

STANISŁAW WOŹNIAK, ROMAN ZAWODNY, STANISŁAW KIELICH

**INDUKOWANE POLEM ELEKTRYCZNYM  
ZDEPOLARYZOWANE RÓŻNICOWE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA  
SPOLARYZOWANEGO KOŁOWO W PRAWO I W LEWO  
PRZEZ NIESKORELOWANE MOLEKUŁY****ELECTRIC-FIELD-INDUCED  
DEPOLARIZED DIFFERENTIAL SCATTERING OF  
RIGHT AND LEFT CIRCULARLY POLARIZED LIGHT  
BY UNCORRELATED MOLECULES**

Electric-field-induced depolarized differential scattering of right and left circularly polarized light is discussed for uncorrelated molecules being in non-degenerate as well as degenerate electronic states. The intensity of differential scattering is described in terms of polarizability tensors, symmetrical (*i*-tensors) and antisymmetrical (*c*-tensors) with respect to time inversion. Depolarized differential scattering disappears for seven non-magnetic point groups and for seven point groups of molecules being in degenerate electronic states. For seventeen magnetic point groups the effect is described by *i*-tensors and for five others by *c*-tensors only; for the remaining magnetic point groups the scattering depends on *i*-tensors as well as *c*-tensors.

**1. WSTĘP**

Aktywność optyczna, ściśle związana ze strukturą molekuł, jest obiektem intensywnych badań prowadzonych przez fizyków i chemików. Molekularne teorie naturalnej aktywności optycznej przedstawione są w /1-4/, a teorie rozszerzone na przypadek częściowo zorientowanych molekuł w /5/. Od 1846 r. /6/ znane jest zjawisko aktywności optycznej indukowanej stałym polem magnetycznym skierowanym wzdłuż propagacji wiązki świetlnej, analizowane później w wielu pracach teoretycznych /7-12/ i badane eksperymentalnie. Obszerny wykaz prac związanych z efektem Faradaya można znaleźć w /10/ i /13/. Różnicowe rozpraszanie światła spolaryzowanego kołowo w prawo i w lewo było analizowane teoretycznie dla molekuł o niezdegenerowanych stanach elektronowych /14-16/ oraz dla molekuł o zdegenerowanych stanach elektronowych /16,17/.

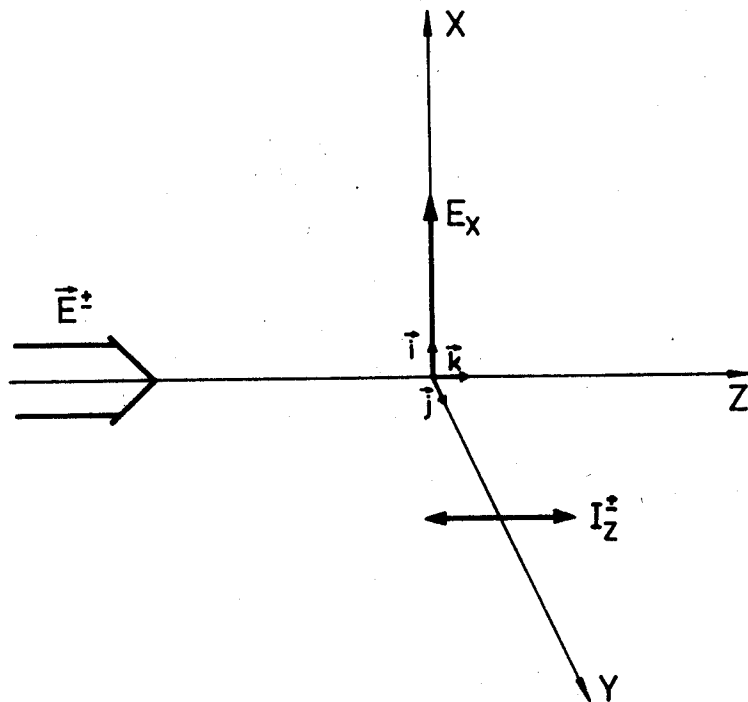
Wprowadzenie stałego pola elektrycznego skierowanego prostopadle do kierunku propagacji światła spolaryzowanego kołowo w prawo i w lewo powoduje, że rozpraszanie różnicowe występuje dla wszystkich atomów i molekuł, podobnie jak efekt Faradaya. Przypadek ten był analizowany przez Buckinghama i Paaba /15/ dla wybranych molekuł o niezdegenerowanych stanach elektronowych: dla molekuł niedipolowych o symetrii sferycznej,  $m\bar{3}m$  i  $\bar{4}3m$  oraz dla molekuł dipolowych, w których molekularna oś 3 jest osią

trzykrotnej lub wyższej symetrii obrotowej. Indukowane polem elektrycznym rozpraszanie różnicowe zostało zmierzone dla molekuł  $\text{CH}_3\text{Cl}$  przez Buckingham i Szwetwella /18/. Stałe pole elektryczne indukuje również różnicowe rotacyjne rozpraszanie ramanowskie /19/.

W niniejszej pracy zbadamy część zdepolaryzowaną indukowanego stałym polem elektrycznym rozpraszania różnicowego zarówno dla molekuł o niezdegenerowanych jak i zdegenerowanych stanach elektronowych dla wszystkich symetrii molekularnych.

## 2. PODSTAWY TEORII

Rozpatrujemy zespół  $N$  nieskorelowanych ze sobą molekuł zajmujących objętość  $V$  i umieszczony w stałym polu elektrycznym  $E_x$  skierowanym wzdłuż osi  $X$  laboratoryjnego układu współrzędnych  $XYZ$  (rys.1). W kierunku osi  $Z$



Rys.1. Rozważana konfiguracja rozpraszania światła  
Fig.1. Analysed configuration of the light scattering

rozchodzi się wiązka światła o częstości  $\omega$  spolaryzowanego kołowo prawo bądź w lewo:

$$\vec{E}^{\pm} = \mp \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 (\vec{i} \mp i\vec{j}) \exp \left\{ -i \omega \left( t - \frac{Z}{c} \right) \right\} \quad (1)$$

Interesuje nas zdepolaryzowane różnicowe rozpraszanie światła określone wzorem:

$$I_{RR} = I_Z^+ - I_Z^- \quad (2)$$

gdzie  $I_Z^+$  i  $I_Z^-$  są natężeniami światła rozproszonego w kierunku osi Y, spolaryzowanego liniowo w kierunku osi Z przy wiązce padającej spolaryzowanej odpowiednio kołowo w prawo (+) i w lewo (-).

