie nieliniowej polaryzowalności molekularnej.

Dla pola monochromatycznego (2.1) moment dipolowy trzeciego rzędu (2.10) rozdziela się na dwie części oscylujące

$$\vec{m}^{(3)}(t) = \frac{1}{24} \{ 3 \hat{c}(\omega) \cos \omega t + \hat{c}(3\omega) \cos 3\omega t \}; \vec{E}(0) \vec{E}(0) \vec{E}(0), \quad (2.12)$$

z których pierwsza określa nieliniową zmianę rozpraszania Rayleigha przy częstości podstawowej ω , natomiast druga część rozpraszanie nieliniowe z potrójną częstością 3ω .

Już z powyższych elementarnych rozważań widzimy, że obserwacje wielofotonowych rozprożeń spontanicznych stanowią metodę bezpośredniego określania wartości nieliniowych polaryzowalności określających subtelną strukturę elektronową molekuł /7-11/. Szczególnie wartościowe są badania rozprożeń trójfotonowych które, jak pokazują równania (2.6 - 2.8), są bardzo czułe na rodzaj symetrii molekuł w stanie podstawowym. Oczywiście ten ostatni wniosek jest słuszny tylko wtedy, gdy rozpatrujemy tylko przejścia elektryczne dipolowe (2.6). W ogólności istotną rolę mogą odgrywać przejścia kwantowe wyższych rzędów, jak elektryczne kwadrupolowe, magnetyczne dipolowe itd. /33/. W przybliżeniu elektryczno-kwadrupolowym dozwolone jest rozpraszanie trójfotonowe przez atomy oraz molekuły centrosymetryczne /7/. Mechanizm ten określa dodatkowy moment dipolowy drugiego rzędu

$$\vec{m}^{(2)}(t) = \frac{1}{3} \hat{q} : \vec{E}(t) \vec{\nabla} \vec{E}(t)$$

indukowany w molekułe przez gradient pola elektrycznego $\vec{\nabla} \vec{E}(t)$.

Tensor czwartej rangi \hat{q} określa nieliniową polaryzowalność dipolowo-kwadrupolową, która istnieje nawet dla symetrii sferycznej /7/.

Dla światła widzialnego intensywność trójfotonowego rozpraszania dipolowo-kwadrupolowego jest znikoma wporównaniu z rozpraszaniem dipolowym i może odgrywać pewną rolę dla światła ultrafioletowego lub promieni X.

3. STRUKTURA WIDMOWA ROZPROSZEŃ WIELOFOTONOWYCH

Spektralne natężenie światła rozproszonego przez układ N swobodnych molekuł określa czasowa funkcja korelacji

$$I_n(t) = A N \left\langle \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\vec{m}(t_0) \cdot \vec{n}]^* \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{m}(t + t_0) \cdot \vec{n} \right\rangle. \quad (3.1)$$

Wspaniałe możliwości techniki laserowej umożliwiają łatwe i wszechstronne badanie struktury widmowej nie tylko dwufotonowych rozprożeń /34/, ale również rozprożeń więcejfotonowych. Maker /35/ pierwszy podjął badania teoretyczne i doświadczalne poszerzenia widm quasi-elastycznego roz-

praszania trójfotonowego. Podobnie jak w spektroskopii zwykłego rozpraszania światła przez układy molekularne /36/, również poszerzenie widmowe rozprożeń wielofotonowych wywołane jest głównie rotacyjnymi ruchami molekularnymi /7,28,35/. W tym przybliżeniu biorąc pod uwagę relacje (2.4, 2.7 i 2.11) oraz definicję (3.1) widzimy, że rotacyjne poszerzenie linii widmowych rozprożeń wielofotonowych określać będą następujące czasowe funkcje korelacji /7,36/

$$C_J(t) = \langle P_J(\cos \theta_0)^* P_J(\cos \theta_t) \rangle_{\Omega}, \quad (3.2)$$

gdzie kąty θ_0 i θ_t określają orientacje molekuly osiowosymetrycznej w chwilach $t=0$ oraz t .

