

STANISŁAW KIELICH

**SYMETRYCZNE I NIESYMETRYCZNE ROZPRASZANIE
TRÓJFOTONOWE ORAZ JEGO STANY POLARYZACYJNE
I ROZKŁAD KĄTOWY****SYMMETRIC AND NONSYMMETRIC THREE-PHOTON
SCATTERING: ITS POLARISATION STATES AND
ANGULAR DISTRIBUTION**

A theory of three-photon (hyper-Rayleigh and hyper-Raman) scattering on freely orienting molecules is proposed in the approach of irreducible Cartesian tensors. A general expression for the intensity tensor of symmetric, nonsymmetric and symmetric-nonsymmetric three-photon scattering is derived in terms of separated, irreducible field and molecular-rotational invariants. The occurrence of the various types of scattering is dependent on the existing physical conditions, i.e. on the molecular symmetry and the ratio of the light frequency and molecular frequency. The (general) number of 6 irreducible molecular-rotation invariants can undergo a reduction under appropriately chosen experimental and model conditions. The expressions for the intensity tensor hold for arbitrary (e.g. elliptical) states of light polarisation and angular distributions. In particular, they are applied to linear and circular polarisation. On their basis, formulae are derived for the depolarisation ratio and reversal coefficient of the light scattered.

1. WSTĘP

Jeśli układ molekularny znajdzie się w polu elektrycznym wiązki świetlnej o dużej gęstości fotonów, wówczas może wystąpić z dużym prawdopodobieństwem rozproszenie trójfotonowe polegające na tym, że molekula równocześnie pochłania dwa fotony padające o częstotliwości ω i wypromieniowuje nowy foton o podwojonej częstotliwości drgań $\omega_s = 2\omega$. Jest to proces spontanicznego i elastycznego rozpraszania trójfotonowego zwanego też rozpraszaniem hiperrelejowskim. Jeśli w procesie rozpraszania molekula przechodzi z początkowego stanu kwantowego $|i\rangle$ do końcowego stanu kwantowego $\langle f|$ z częstotliwością przejścia ω_{fi} , wtedy mamy do czynienia z nieelastycznym rozproszeniem trójfotonowym o częstotliwości drgań $\omega_s = 2\omega \pm \omega_{fi}$, zwanym rozpraszaniem hiperramanowskim.

Zgodnie z przewidywaniami teorii kwantowo-mechanicznej /1/ pierwsze doświadczenie ujawniające rozproszenie trójfotonowe w cieczach molekularnych przeprowadzili Terhune, Maker i Savage /2/, przy użyciu światła lasera rubinowego. Ten zespół badawczy obserwował nie tylko rozproszenie hiperrelejowskie, ale również rozproszenie hiperramanowskie. Cyvin, Rauch i Decius /3/ pokazali, że reguły wyboru wibracyjnego rozpraszania hiperramanowskiego różnią się od reguł wyboru absorpcji podczerwonej i

zwykłego rozpraszania ramanowskiego, którego teorię polaryzacyjną opracował Placzek /4/. Różne aspekty teoretyczne wibracyjnego rozpraszania hiperramanowskiego analizował Kielich /1/, Ożgo /5/, Christie i Lockwood /6/, Altmann i Strey /7/ oraz Andrews i Thirunamachandran /8/. Bancewicz, Ożgo i Kielich /9/ opracowali teorię struktury rotacyjnej linii hiperramanowskich.

W ostatnich latach wzrosło się znacznie zainteresowanie badaniami rozprożeń trójfotonowych w gazach, cieczach i kryształach. Osiągnięcia tej nowej spektroskopii molekularnej, zarówno teoretyczne jak i doświadczalne, przedstawione są w kilku obszernych artykułach przeglądowych /10-14/.

W niniejszej pracy chcemy przedstawić pełny matematyczny opis rozpraszania trójfotonowego w ujęciu nieprzywiedlnych tensorów kartezjańskich. Stosowany formalizm pozwala na wyrażenie składowych natężenia rozpraszania hiperramanowskiego przez odpowiednie nieprzywiedlne niezmienniki molekularno-rotacyjne i polowe. Takie ujęcie pozwala na oddzielenie rozpraszania symetrycznego od rozpraszania niesymetrycznego lub mieszanego: symetryczno-niesymetrycznego. Wyprowadzone ogólne wyrażenie na tensor natężenia światła rozproszonego trójfotonowego stosujemy do opisu rozkładu kąтового zależnie od stanów polaryzacyjnych światła padającego i rozproszonego. Nasze wyniki są uogólnieniem dotychczas otrzymanych przez Striżewskiego i Klimienko /15/, Kielicha /16/, Stanton /17/, Kielicha i Kozierowski /18/, Ożgo i Kielicha /19/, Striżewskiego /20/ oraz Altmanna i Streya /13/.