Uwzględniając rozpraszanie dipolowe elektryczne, dipolowe magnetyczne i kwadrupolowe elektryczne, mamy /15/:

$$I_{RR} = \frac{\varrho \omega^4 E_0^2}{16 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} \left\langle \text{Im} \left\{ c \hat{\alpha}_{zy} \hat{\alpha}_{zx}^* + \hat{\alpha}_{zy} \hat{G}_{zy}^* + \hat{\alpha}_{zx} \hat{G}_{zx}^* + \hat{\alpha}_{zy} \hat{G}_{zx}^* - \hat{\alpha}_{zx} \hat{G}_{zy}^* \right\} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \omega \text{Re} \left\{ \hat{\alpha}_{zx} \hat{A}_{zzy}^* - \hat{\alpha}_{zy} \hat{A}_{zzx}^* + \hat{\alpha}_{zy} \hat{A}_{xzy}^* - \hat{\alpha}_{zx} \hat{A}_{yzy}^* \right\} \right\rangle_{E_x} \quad (3)$$

gdzie  $\langle \rangle_{E_x}$  oznacza uśrednienie statystyczne w obecności stałego pola elektrycznego  $E_x$ ,  $\varrho = N/V$  jest gęstością ośrodka,  $E_0^2 = |E^+|^2 = |E^-|^2$ , natomiast  $R$  jest odległością od centrum rozpraszania. Występujące w (3) tensory polaryzowalności  $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$ ,  $\hat{G}_{\alpha\beta}$ ,  $\hat{G}_{\alpha\beta}^*$ ,  $\hat{A}_{\alpha\beta\gamma}$  i  $\hat{A}_{\alpha\beta\gamma}^*$  oznaczają odpowiednio polaryzowalność dipolowo-elektryczną związaną z przejściami dipolowo-elektrycznymi, polaryzowalność dipolowo-elektryczną związaną z przejściami dipolowo-magnetycznymi, polaryzowalność dipolowo-magnetyczną związaną z przejściami dipolowo-elektrycznymi, polaryzowalność dipolowo-elektryczną związaną z przejściami kwadrupolowo-elektrycznymi oraz polaryzowalność kwadrupolową związaną z przejściami dipolowo-elektrycznymi.

Jeżeli  $\vec{\mu}$  jest trwałym elektrycznym momentem dipolowym molekuly, klasyczne uśrednienie statystyczne wielkości  $\Phi(E_x)$  ( $\Phi(E_x)$ :  $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$ ,  $\hat{G}_{\alpha\beta}$ ,  $\hat{G}_{\alpha\beta}^*$ ,  $\hat{A}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\hat{A}_{\alpha\beta\gamma}^*$ ) w obecności pola  $E_x$  może być rozwinięte w szereg potęg  $E_x/20$ :

$$\langle \Phi(E_x) \rangle_{E_x} = \langle \Phi \rangle + \left\{ \left\langle \frac{\partial \Phi(E_x)}{\partial E_x} \right\rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{kT} \left[ \langle \Phi \mu_x \rangle - \langle \Phi \rangle \langle \mu_x \rangle \right] \right\}_{E_x} + \dots \quad (4)$$

gdzie nawiasy  $\langle \rangle$  oznaczają uśrednienie statystyczne przy  $E_x = 0$ , natomiast  $k$  - stałą Boltzmanną.

Występujące w (3) polaryzowalności zależne od stałego pola elektrycznego  $E_x$  mogą być przedstawione w postaci:

$$\hat{\alpha}_{\alpha\beta}(\mathbf{E}_x) = \hat{\alpha}_{\alpha\beta} + \hat{\alpha}_{\alpha\beta x} \mathbf{E}_x \quad (5)$$

$$\hat{G}_{\alpha\beta}(\mathbf{E}_x) = \hat{G}_{\alpha\beta} + \hat{G}_{\alpha\beta x} \mathbf{E}_x \quad (6)$$

$$\hat{g}_{\alpha\beta}(\mathbf{E}_x) = \hat{g}_{\alpha\beta} + \hat{g}_{\alpha\beta x} \mathbf{E}_x \quad (7)$$

$$\hat{A}_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{E}_x) = \hat{A}_{\alpha\beta\gamma} + \hat{A}_{\alpha\beta\gamma x} \mathbf{E}_x \quad (8)$$

$$\hat{A}_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{E}_x) = \hat{A}_{\alpha\beta\gamma} + \hat{A}_{\alpha\beta\gamma x} \mathbf{E}_x \quad (9)$$

Kwantowo-mechaniczne postaci tensorów  $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$ ,  $\hat{G}_{\alpha\beta}$ ,  $\hat{g}_{\alpha\beta}$ ,  $\hat{A}_{\alpha\beta\gamma}$  i  $\hat{A}_{\alpha\beta\gamma}$  dane są w /21/, natomiast odpowiednie wyrażenia na tensory  $\hat{\alpha}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\hat{G}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\hat{g}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\hat{A}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  oraz  $\hat{A}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  można otrzymać stosując stacjonarny rachunek zaburzeń /22,23/.

Podstawiając (5-9) do (3) i stosując rozwinięcie (4) otrzymujemy, po wykonaniu uśrednienia statystycznego /20,24/, wyrażenie na rozpraszanie różnicowe dla gązów:

$$\begin{aligned} I_{RR} = \frac{9 \omega^4 E_0^2 \mathbf{E}_x}{480 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} & \left\{ \frac{\omega}{3} \operatorname{Re} \left[ X_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(1)} \left( \hat{\alpha}_{\alpha\beta\gamma} \hat{A}_{\delta\epsilon\eta}^* + \frac{1}{2kT} \hat{\alpha}_{\alpha\beta} \mu_{\gamma} \hat{A}_{\delta\epsilon\eta}^* \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + X_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(2)} \left( \hat{\alpha}_{\alpha\beta} \hat{A}_{\gamma\delta\epsilon\eta}^* + \frac{1}{2kT} \hat{\alpha}_{\alpha\beta} \hat{A}_{\gamma\delta\epsilon}^* \mu_{\eta} \right) \right] \right. \\ & \left. + \operatorname{Im} \left[ Y_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(1)} \left( \hat{\alpha}_{\alpha\beta\gamma} \hat{G}_{\delta\epsilon}^* + \frac{1}{2kT} \hat{\alpha}_{\alpha\beta} \mu_{\gamma} \hat{G}_{\delta\epsilon}^* \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + Y_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(2)} \left( \hat{\alpha}_{\alpha\beta} \hat{G}_{\gamma\delta\epsilon}^* + \frac{1}{2kT} \hat{\alpha}_{\alpha\beta} \hat{G}_{\gamma\delta\epsilon}^* \mu_{\epsilon} \right) \right] \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned} X_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(1)} = & (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\epsilon} \delta_{\delta\eta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} \delta_{\epsilon\eta} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \delta_{\epsilon\eta} \\ & - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\eta} \delta_{\gamma\epsilon} - 2\delta_{\alpha\epsilon} \delta_{\beta\gamma} \delta_{\delta\eta} + 2\delta_{\alpha\epsilon} \delta_{\beta\eta} \delta_{\gamma\delta}) \quad (11) \end{aligned}$$

$$X_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(2)} = -X_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{(1)} \quad (12)$$

$$Y_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(1)} = -(\delta_{\alpha\gamma} \epsilon_{\delta\epsilon\beta} + \delta_{\alpha\delta} \epsilon_{\epsilon\beta\gamma} + 4\delta_{\gamma\delta} \epsilon_{\epsilon\alpha\beta}) \quad (13)$$

$$Y_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(2)} = -(\delta_{\alpha\beta} \epsilon_{\gamma\delta\epsilon} + 2\delta_{\alpha\gamma} \epsilon_{\delta\epsilon\beta} + \delta_{\alpha\delta} \epsilon_{\epsilon\beta\gamma} - 4\delta_{\beta\gamma} \epsilon_{\delta\epsilon\alpha} + 4\delta_{\gamma\delta} \epsilon_{\epsilon\alpha\beta}) \quad (14)$$

przy czym  $\delta_{\alpha\beta}$  oraz  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  są odpowiednio tensorem jednostkowym drugiej rangi (delta Kroneckera) oraz antysymetrycznym tensorem jednostkowym trzeciej rangi (tensorem Levi-Civita).