Przyjmując dla prostoty model swobodnej dyfuzji rotacyjnej możemy napisać funkcję rozkładu w postaci /7/

$$G_R(\Omega_0, \Omega_t, t) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_J (2J+1) P_J(\cos \theta_0) P_J(\cos \theta_t)^* \exp(-t/\tau_J), \quad (3.3)$$

z którą należy wykonać naznaczone w (3.2) średniowanie statystyczne po orientacjach molekuly Ω .

Dla molekuly typu bąka sferycznego czas relaksacji rotacyjnej J -tego rzędu określa wyrażenie

$$\tau_J = \frac{1}{J(J+1)D_R}, \quad (3.4)$$

gdzie D_R jest współczynnikiem dyfuzji rotacyjnej.

W przypadku modelu (3.3) funkcje korelacji (3.2) przyjmują postać

$$C_J(t) = \frac{1}{2J+1} \exp(-t/\tau_J). \quad (3.5)$$

Korzystając z twierdzenia Wienera-Chinczina znajdujemy gęstość spektralną funkcji korelacji (3.5):

$$S_J(\Delta\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{2J+1} \frac{\tau_J}{1 + (\Delta\omega\tau_J)^2}. \quad (3.6)$$

A więc kształt widma określają funkcje Lorentza, przy czym szerokość półłukowa linii wynosi

$$(\Delta\omega)_{1/2} = \tau_J^{-1}. \quad (3.7)$$

Na podstawie (3.5 - 3.7) oraz (2.4) widzimy, że anizotropowa część rozpraszania dwufotonowego związana jest z czasem relaksacji τ_2 , który można określić z badań spektralnych depolaryzacji światła rozproszonego /7/. Natomiast na podstawie (2.7) i (3.1) widzimy, że rozpraszanie trójfotonowe składa się z dwóch części zawierających czasy relaksacji τ_1 i τ_3 , z których τ_1 jest znanym czasem relaksacji Debye'a określonym z badań dyspersji dipolowej. W ten sposób Maker /35/ określił jako pierwszy nowy czas relaksacji rotacyjnej τ_3 dla kilku molekuly nie posiadających środka symetrii.

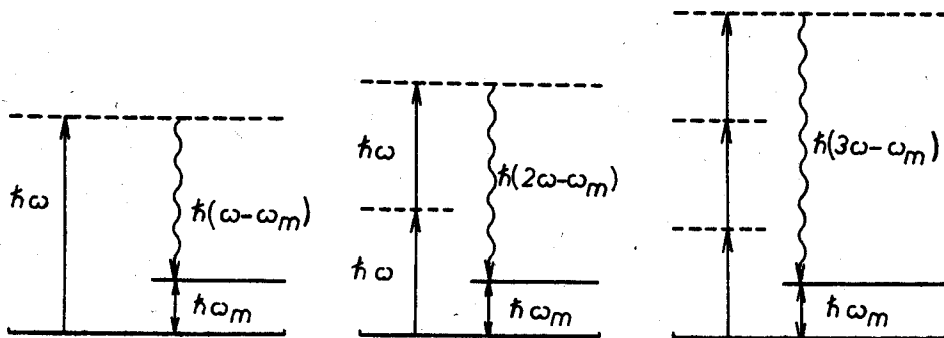
Podobnie wyrażenia (2.11) i (3.1) oraz (3.5 - 3.7) pokazują, że badania poszerzenia linii widmowych czterofotonowego rozpraszania pozwalają wyznaczyć czasy relaksacji rotacyjnej τ_2 i τ_4 /37/.

Przedstawione wyżej rozważania spektralne, stosowane do molekuł osiowosymetrycznych, zostały rozszerzone na przypadek molekuł o dowolnej symetrii za pomocą metod tensorów sferycznych /35,37,38/. Wyniki tej ogólnej teorii przedstawi dr W. Alexiewicz w następnym wykładzie.