Występujące w (10) tensory polaryzowalności mogą być zapisane w postaci\*/15/:

$$\hat{\alpha}_{\alpha\beta} = \alpha_{\alpha\beta} + i\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} = \alpha_{\beta\alpha} - i\tilde{\alpha}_{\beta\alpha} \quad (15)$$

$$\hat{\alpha}_{\alpha\beta\gamma} = \alpha_{\alpha\beta\gamma} + i\tilde{\alpha}_{\alpha\beta\gamma} = \alpha_{\beta\alpha\gamma} - i\tilde{\alpha}_{\beta\alpha\gamma} \quad (16)$$

$$\hat{G}_{\alpha\beta} = \tilde{G}_{\alpha\beta} + iG_{\alpha\beta} = \tilde{G}_{\beta\alpha} - iG_{\beta\alpha} \quad (17)$$

$$\hat{G}_{\alpha\beta\gamma} = \tilde{G}_{\alpha\beta\gamma} + iG_{\alpha\beta\gamma} \quad (18)$$

$$\hat{A}_{\alpha\beta\gamma} = A_{\alpha\beta\gamma} + i\tilde{A}_{\alpha\beta\gamma} = A_{\alpha\gamma\beta} + i\tilde{A}_{\alpha\gamma\beta} = A_{\alpha\beta\gamma} - i\tilde{A}_{\alpha\gamma\beta} \quad (19)$$

$$\hat{A}_{\alpha\beta\gamma\delta} = A_{\alpha\beta\gamma\delta} + i\tilde{A}_{\alpha\beta\gamma\delta} = A_{\alpha\gamma\beta\delta} + i\tilde{A}_{\alpha\gamma\beta\delta} \quad (20)$$

Tensory  $\alpha_{\alpha\beta}$ ,  $\alpha_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $G_{\alpha\beta}$ ,  $G_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $A_{\alpha\beta\gamma}$  i  $A_{\alpha\beta\gamma\delta}$  są symetryczne ze względu na inwersję czasu (i-tensory), natomiast tensory  $\tilde{\alpha}_{\alpha\beta}$ ,  $\tilde{\alpha}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$ ,  $\tilde{G}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\tilde{A}_{\alpha\beta\gamma}$  oraz  $\tilde{A}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  są antysymetryczne ze względu na inwersję czasu (c-tensory) i mogą występować tylko dla molekuł o zespolonych funkcjach falowych /25/. W ogólnym przypadku, gdy istnieje pochłanianie, tensory  $\alpha_{\alpha\beta}$ ,  $\tilde{\alpha}_{\alpha\beta}$ ,  $\alpha_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\tilde{\alpha}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $G_{\alpha\beta}$ ,  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$ ,  $G_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\tilde{G}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $A_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\tilde{A}_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $A_{\alpha\beta\gamma\delta}$  i  $\tilde{A}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  są zespolone.

W dalszej części pracy ograniczymy się do częstości dalekich od pasm absorpcji. Wówczas wszystkie i-tensory oraz c-tensory z (15-20) są rzeczywiste. W tym przypadku (10) możemy zapisać w postaci:

$$I_{RR} = \frac{9\omega^4 E_0^2 E_x}{480\pi^2 \varepsilon_0 c^4 R^2} \left\{ \frac{\omega}{3} [A_1 + A_2 + \tilde{A}_1 + \tilde{A}_2 + \frac{1}{kT} (B_1 + \tilde{B}_1)] + A_3 + A_4 + \tilde{A}_3 + \tilde{A}_4 + \frac{1}{kT} (B_2 + \tilde{B}_2) \right\} \quad (21)$$

gdzie stałe molekularne  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  zależne od iloczynów składowych i-tensorów polaryzowalności oraz stałe  $\tilde{A}_1$ ,  $\tilde{A}_2$ ,  $\tilde{A}_3$ ,  $\tilde{A}_4$ ,  $\tilde{B}_1$ ,  $\tilde{B}_2$  - zależne od iloczynów składowych c-tensorów polaryzowalności dane są wyrażeniami:

$$A_1 = \alpha_{\alpha\alpha\beta} (A_{\gamma\gamma\beta} - A_{\beta\gamma\gamma}) + \alpha_{\alpha\beta\beta} (A_{\alpha\gamma\gamma} - 2A_{\gamma\gamma\alpha}) + \alpha_{\alpha\beta\gamma} (2A_{\gamma\beta\alpha} - A_{\alpha\beta\gamma}) \quad (22)$$

\* Tensory  $\alpha_{\alpha\beta}$ ,  $\tilde{\alpha}_{\alpha\beta}$ ,  $G_{\alpha\beta}$ ,  $\tilde{G}_{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha\beta\gamma}$  i  $\tilde{A}_{\alpha\beta\gamma}$  są stabelaryzowane w /16/.

$$A_2 = \alpha_{\alpha\alpha} (\mathcal{A}_{\beta\beta\gamma\gamma} - \mathcal{A}_{\beta\gamma\gamma\beta}) + \alpha_{\alpha\beta} (\mathcal{A}_{\alpha\gamma\gamma\beta} - \mathcal{A}_{\alpha\beta\gamma\gamma}) + 2\alpha_{\alpha\beta} (\mathcal{A}_{\gamma\alpha\beta\gamma} - \mathcal{A}_{\gamma\gamma\alpha\beta}) \quad (23)$$

$$A_3 = (\alpha_{\alpha\delta\delta} \mathcal{G}_{\beta\beta\gamma} + \alpha_{\alpha\delta\beta} \mathcal{G}_{\gamma\delta\gamma}) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \quad (24)$$

$$A_4 = (\alpha_{\alpha\delta} \mathcal{G}_{\beta\delta\gamma} + \alpha_{\delta\gamma} \mathcal{G}_{\alpha\beta\gamma} - 2\alpha_{\alpha\delta} \mathcal{G}_{\delta\beta\gamma}) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \quad (25)$$

$$B_1 = \alpha_{\alpha\alpha} \mu_\beta (\mathcal{A}_{\gamma\delta\beta} - \mathcal{A}_{\beta\gamma\gamma}) + \alpha_{\alpha\beta} \mu_\beta (\mathcal{A}_{\alpha\gamma\gamma} - 2\mathcal{A}_{\gamma\gamma\alpha}) + \alpha_{\alpha\beta} \mu_\gamma (2\mathcal{A}_{\gamma\beta\alpha} - \mathcal{A}_{\alpha\beta\gamma}) \quad (26)$$

$$B_2 = \alpha_{\alpha\delta} (\mu_\delta \mathcal{G}_{\beta\beta\gamma} + \mu_\beta \mathcal{G}_{\delta\gamma\gamma}) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \quad (27)$$

$$\tilde{A}_1 = \tilde{\alpha}_{\alpha\beta\beta} (\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha\gamma\gamma} - 2\tilde{\mathcal{A}}_{\gamma\gamma\alpha}) + \tilde{\alpha}_{\alpha\beta\gamma} (2\tilde{\mathcal{A}}_{\gamma\beta\alpha} - \tilde{\mathcal{A}}_{\alpha\beta\gamma}) \quad (28)$$

$$\tilde{A}_2 = \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} (\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha\gamma\gamma\beta} - \tilde{\mathcal{A}}_{\alpha\beta\gamma\gamma} - 2\tilde{\mathcal{A}}_{\gamma\gamma\alpha\beta}) \quad (29)$$

$$\tilde{A}_3 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\delta\delta} \tilde{\mathcal{G}}_{\beta\beta\gamma} + \tilde{\alpha}_{\alpha\delta\beta} \tilde{\mathcal{G}}_{\gamma\delta\gamma} - 4\tilde{\alpha}_{\alpha\beta\delta} \tilde{\mathcal{G}}_{\delta\gamma\gamma}) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \quad (30)$$

$$\tilde{A}_4 = (6\tilde{\alpha}_{\alpha\delta} \tilde{\mathcal{G}}_{\delta\beta\gamma} + \tilde{\alpha}_{\alpha\delta} \tilde{\mathcal{G}}_{\beta\delta\gamma} - 4\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \tilde{\mathcal{G}}_{\delta\gamma\gamma}) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \quad (31)$$

$$\tilde{B}_1 = \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} [\mu_\beta (\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha\gamma\gamma} - 2\tilde{\mathcal{A}}_{\gamma\gamma\alpha}) - \mu_\gamma (\tilde{\mathcal{A}}_{\alpha\beta\gamma} - 2\tilde{\mathcal{A}}_{\gamma\beta\alpha})] \quad (32)$$

$$\tilde{B}_2 = (\tilde{\alpha}_{\alpha\delta} \mu_\delta \tilde{\mathcal{G}}_{\beta\beta\gamma} + \tilde{\alpha}_{\alpha\delta} \mu_\beta \tilde{\mathcal{G}}_{\delta\gamma\gamma} - 4\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} \mu_\delta \tilde{\mathcal{G}}_{\delta\gamma\gamma}) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \quad (33)$$