Nasze rozważania dotyczyły rotacyjnych ruchów molekuł swobodnych. W istocie rzeczy należy pamiętać, że model ten jest zbyt idealny i nie zawsze opisuje realne układy, z którymi mamy do czynienia w badaniach eksperymentalnych. Pełne ujęcie zagadnienia wymaga uwzględnienia wzajemnego oddziaływania molekuł. Oznacza to, że oprócz spektralnego natężenia (3.1) określającego niekoherentne rozpraszanie światła przez molekuły swobodne, należy uwzględnić dodatkowe spektralne natężenie koherentnego rozpraszania światła przez molekuły skorelowane w czasie i przestrzeni. Jest to bardzo trudny problem teoretyczny, który został rozwiązany przez Steele i Pecora /39/ dla rozpraszania dwufotonowego, oraz przez Bancewicza i Kielicha /40/ dla trójfotonowego rozpraszania światła.

4. SPEKTROSKOPIA HIPERRAMANOWSKA

Wiadomo powszechnie, że spektroskopia ramanowska /41,42/ stanowiąca skuteczną metodę badania własności molekuł oraz ich ruchów stochastycznych wyszła już dawno poza obręb fizyki i znalazła szerokie zastosowanie w chemii, biologii, medycynie oraz innych kierunkach międzydyscyplinarnych. Podobnie zapoczątkowana pracami teoretycznymi Kielicha /29/ oraz Cyvina et al /43/ spektroskopia hiperramanowska nabiera w ostatnich latach coraz większego znaczenia /7,27,28/. Doniosłość naukowa spektroskopii hiperramanowskiej polega na tym, że reguły wyboru rozproszeń trój-, cztero- i więcej-fotonowych są odmiennie od znanych reguł wyboru w podczerwieni i zwykłego rozpraszania ramanowskiego (dwufotonowego). Inaczej mówiąc, w nieliniowej spektroskopii ramanowskiej obserwujemy wiele nowych linii, które nie są aktywne w liniowej spektroskopii molekularnej (rys.2).

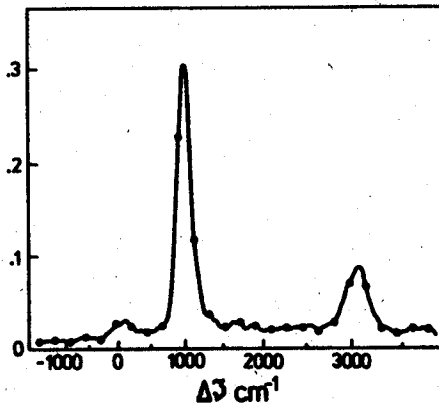


Rys.2. Energetyczne diagramy rozproszeń nieelastycznych stokesowskich: (a) dwufotonowe rozproszenie Ramana, (b) trójfotonowe rozproszenie Ramana, (c) czterofotonowe rozproszenie Ramana

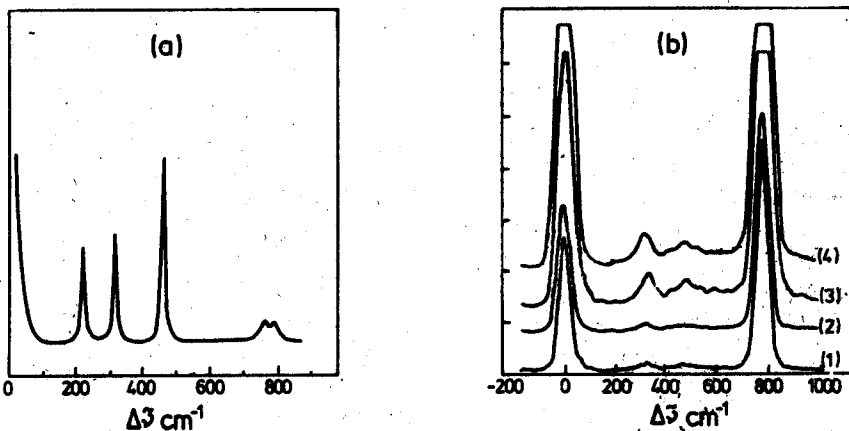
Dla kwantowych przejść wibracyjnych w trójfotonowym rozpraszaniu ramanowskim reguły wyboru dla wszystkich grup punktowych ustalił Cyvin et al. /43/ (patrz również /44/). Dla rozprożeń czterofotonowych wibracyjno-rotacyjnych, reguły wyboru analizowali Ożgo /45/ oraz Christie i Leekwood /46/.