Przyjęcie warunku zerowania się śladu momentu kwadrupolowego prowadzi do dodatkowej relacji:  $A_{\alpha\beta\beta} = \tilde{A}_{\alpha\beta\beta} = A_{\alpha\beta\beta\gamma} = \tilde{A}_{\alpha\beta\beta\gamma} = 0$ .

### 3. DISKUSJA STAŁYCH MOLEKULARNYCH ROZPRASZANIA RÓŻNICOWEGO

#### 3.1. MOLEKULY O NIEZDEGENEROWANYCH STANACH ELEKTRONOWYCH

Dla molekuł o niezdegenerowanych stanach elektronowych mogą być wybrane rzeczywiste funkcje falowe, a więc nie istnieją dla nich c-tensory. Tak więc efekt zdepolaryzowanego rozpraszania różnicowego opisany jest tylko stałymi  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $B_1$  i  $B_2$ . Uwzględniając w (22-27) składowe odpowiednich tensorów polaryzowalności umieszczone w tabelach 1, 2, 4, 6 oraz w tabelach 1, 3, 5 z pracy /16/, możemy uzyskać wyrażenie opisujące rozpraszanie różnicowe dla dowolnej symetrii molekularnej. W szczególności otrzymujemy, że zdepolaryzowane rozpraszanie różnicowe nie zachowuje

dzi dla molekuł o symetrii  $432$ ,  $m\bar{3}$ ,  $m\bar{3}m$ ,  $Y$ ,  $Y_h$ ,  $K$  oraz  $K_h$ , natomiast wyrażenie na  $I^{RR}$  ma bardzo prostą postać dla molekuł o symetrii  $\bar{4}3m$  i  $2\bar{3}$ :

$$I^{RR} = \frac{\rho \omega^5 \epsilon_0^2 \bar{x}}{240 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} \alpha_{123} \kappa_{123} \quad (34)$$

Wynik ten jest identyczny z uzyskanym przez Buckingham i Raaba /15/.

Wraz z obniżaniem się symetrii molekuł wyrażenie opisujące omawiane rozpraszanie staje się coraz bardziej złożone, zależy od większej liczby składowych odpowiednich polaryzowalności. I tak np. dla molekuł o symetrii  $4/m$ ,  $6/m$ ,  $\infty/m$ ,  $4/mmm$ ,  $6/mmm$ ,  $\infty/mmm$ ,  $\bar{3}$  i  $\bar{3}m$  mamy:

$$I^{RR} = \frac{\rho \omega^4 \epsilon_0^2 \bar{x}}{240 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} (\alpha_{33} - \alpha_{11}) \times [g_{123} - g_{312} + \frac{\omega}{3} (\kappa_{1122} - \kappa_{1221} + \kappa_{1331} - \kappa_{1133})] \quad (35)$$

dla symetrii  $\bar{6}m2$

$$I^{RR} = \frac{\rho \omega^4 \epsilon_0^2 \bar{x}}{240 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} \times \left\{ \frac{2\omega}{3} \alpha_{111} \kappa_{111} + (\alpha_{33} - \alpha_{11}) [g_{123} - g_{312} + \frac{\omega}{3} (\kappa_{1122} - \kappa_{1221} + \kappa_{1331} - \kappa_{1133})] \right\} \quad (36)$$

a dla molekuł o symetrii  $422$  i  $622$

$$I^{RR} = \frac{\rho \omega^4 \epsilon_0^2 \bar{x}}{240 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} \left\{ (\alpha_{33} - \alpha_{11}) [g_{123} - g_{312} + \frac{\omega}{3} (\kappa_{1122} - \kappa_{1221} + \kappa_{1331} - \kappa_{1133})] + \alpha_{231} g_{11} + \alpha_{312} g_{33} + \frac{5\omega}{6} \alpha_{231} (\kappa_{123} - \kappa_{231}) \right\} \quad (37)$$

Dla molekuł dipolowych posiadających znaczny trwały moment dipolowy przeważający wkład do  $I^{RR}$  pochodzi od stałych  $B_1$  i  $B_2$  opisujących statystyczny mechanizm reorientacji dipoli w stałym polu elektrycznym. Uwzględniając tylko ten zależny jawnie od temperatury mechanizm, dla molekuł o

symetrii 4, 6,  $\infty$ , 4mm, 6mm,  $\infty$ m, 3 i 3m posiadających trwały moment dipolowy  $\mu$ , otrzymujemy wynik uzyskany przez Buckinghama i Raaba /15/:

$$I_{RR} = \frac{\rho \omega^4 \epsilon_0^2 \mu^2}{240 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} \frac{\mu}{kT} (\alpha_{33} - \alpha_{11}) (g_{12} + \frac{\omega}{3} A_{113}) \quad (38)$$

natomiast dla molekuł o symetrii  $mm_2$  mamy

$$I_{RR} = \frac{\rho \omega^4 \epsilon_0^2 \mu^2}{480 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} \frac{\mu}{kT} \left\{ (\alpha_{33} - \alpha_{11}) g_{12} + (\alpha_{22} - \alpha_{33}) g_{21} + \frac{\omega}{3} [ (\alpha_{22} - \alpha_{11}) (A_{311} - A_{322}) + (\alpha_{33} - \alpha_{11}) A_{223} + (\alpha_{33} - \alpha_{22}) A_{113} ] \right\} \quad (39)$$

Dla molekuł dipolowych o niższej symetrii wyrażenie staje się bardziej złożone i na przykład dla symetrii 2 mamy:

$$I_{RR} = \frac{\rho \omega^4 \epsilon_0^2 \mu^2}{480 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} \frac{\mu}{kT} \left\{ (\alpha_{33} - \alpha_{11}) g_{12} + (\alpha_{22} - \alpha_{33}) g_{21} + \alpha_{12} (g_{11} - g_{22}) + \frac{\omega}{3} [ (\alpha_{22} - \alpha_{11}) (A_{311} - A_{322}) + (\alpha_{33} - \alpha_{11}) A_{223} + (\alpha_{33} - \alpha_{22}) A_{113} + \alpha_{12} (2A_{312} + 2A_{321} - A_{123} - A_{213}) ] \right\} \quad (40)$$

### 3.2. MOLEKULY O ZDEGENEROWANYCH STANACH ELEKTRONOWYCH

W przypadku molekuł o zdegenerowanych stanach elektronowych funkcja falowa jest zespolona, a tensory polaryzowalności zawierają zarówno część symetryczną jak i antysymetryczną ze względu na inwersję czasu. Własności fizyczne takich układów opisują magnetyczne grupy punktowe /25/. Przy analizowaniu zdepolaryzowanego różnicowego rozpraszania światła musimy więc uwzględnić zarówno stałe  $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2$  jak i stałe  $\tilde{A}_1, \tilde{A}_2, \tilde{A}_3, \tilde{A}_4, \tilde{B}_1, \tilde{B}_2$ .