Maker /31/ pierwszy obliczył natężenie linii rotacyjnych położonych dookoła podwojonej częstości 2ω dla molekuł tetraedrycznych. Bancewicz et al. /38/, stosując metody nieprzywiedlnych tensorów sferycznych, sformułowali ogólną teorię widm rotacyjnych trójfotonowego rozpraszania światła w gazach.

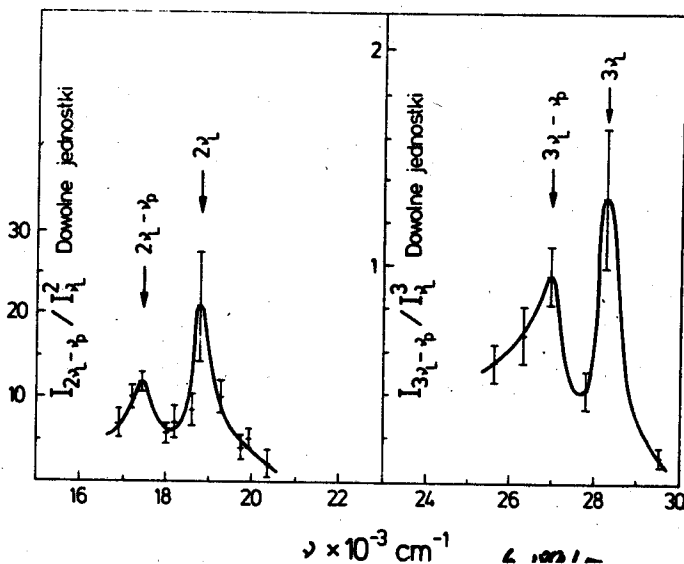
Obserwacje widm wibracyjnego trójfotonowego rozpraszania Ramana wykonano zarówno w gazach /47/, cieczach /48/ oraz kryształach /49/. Przykłady tych widm ilustrują rysunki 3-5.



Rys. 3. Widmo rozpraszania hiperramanowskiego etylenu (C_2H_4) obserwowane przez Verdiecka et al. /47/. Skala pozioma określa przesunięcie linii hiperramana, $\Delta\nu = 2\nu_L - \nu_S$ (ν_L - częstość światła laserowego, zaś ν_S - częstość światła rozproszonego), natomiast skala pionowa określa intensywność zliczeń na liczbę impulsów lasera



Rys. 4. Widma ciekłego czterochlorku obserwowane przez Frencha i Longa /48/: (a) rozpraszanie ramanowskie, (b) rozpraszanie hiperrayleighowskie (dozwolone, ponieważ molekula CCl_4 nie posiada środka symetrii) oraz hiperramanowskie



Rys.5. Obserwacje Yu i Alfano /49/ widm trój- i czterofotonowych rozproszonych ramanowskich w kryształach diamentu

Istotę rozproszonych hiperramanowskich można przedstawić najprościej w ujęciu teorii klasycznej Placzeka /50/, według której polaryzowalność molekule nie jest stała i podlega zmianom w czasie wywołanym drganiami normalnymi jąder molekule. Podobnie jak polaryzowalność liniowa jest funkcją współrzędnych normalnych

$$Q_m(t) = Q_m(0) \cos(\omega_m t + \varphi_m), \quad (4.1)$$

również nieliniowe polaryzowalności są funkcjami współrzędnych normalnych, wobec czego możemy napisać dla małych drgań

$$\hat{b}(Q) = \hat{b}(0) + \sum_m \left(\frac{\partial \hat{b}(Q)}{\partial Q_m} \right)_0 Q_m + \dots, \quad (4.2)$$

gdzie $\hat{b}(0)$ jest tensorem hiperpolaryzowalności w nieobecności drgań jąder, natomiast ω_m częstotnością kołową m -tego drgania normalnego.

Podstawiając (4.2) do równania (2.8) oraz uwzględniając (4.1), mamy na zmianę momentu dipolowego drugiego rzędu

$$\begin{aligned} \Delta \vec{\bar{m}}^{(2)}(t) &= \frac{1}{8} \sum_m \left(\frac{\partial \hat{b}(Q)}{\partial Q_m} \right)_0 : \vec{E}(0) \vec{E}(0) Q_m(0) \\ &\left\{ \cos[(2\omega + \omega_m)t + \varphi_m] + \cos[(2\omega - \omega_m)t - \varphi_m] \right\}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

A więc widzimy, że zmiana momentu dipolowego drugiego rzędu wywołana drganiami normalnymi powoduje nowe promieniowanie o podwojonej częstotliwości 2ω modulowanej częstotliwościami drgań normalnych ω_m . W ten sposób oprócz zwykłego

rozpraszania ramanowskiego z częstościami stokesowskimi $\omega - \omega_m$ oraz antystokesowskimi $\omega + \omega_m$, mamy do czynienia z dodatkowym rozpraszaniem hiperramanowskim z częstościami stokesowskimi $2\omega - \omega_m$ oraz antystokesowskimi $2\omega + \omega_m$ /29/.

Rozwijając podobnie do (4.2) tensor hiperpolaryzowalności drugiego rzędu \hat{c} , otrzymujemy na podstawie (2.12) dalsze rozproszenie ramanowskie czterofotonowe z częstościami stokesowskimi $3\omega - \omega_m$ oraz antystokesowskimi $3\omega + \omega_m$ /29/. Energetyczne diagramy tych rozprożeń przedstawione są na rysunku 2.

Alexiewicz et al. /51/ sformułowali stochastyczną teorię poszerzenia linii hiperramanowskiej, wywołanego rotacyjnymi ruchami molekularnymi.

5. ZAKOŃCZENIE

Z przedstawionego pobieżnego przeglądu widzimy, że spektroskopia niekoherentnych rozprożeń trój- i czterofotonowych dostarcza bezpośrednich informacji o nieliniowych polaryzowalnościach indywidualnych molekuł w stanie podstawowym. Uzyskane w ten sposób dane są niezbędne do pełnej analizy ilościowej obserwacji koherentnych rozprożeń wielofotonowych, z których możemy uzyskać nowe informacje o multipolach elektrycznych molekuł /7,52/. Badając natomiast poszerzenie linii rozprożeń wielofotonowych uzyskujemy informacje nie tylko o nieliniowych elektromagnetycznych własnościach molekuł, ale również o stochastycznych ruchach molekularnych typu translacyjnego, rotacyjnego i redystrybucyjnego /7,52-55/.

LITERATURA

1. G.Birnbaum, Adv.Chem.Phys. 12, 487 (1967).
2. J.Van Kranendonk, Physica 73, 156 (1974).
3. E.A.Mason, T.H.Spurling, The Virial Equation of State (Pergamon Press, New York) 1969.
4. A.D.Buckingham, Physical Chemistry (Ed. D.Henderson, New York) Vol. 4, 349 (1970).
5. H.Sutter, Dielectric and Related Molecular Processes (Ed. M.Davies, Chem.Soc. London) Vol. 1 Chapter 2 (1972).
6. H.F.P.Knaap, P.Lallemand, Ann.Rev.Phys.Chem. 26, 59 (1975).
7. S.Kielich, Molekularna Optyka Nieliniowa, PWN, Warszawa, Poznań 1977 (wydanie rosyjskie Izd.Nauka, 1981).
8. S.Kielich, Dielectric and Related Molecular Processes (Ed. M.Davies, Chem.Soc. London) Vol. 1, Chapter 7 (1972).
9. M.P.Boggard, B.J.Orr, International Review of Science, Physical Chemistry (Ed. A.D.Buckingham, Butterworths, London) Vol. 2, Chapter 5, (1975).
10. R.W.Hellwarth, Progr.Quantum Electronics 5, 1 (1977).