Uwzględniając w (21) składowe tensorów polaryzowalności z tabel 1-7 niniejszej pracy oraz z tabel 1-6 z /16/ otrzymujemy, że dla magnetycznych grup punktowych  $m\bar{3}$ ,  $4\bar{3}2$ ,  $m\bar{3}m$ ,  $m\bar{3}m$ ,  $m\bar{3}m$ ,  $\bar{4}3m$ ,  $Y_h$  i  $K_h$

$$I_{RR} = 0$$



Szczególnie interesujące relacje otrzymujemy dla molekuł posiadających symetrie magnetycznych grup punktowych  $\underline{m3}$ ,  $432$ ,  $\underline{m3m}$ ,  $Y$  i  $K$ , dla których zdepolaryzowane rozpraszanie różnicowe określone jest iloczynem składowych dwu c-tensorów:

$$I^{RR} = - \frac{\rho \omega^4 E_0^2 E_x}{16 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} \tilde{g}_{11} \tilde{\alpha}_{123} \quad (41)$$

Wyrażenie (41) pozwala więc z pomiaru rozpraszania różnicowego wyznaczyć iloczyn składowej  $\tilde{g}_{11}$  tensora polaryzowalności magnetyczno-elektrycznej i składowej  $\tilde{\alpha}_{123}$  tensora hiperpolaryzowalności elektryczno-elektrycznej.

Dla molekuł posiadających symetrie magnetycznych grup punktowych  $4/m$ ,  $4/mmm$ ,  $3m$ ,  $\underline{6}$ ,  $\underline{6/m}$ ,  $\underline{6/m}$ ,  $\underline{622}$ ,  $\underline{6mm}$ ,  $\bar{6}m2$ ,  $6/mmm$ ,  $\underline{6/mmm}$ ,  $\underline{6/mmm}$ ,  $\infty/m$ ,  $\infty/mmm$ ,  $mmm$  i  $\bar{4}3m$  efekt rozpraszania różnicowego opisany jest tylko poprzez i-tensory, przy czym dla symetrii  $\bar{4}3m$  natężenie  $I^{RR}$  dane jest wzorem (34), dla symetrii  $4/m$ ,  $4/mmm$ ,  $4/mmm$ ,  $3m$ ,  $\underline{6/m}$ ,  $\underline{6/m}$ ,  $6/mmm$ ,  $\underline{6/mmm}$ ,  $\underline{6/mmm}$ ,  $\infty/m$ ,  $\infty/mmm$  - wzorem (35), dla  $\bar{6}m2$  - wzorem (36), a dla symetrii  $\underline{622}$  wyrażeniem (37). Dla molekuł o symetrii  $\underline{6}$  oraz  $\underline{6mm}$  wyrażenia na  $I^{RR}$  są bardziej złożone.

Z wzorów (26), (27), (32) i (33) wynika, że dla molekuł dipolowych o symetrii magnetycznych grup punktowych  $\underline{4}$ ,  $\underline{6}$ ,  $6mm$ ,  $\underline{6mm}$ ,  $4mm$ ,  $\underline{4mm}$ ,  $\infty m$ ,  $3m$ ,  $mm2$  oraz  $\underline{2mm}$  część  $I^{RR}$  zależna bezpośrednio od temperatury (z czynnikiem  $1/kT$  w (21)) zależy tylko od i-tensorów i dla symetrii  $\underline{4}$ ,  $\underline{6}$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ ,  $\underline{6mm}$ ,  $\underline{4mm}$ ,  $\infty m$ ,  $3m$  dana jest wzorem (38), zaś dla molekuł o symetrii  $mm2$  i  $\underline{2mm}$  wzorem (39). Dla pozostałych magnetycznych grup punktowych efekt zdepolaryzowanego rozpraszania różnicowego opisany jest zarówno tensorami symetrycznymi jak i antysymetrycznymi ze względu na inwersję czasu. I tak na przykład dla molekuł o symetrii  $\underline{4mm}$ ,  $\underline{6mm}$ ,  $\infty m$  i  $3m$  uwzględnienie tylko części temperaturowej (zależnej od momentu dipolowego molekuly) daje rezultat:

$$I^{RR} = \frac{\rho \omega^4 E_0^2 E_x}{240 \pi^2 \epsilon_0 c^4 R^2} \frac{H_x}{kT} \left\{ (\alpha_{33} - \alpha_{11})(\tilde{g}_{12} + \frac{\omega}{3} \tilde{\kappa}_{123}) - \tilde{\alpha}_{12} (\tilde{g}_{11} + 4 \tilde{g}_{33} + \frac{\omega}{3} \tilde{\kappa}_{123}) \right\} \quad (42)$$

Pokazaliśmy więc, że indukowane stałym polem elektrycznym różnicowe rozpraszanie światła spolaryzowanego kołowo w prawo i w lewo jest efektem, w którym, dla ośrodka złożonego z molekuł o zdegenerowanych stanach elektronowych, istotną rolę odgrywają tensory polaryzowalności antysymetryczne ze względu na inwersję czasu. Dla wielu magnetycznych grup punk-

towych dają one, obok wkładu pochodzącego od i-tensorów, dodatkowy przyczynek do natężenia  $I^{RR}$ , a dla 5 grup punktowych są jedyną przyczyną istnienia efektu.

## APPENDIX

Tabela 1\*

Postać i-tensora biegunowego pierwszej rangi  $\mu_\alpha$  dla magnetycznych grup punktowych. Składowe trwałego momentu elektrycznego  $\mu_\alpha$  oznaczono tylko wskaźnikiem  $\alpha$ , który w molekularnym układzie współrzędnych może przyjmować wartości 1, 2, 3

Magnetyczna grupa punktowa molekuli	$\mu_\alpha$
1	1, 2, 3
$m, \underline{m}$	1, 2
2, <u>2</u> , $\underline{mm2}$ , $\underline{mm2}$ , <u>2mm</u> , 4, <u>4</u> , $\underline{4mm}$ , $\underline{4mm}$ , $\underline{4mm}$ , 3, $\underline{3m}$ , $\underline{3m}$ , 6, <u>6</u> , $\underline{6mm}$ , $\underline{6mm}$ , $\infty$ , $\infty m$ , $\infty \underline{m}$	3

Dla pozostałych grup punktowych składowe znikają.

\* Wszystkie tabele i-tensorów mogą być również wykorzystane dla niemagnetycznych grup punktowych (grupy punktowe oznaczone symbolami bez podkreśleń).

T a b e l a 2

Postać i-tensora biegunowego trzeciej rangi  $\alpha_{\alpha\beta\gamma}$  dla magnetycznych grup punktowych. Składowe tensora polaryzowalności  $\alpha_{\alpha\beta\gamma}$  oznaczono tylko wskaźnikami  $\alpha\beta\gamma$  które w molekularnym układzie współrzędnych mogą przyjmować wartości 1, 2, 3

Magnetyczna grupa punktowa molekuly	$\alpha_{\alpha\beta\gamma}$
1	a $\equiv$ 333, 311 = 131, 113, 322 = 232, 223 b $\equiv$ 111, 211 = 121, 112, 133 = 313, 331, 222, 122 = 212, 221, 233 = 323, 332 c $\equiv$ 123 = 213, 312 = 132, 231 = 321
2, $\underline{2}$	a, c
m, $\underline{m}$	b
222, $\underline{222}$	c
mm2, $\underline{mm2}$ , $\underline{2mm}$	a
4, $\underline{4}$ , 6, $\underline{6}$ , $\infty$	d $\equiv$ 333, 113 = 223, 131 = 232 = 311 = 322 e $\equiv$ 132 = 312 = -321 = -231
$\bar{4}$ , $\underline{\bar{4}}$	f $\equiv$ 113 = -223, 311 = 131 = -322 = -232 g $\equiv$ 123 = 213, 132 = 312 = 231 = 321
422, $\underline{422}$ , $\underline{422}$ , 622, $\underline{622}$ , $\underline{622}$	e
4mm, $\underline{4mm}$ , $\underline{4mm}$ , 6mm, $\underline{6mm}$ , $\underline{6mm}$ , $\infty m$ , $\infty m$	d
$\bar{4}2m$ , $\underline{\bar{4}2m}$ , $\underline{\bar{4}2m}$ , $\underline{\bar{4}2m}$	g
3	d, e, h $\equiv$ 111 = -122 = -212 = -221 j $\equiv$ 222 = -211 = -121 = -112
32, $\underline{32}$	e, j
3m, $\underline{3m}$	d, h
$\bar{6}/\bar{6}$	h, j
$\bar{6}m2$ , $\underline{\bar{6}m2}$ , $\underline{\bar{6}m2}$ , $\underline{\bar{6}m2}$	h
23, $\underline{43m}$ , $\underline{43m}$	123 = 312 = 231 = 132 = 213 = 321

Dla pozostałych grup punktowych składowe znikają.

Tabela 3

Postać c-tensora biegunowego trzeciej rangi  $\tilde{\alpha}_{\alpha\beta\gamma}$  dla magnetycznych grup punktowych. Składowe tensora polaryzowalności  $\tilde{\alpha}_{\alpha\beta\gamma}$  oznaczono tylko wskaźnikami  $\alpha\beta\gamma$ , które w molekularnym układzie współrzędnych mogą przyjmować wartości 1, 2, 3

Magnetyczna grupa punktowa molekuli	$\tilde{\alpha}_{\alpha\beta\gamma}$
1, $\bar{1}$	311 = -131, 322 = -232, 211 = -121, 133 = -313, 123 = -213, 231 = -321, 312 = -132
2, $\underline{m}$ , $2/\underline{m}$	311 = -131, 322 = -232, 123 = -213, 231 = -321, 312 = -132
$\underline{2}$ , m, $\underline{2}/m$	211 = -121, 133 = -313
222, $\underline{mm}2$ , $\underline{mmm}$	123 = -213, 231 = -321, 312 = -132
$\underline{2}22$ , $\underline{mm}2$ , $\underline{2mm}$ , $\underline{mmm}$	311 = -131, 322 = -232
4, $\bar{4}$ , $4/\underline{m}$ , 6, $\bar{6}$ , $6/\underline{m}$ , 3, $\bar{3}$ , $\infty$ , $\infty/\underline{m}$	311 = 322 = -131 = -232, 123 = -213, 312 = -132 = -321 = 231
$\underline{4}$ , $\bar{4}$ , $4/\underline{m}$	311 = -131 = -322 = 232, 231 = -321 = -312 = 132
$\underline{4}22$ , $\underline{4mm}$ , $\bar{4}2\underline{m}$ , $4/\underline{mmm}$ , 622, $\underline{6mm}$ , 32,	
$\underline{3m}$ , $\bar{3}\underline{m}$ , $\bar{6}2\underline{m}$ , $6/\underline{mmm}$ , $\infty \underline{m}$	123 = -213, 312 = -132 = -321 = 231
$\underline{4}22$ , $\underline{4mm}$ , $\bar{4}2\underline{m}$ , $\bar{4}2\underline{m}$ , $4/\underline{mmm}$	231 = -321 = -312 = 132
$\underline{4}22$ , $4mm$ , $\bar{4}m2$ , $4/\underline{mmm}$ , 622, 32, 3m, $\bar{3}m$ , 6mm, $\bar{6}m2$ , $6/\underline{mmm}$ , $\infty m$ , $\infty/\underline{mm}$	311 = 322 = -131 = -232
23, $\underline{m}3$ , 432, $\bar{4}3\underline{m}$ , $\underline{m}3\underline{m}$ , Y, K	123 = 312 = 231 = -213 = -132 = -321

Dla pozostałych grup punktowych składowe znikają.

Tabela 4

Postać 1-tensora osiowego trzeciej rangi  $G_{\alpha\beta\gamma}$  dla magnetycznych grup punktowych. Składowe tensora polaryzowalności  $G_{\alpha\beta\gamma}$  oznaczono tylko wskaźnikami  $\alpha\beta\gamma$ , które w molekularnym układzie współrzędnych mogą przyjmować wartości 1, 2, 3

Magnetyczna grupa punktowa molekuli	$G_{\alpha\beta\gamma}$
1, $\bar{1}$ , $\bar{1}$	a $\equiv$ 333, 311, 131, 113, 322, 232, 223 b $\equiv$ 111, 211, 121, 112, 133, 313, 331 222, 122, 212, 221, 233, 323, 332 c $\equiv$ 123, 132, 213, 231, 312, 321
2, $\bar{2}$ , m, $\bar{m}$ , 2/m, $\bar{2}/m$ , $\bar{2}/m$ , 2/m	a, c
222, $\bar{222}$ , mm2, $\bar{m}m2$ , $\bar{2}mm$ , mmm, $\bar{m}mm$ , $\bar{m}mm$ , $\bar{m}mm$	c
4, $\bar{4}$ , $\bar{4}$ , $\bar{4}$ , 4/m, $\bar{4}/m$ , $\bar{4}/m$ , $\bar{4}/m$ , 6 $\bar{6}$ , $\bar{6}$ , $\bar{6}$ , 6/m, $\bar{6}/m$ , $\bar{6}/m$ , $\bar{6}/m$ , $\infty$ , $\infty/m$ , $\infty/m$	d $\equiv$ 333, 113 = 223, 131 = 232, 311 = 322 e $\equiv$ 123 = -213, 132 = -231, 312 = -321
422, $\bar{4}22$ , $\bar{4}22$ , 4mm, $\bar{4}mm$ , $\bar{4}mm$ , $\bar{4}2m$ , $\bar{4}2m$ , $\bar{4}m2$ , $\bar{4}2m$ , 4/mmm, $\bar{4}/mmm$ , $\bar{4}/mmm$ , 4/mmm, 4/mmm, $\bar{4}/mmm$ , 622, $\bar{6}22$ , $\bar{6}22$ , 6mm, $\bar{6}mm$ , $\bar{6}mm$ , $\bar{6}m2$ , $\bar{6}2m$ , $\bar{6}m2$ , $\bar{6}m2$ , 6/mmm, $\bar{6}/mmm$ , $\bar{6}/mmm$ , $\bar{6}/mmm$ , $\bar{6}/mmm$ , $\bar{6}/mmm$ , $\infty m$ , $\infty m$ , $\infty/m$ , $\infty/m$ , $\infty/m$ , $\infty/m$ e	
3, $\bar{3}$ , $\bar{3}$	d, e, h $\equiv$ 111 = -122 = -212 = -221 j $\equiv$ 222 = -211 = -121 = -112
32, $\bar{3}2$ , 3m, $\bar{3}m$ , $\bar{3}m$ , $\bar{3}m$ , $\bar{3}m$ , $\bar{3}m$	e, j
23, m3, $\bar{m}3$	123 = 312 = 231, 132 = 213 = 321
432, $\bar{4}32$ , $\bar{4}3m$ , $\bar{4}3m$ , m3m, $\bar{m}3m$ , $\bar{m}3m$ , $\bar{m}3m$ , Y, K, $Y_h$ , $K_h$	123 = 312 = 231 = -132 = -213 = -321