11. B.F.Levine, Dielectric and Related Molecular Processes (Ed. M.Davies, Chem.Soc.London) Vol. 3, Chapter 3 (1977).
12. G.Birnbaum, Intermolecular Spectroscopy and Dynamical Properties of Dense Systems (Ed. J.Van Kranendonk, North Holland, Amsterdam) p. 111 (1980).
13. D.E.Stogryn, A.P.Stogryn, Molecular Physics, 11, 371 (1966).
14. C.G.Gray, J.Phys. B 4, 1661 (1971).
15. A.Rosenberg, G.Birnbaum, J.Chem.Phys. 48, 1396 (1968); 52, 683 (1970).
16. G.Birnbaum, E.R.Cohen, J.Chem.Phys. 62, 3807 (1975).
17. P.Isnard, D.Robert, L.Galatry, Molecular Physics 39, 501 (1980).
18. G.Birnbaum, H.Sutter, Molecular Physics, 42, 21 (1981).
19. S.Kielich, Physica 31, 444 (1965).
20. S.Singh, Y.Singh, Physica 83A, 339 (1976).
21. S.Kielich, Molecular Physics 9, 549 (1965).
22. P.Isnard, D.Robert, L.Galatry, Molecular Physics, 41, 281 (1980).
23. S.Kielich, J.Chem.Phys. 46, 4090 (1967); J.Physique 29, 619 (1968).
24. S.Kielich, J.R.Lalanne, F.B.Martin, J.Physique 33, C 1-191 (1972).
25. S.Woźniak, S.Kielich, J.Physique 36, 1305 (1975); Acta Phys. Polonica A52, 863 (1977).
26. D.P.Shelton, G.C.Tabisz, Molecular Physics 40, 299 (1980).
27. M.J.French, D.A.Long, Molecular Spectroscopy (Ed.R.F.Barrow et al., London) Vol. 4, Chapter 6 (1976).
28. S.Kielich, Kvantovaya Elektronika (Moscow) 4, 2574 (1977).
29. S.Kielich, Acta Phys.Polonica 26, 135 (1964).
30. R.W.Terhune, P.D.Maker, C.M.Savage, Phys.Rev.Lett. 14, 681 (1964).
31. P.D.Maker, Physics of Quantum Electronics (Ed.P.L.Kelley et al., New York) p.60 (1966).
32. S.Kielich, Nonlinear Behaviour of Molecules, Atoms and Ions in Electric, Magnetic or Electromagnetic Fields (Ed. by L.Neel, Elsevier, Amsterdam) p.111 (1979).
33. S.Kielich, Proc.Phys.Soc. 86, 709 (1965).
34. I.L.Fabelinskii, Molecular Scattering of Light (Plenum Press, New York) 1968.
35. P.D.Maker, Phys.Rev. A3, 923 (1970).
36. W.A.Steele, Adv.Chem.Phys. 34, 1 (1976).
37. W.Alexiewicz, Z.Ożgo, S.Kielich, Acta Phys.Polonica A48, 243 (1975).
38. T.Bancewicz, Z.Ożgo, S.Kielich, Acta Phys. Polonica A47, 645 (1975).
39. W.A.Steele, R.Pecora, J.Chem.Phys. 42, 1863 (1965).
40. T.Bancewicz, S.Kielich, Molecular Physics 31, 615 (1976).
41. J.A.Koningstein, Introduction to the Theory of the Raman Effect (Reidel, Dordrecht 1972).
42. D.A.Long, Raman Spectroscopy (McGraw-Hill, New York 1977).
43. S.J.Cyvin, J.E.Rauch, J.C.Decius, J.Chem.Phys. 43, 4083 (1965).
44. D.L.Andrews, T.Thirunamachandran, J.Chem.Phys. 68, 2941 (1978).
45. Z.Ożgo, Acta Phys.Polonica A48, 253 (1975).
46. J.H.Christie, D.J.Lockwood, J.Chem.Phys. 54, 1141 (1971).