Postać c-tensora osiowego trzeciej rangi  $\tilde{G}_{\alpha\beta\gamma}$  dla magnetycznych grup punktowych. Składowe tensora polaryzowalności  $\tilde{G}_{\alpha\beta\gamma}$  oznaczono tylko wskaźnikami  $\alpha\beta\gamma$ , które w molekularnym układzie współrzędnych mogą przyjmować wartości 1, 2, 3

Magnetyczna grupa punktowa molekuly	$\tilde{G}_{\alpha\beta\gamma}$
1, $\bar{1}$	a $\equiv$ 333, 311, 131, 113, 322, 232, 223 b $\equiv$ 111, 211, 121, 112, 133, 313, 331 222, 122, 212, 221, 233, 323, 332 c $\equiv$ 123, 132, 213, 231, 312, 321
2, m, 2/m	a, c
$\underline{2}$ , $\underline{m}$ , $\underline{2/m}$	b
222, $\underline{mm2}$ , $\underline{mmm}$	c
$\underline{222}$ , $\underline{mm2}$ , $\underline{2mm}$ , $\underline{mmm}$	a
4, $\bar{4}$ , 4/m, 6, $\bar{6}$ , 6/m, $\infty$ , $\infty/m$	d $\equiv$ 333, 113 = 223, 131 = 232, 311 = 322 e $\equiv$ 123 = -213, 132 = -231, 312 = -321
$\underline{4}$ , $\underline{\bar{4}}$ , $\underline{4/m}$	f $\equiv$ 113 = -223, 131 = -232, 311 = -322 g $\equiv$ 123 = 213, 132 = 231, 312 = 321
422, $\underline{4mm}$ , $\bar{4}2m$ , 4/mmm, 622, 6mm, $\bar{6}m2$ , 6/mmm, $\infty m$ , $\infty/m$	e
$\underline{4}22$ , $\underline{4mm}$ , $\bar{4}2m$ , $\bar{4}m2$ , $\underline{4/mmm}$	f
$\underline{4}22$ , $\underline{4mm}$ , $\bar{4}2m$ , 4/mmm, 622, $\underline{6mm}$ $\bar{6}m2$ , 6/mmm, $\infty m$ , $\infty/m$	d
3, $\bar{3}$	d, e, h $\equiv$ 111 = -122 = -212 = -221 j $\equiv$ 222 = -211 = -121 = -112
32, 3m, $\bar{3}m$	e, j
$\underline{3}2$ , $\underline{3m}$ , $\underline{\bar{3}m}$	d, h
$\underline{6}$ , $\bar{6}$ , 6/m	h, j
$\underline{6}22$ , $\underline{6mm}$ , $\bar{6}2m$ , $\bar{6}m2$ , $\underline{6/mmm}$	h
23, $\bar{m}3$	123 = 312 = 231, 132 = 213 = 321
432, $\bar{4}3m$ , $\bar{m}3m$ , Y, K, $Y_h$ , $K_h$	123 = 312 = 231 = -132 = -213 = -321
$\underline{4}32$ , $\underline{\bar{4}3m}$ , $\underline{m}3m$	123 = 312 = 231 = 132 = 213 = 321

Dla pozostałych grup punktowych składowe znikają.

T a b e l a 6

Postać i-tensora biegunowego czwartej rangi  $\mathcal{A}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  dla magnetycznych grup punktowych. Zbiory składowych tensora polaryzowalności  $\mathcal{A}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  powtarzające się w różnych grupach punktowych oznaczono małymi literami alfabetu łacińskiego i zebrano w tabeli 8

Magnetyczna grupa punktowa molekuly	$\mathcal{A}_{\alpha\beta\gamma\delta}$
1, $\bar{1}$ , $\bar{1}$	$a_1, b_1, c_1$
2, $\underline{2}$ , $m$ , $\underline{m}$ , $2/m$ , $\underline{2/m}$ , $2/m$ , $\underline{2/m}$	$a_1, b_1$
222, $\underline{222}$ , $mm2$ , $\underline{mm2}$ , $2mm$ , $mmm$ , $\underline{mmm}$ , $\underline{mmm}$ , $\underline{mmm}$	$a_1$
4, $\underline{4}$ , $\bar{4}$ , $\underline{4}$ , $4/m$ , $\underline{4/m}$ , $4/m$ , $\underline{4/m}$	$d_1, e_1$
422, $\underline{422}$ , $\underline{422}$ , $4mm$ , $\underline{4mm}$ , $4mm$ , $\bar{4}2m$ , $\underline{\bar{4}2m}$ , $\underline{4}m2$ , $\underline{\bar{4}m2}$ , $4/mmm$ , $\underline{4/mmm}$ , $4/mmm$ , $\underline{4/mmm}$ , $4/mmm$ , $\underline{4/mmm}$ , $4/mmm$	$d_1$
3, $\bar{3}$ , $\bar{3}$	$h_1, i_1, j_1, k_1$
32, $\underline{32}$ , $3m$ , $\underline{3m}$ , $\bar{3}m$ , $\underline{\bar{3}m}$ , $\bar{3}m$ , $\underline{\bar{3}m}$	$h_1, j_1$
6, $\underline{6}$ , $\bar{6}$ , $\underline{6}$ , $6/m$ , $\underline{6/m}$ , $6/m$ , $\underline{6/m}$ , $\infty$ , $\infty/m$ , $\infty/m$	$h_1, i_1$
622, $\underline{622}$ , $\underline{622}$ , $6mm$ , $\underline{6mm}$ , $6mm$ , $\bar{6}m2$ , $\underline{\bar{6}m2}$ , $\underline{6}m2$ , $\underline{\bar{6}m2}$ , $6/mmm$ , $\underline{6/mmm}$ , $6/mmm$ , $\underline{6/mmm}$ , $6/mmm$ , $\underline{6/mmm}$ , $\infty m$ , $\infty m$ , $\infty/mmm$ , $\infty/mmm$ , $\infty/mmm$	$h_1$
23, $m\bar{3}$ , $\underline{m\bar{3}}$	$l_1$
432, $\underline{432}$ , $\bar{4}3m$ , $\underline{\bar{4}3m}$ , $m\bar{3}m$ , $m\bar{3}m$ , $\underline{m\bar{3}m}$ , $\underline{m\bar{3}m}$	$m_1$
Y, K, $Y_h$ , $K_h$	$m_1, p_1$

T a b e l a 7

Postać c-tensora biegunowego czwartej rangi  $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$  dla magnetycznych grup punktowych. Zbiory składowych tensora polaryzowalności  $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$  powtarzające się w różnych grupach punktowych oznaczono małymi literami alfabetu łacińskiego i zebrano w tabeli 8

Magnetyczna grupa punktowa molekuly	$\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$
1, $\bar{1}$	$a_1, b_1, c_1$
2, m, 2/m	$a_1, b_1$
$\underline{2}, \underline{m}, \underline{2/m}$	$c_1$
222, mm2, mmm	$a_1$
$\underline{222}, \underline{mm2}, \underline{2mm}, \underline{mmm}$	$b_1$
4, $\bar{4}, 4/m$	$d_1, e_1$
$\underline{4}, \underline{\bar{4}}, \underline{4/m}$	$f_1, g_1$
422, $4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$	$d_1$
$\underline{422}, \underline{4mm}, \underline{\bar{4}2m}, \underline{4m2}, \underline{4/mmm}$	$f_1$
$\underline{422}, \underline{4mm}, \underline{\bar{4}2m}, \underline{4/mmm}$	$e_1$
3, $\bar{3}$ ,	$h_1, i_1, j_1, k_1$
32, $3m, \bar{3}m$	$h_1, j_1$
$\underline{32}, \underline{3m}, \underline{\bar{3}m}$	$i_1, k_1$
6, $\bar{6}, 6/m, \infty, \infty/m$	$h_1, i_1$
$\underline{6}, \underline{\bar{6}}, \underline{6/m}$	$j_1, k_1$
622, $6mm, \bar{6}m2, 6/mmm, \infty m, \infty/mm$	$h_1$
$\underline{622}, \underline{6mm}, \underline{\bar{6}m2}, \underline{6/mmm}$	$k_1$
$\underline{622}, \underline{6mm}, \underline{\bar{6}m2}, \underline{6/mmm}, \underline{\infty m}, \underline{\infty/mm}$	$i_1$
23, m $\bar{3}$	$l_1$
432, $\bar{4}3m, m\bar{3}m$	$m_1$
$\underline{432}, \underline{\bar{4}3m}, \underline{3m}$	$o_1$
$Y, K, Y_h, K_h$	$m_1, p_1$

Dla pozostałych grup punktowych składowe znikają.



T a b e l a 8

Składowe i-tensora  $\hat{\sigma}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  oraz c-tensora  $\hat{\sigma}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  oznaczone w tabelach 6-7 małymi literami alfabetu łacińskiego. Składowe oznaczono tylko wskaźnikami  $\alpha\beta\gamma\delta$ , które w molekularnym układzie współrzędnych mogą przyjmować wartości 1, 2, 3

$a_1 \dots$ $\dots p_1$	Składowe $\alpha\beta\gamma\delta$
$a_1$	1111, 2222, 3333, 1122=1212, 1221, 1133=1313, 1331, 2233=2323, 2332, 2211=2121, 2112, 3311=3131, 3113, 3322=3232, 3223
$b_1$	1112, 1121=1211, 2111, 2221, 2212=2122, 1222, 1233=1323, 1332, 3123=3213, 3132=3312, 2133=2313, 2331, 3231=3321
$c_1$	1113, 1131=1311, 3111, 3331, 3313=3133, 1333, 2223, 2232=2322, 3222, 3332, 3323=3233, 2333, 2213=2123, 2132=2312, 1223, 1232=1322, 3221, 2231=2321, 3212=3122, 1123=1213, 1231=1321, 2113, 2131=2311, 3112, 1132=1312, 3121=3211
$d_1$	3333, 1111=2222, 1122=2211=1212=2121, 1221=2112, 1133=2233=1313=2323, 1331=2332, 3311=3322=3131=3232, 3113=3223
$e_1$	1112=-2221, 1121=1211=-2212=-2122, 2111=-1222, 1233=1323=-2133=-2313, 1332=-2331, 3132=3312=-3231=-3321
$f_1$	1111=-2222, 1122=1212=-2211=-2121, 1221=-2112, 1133=1313=-2233=-2323, 1331=-2332, 3311=3131=-3322=-3232, 3113=-3223
$g_1$	1112=2221, 1121=1211=2212=2122, 2111=1222, 1233=1323=2133=2313, 1332=2331, 3123=3213, 3132=3312=3231=3321
$h_1$	3333, 1111=2222=1122+1212+1221, 1122=1212=2211=2121, 1221=2112, 1133=1313=2233=2323, 1331=2332, 3311=3131=3322=3232, 3113=3223
$i_1$	1112=-2221=-1121-1211-2111, 1121=1211=-2212=-2122, 2111=-1222, 1233=1323=-2133=-2313, 1332=-2331, 3132=3312=-3231=-3321
$j_1$	1113=-1223=-2123=-2213, 1311=1131=-1322=-1232=-2312=-2132=-2321=-2231, 3111=-3122=-3212=-3221
$k_1$	2223=-2113=-1213=-1123, 2322=2232=-2311=-2131=-1321=-1231=-1312=-1132, 3222=-3211=-3121=-3112
$l_1$	1111=2222=3333, 1122=2233=3311=1212=2323=3131, 1221=2332=3113, 2211=1133=3322=2121=1313=3232, 2112=3223=1331
$m_1$	1111=2222=3333, 1122=2211=1133=3311=2233=3322=1212=2121=1313=3131=2323 =3232, 1221=2112=1331=3113=2332=3223

$\alpha_1 \dots$ $\dots P_1$	Składowe $\alpha \beta \gamma \delta$
$\alpha_1$	1122=1212=3311=3131=2233=2323=-2211=-2121=-1133=-1313=-3322=-3232, 1221=3113=2332=-2112=-1331=-3223
$P_1$	1111=2222=3333=1122+1212+1221

Praca została wykonana na zlecenie CPBP O1.12.5.

## LITERATURA

1. Condon E.U., Rev. Mod. Phys. 9, 432 (1937).
2. Moscowitz A., Adv. Chem. Phys. 4, 67 (1962).
3. Tinoco I., Adv. Chem. Phys. 4, 113 (1962).
4. Kielich S., Chem. Phys. Lett. 32, 79 (1975).
5. Buckingham A.D., Dunn M.B., J. Chem. Soc. A, 1988 (1971).
6. Faraday M., Phil. Mag. 28, 294 (1846).
7. Rosenfeld L., Z. Phys. 57, 835 (1929).
8. Serber R., Phys. Rev. 41, 489 (1932).
9. Hameka H.F., Advanced Quantum Chemistry - Theory of Interactions Between Molecules and Electromagnetic Field, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1965.
10. Buckingham A.D., Stephens P.J., Ann. Rev. Phys. Chem. 17, 399 (1966).
11. Manakov N.L., Ovsiannikov V.D., Kielich S., Acta Phys. Polon. A53, 595, 737 (1978).
12. Woźniak S., Linder B., Zawodny R., J. Physique 44, 403 (1983).
13. Palik E.D., Henvis B.W., Appl. Opt. 6, 603 (1967).
14. Barron L.D., Buckingham A.D., Mol. Phys. 20, 1111 (1971).
15. Buckingham A.D., Raab R.E., Proc. R. Soc. Lond. A345, 365 (1975).
16. Woźniak S., Zawodny R., Spektroskopia wielofotonowa, red. S.Kielich, UAM, Poznań, 1987.
17. Woźniak S., Zawodny R., Kielich S., Materiały: Symposium on the Structure of Liquids and Solutions, Veszprem, 27-30 VIII 1984.
18. Buckingham A.D., Shatwell R.A., Phys. Rev. Lett. 45, 21 (1980).
19. Buckingham A.D., Shatwell R.A., J. Chem. Phys. 78, 3393 (1983).
20. Kielich S., Molekularna optyka nieliniowa, PWN, W-wa - Poznań 1977.
21. Kielich S., Proc. Phys. Soc. 86, 709 (1965); Acta Phys. Polon. 29, 875 (1966).
22. Messiah A., Quantum Mechanics, North-Holland, Amsterdam, 1964.
23. Woźniak S., Zawodny R., Acta Phys. Polon. A61, 175 (1982).
24. Kielich S., Bull. Soc. Amis. Sci. Lett. Poznań B21, 47, 1968/69.
25. Birss R.R., Symmetry and Magnetism, North-Holland, Amsterdam, 1966.