2. WŁASNOŚCI TENSORA HIPERPOLARYZOWALNOŚCI

Niech na molekułę znajdującą się w chwili t w punkcie \vec{r} działa pole elektryczne fali świetlnej:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} + \frac{1}{2} \vec{E}(\vec{r}, \omega)^* e^{i\omega t} \quad (1)$$

gdzie ω jest częstością drgań kołowych oraz wektor $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$ jest zespoloną amplitudą pola. Jeśli natężenie pola \vec{E} jest dostatecznie duże, indukowany w molekułę elektryczny moment dipolowy $\vec{m}(t)$ oprócz składnika liniowego:

$$m_i^{(1)}(t) = a_{ij} E_j(t) \quad (2)$$

będzie zawierać również składniki nieliniowe $m^{(2)}(t)$, $m^{(3)}(t)$, Moment drugiego rzędu izolowanej molekuły istnieje, gdy nie ma ona środka symetrii. Wtedy:

$$m_i^{(2)}(t) = \frac{1}{2} b_{ijk} E_j(t) E_k(t) \quad (3)$$

Tensor drugiej rangi a_{ij} określa liniową polaryzowalność molekularną, natomiast tensor trzeciej rangi b_{ijk} określa nieliniową polaryzowalność zwaną też tensorem hiperpolaryzowalności molekularnej.

Placzek /4/ pokazał, że na ogół polaryzowalność molekuly nie jest stała w czasie i może podlegać różnorodnym zmianom wywołanym drganiami jąder molekularnych. Inaczej mówiąc, polaryzowalności są funkcjami drgań normalnych Q :

$$Q_\nu(t) = Q_{0\nu} \cos(\omega_\nu t + \varphi_\nu) \quad (4)$$

gdzie $Q_{0\nu}$ i ω_ν określają amplitudę i częstość drgań ν -tego drgania normalnego.

Dla małych drgań harmonicznym słuszne jest rozwinięcie /1/:

$$b_{ijk}(Q) = b_{ijk}(0) + \sum_\nu \left(\frac{\partial b_{ijk}}{\partial Q_\nu} \right)_0 Q_\nu(t) + \dots \quad (5)$$

gdzie tensor $b_{ijk}(0)$ określa hiperpolaryzowalność w nieobecności drgań jąder molekuly.

Indukowany polem elektrycznym (1) liniowy moment dipolowy (2) promieniuje fale z częstościami ω i $\omega \pm \omega_\nu$, powodując odpowiednio rozpraszanie Rayleigha lub Ramana.

W przypadku nieliniowym sytuacja jest inna, gdyż pod wpływem pola (1) moment dipolowy (3) rozdziela się na część stałą w czasie:

$$m_i^{(2)}(0) = \frac{1}{8} \left\{ b_{ijk}^{\omega-\omega} E_j(\vec{r}, \omega) E_k^*(\vec{r}, \omega) + b_{ijk}^{-\omega+\omega} E_j^*(\vec{r}, \omega) E_k(\vec{r}, \omega) \right\} \quad (3a)$$

oraz część zmieniającą się w czasie z podwojoną częstością drgań fali padającej 2ω :

$$m_i^{(2)}(t) = \frac{1}{8} \left\{ b_{ijk}^{2\omega} E_j(\vec{r}, \omega) E_k(\vec{r}, \omega) e^{-i2\omega t} + b_{ijk}^{2\omega} E_j^*(\vec{r}, \omega) E_k^*(\vec{r}, \omega) e^{i2\omega t} \right\} \quad (3b)$$

Właśnie moment dipolowy (3b) jest źródłem trójfotonowego rozpraszania światła z podwojoną częstością światła padającego. Jeśli uwzględnimy tylko pierwszy wyraz rozwinięcia (5), będziemy mieli rozpraszanie hiperrejlejowskie, natomiast drugi wyraz określa rozpraszanie hiperramanowskie.

Zanim przejdziemy do pełnego opisu procesu rozpraszania trójfotonowego, omówimy najpierw własności symetrii samego tensora hiperpolaryzowalności b_{ijk} . W ogólnym przypadku tensor trzeciej rangi b_{ijk} posiada $3^3=27$ niezależnych składowych. W szczególności tensor $b_{ijk}^{2\omega} = b_{ikj}^{2\omega} = b_{ijk}^{2\omega}$

jest tensorem symetrycznym względem wskaźników j oraz k, co redukuje ogólną liczbę 27 składowych do 18 składowych niezależnych. Według Kleinmana, w obszarze odległym od dyspersji i absorpcji elektronowej, tensor b_{ijk} jest całkowicie symetryczny, $b_{(ijk)}$, i liczba jego niezależnych składowych zmniejsza się do 10. Dalsza redukcja liczby składowych niezależnych zależy od rodzaju symetrii punktowej molekuly /11/.

Podobnie jak tensor drugiej rangi a_{ij} , również tensor trzeciej rangi b_{ijk} możemy przedstawić w postaci sumy nieprzywiedlnych składników /21/:

$$b_{ijk} = b_{ijk}^{(0)} + b_{ijk}^{(1)} + b_{ijk}^{(2)} + b_{ijk}^{(3)} \quad (6)$$

a więc jednego pseudoskalaru walencji 0:

$$b_{ijk}^{(0)} = \frac{1}{6} \epsilon_{ijk} \epsilon_{lmn} b_{lmn} \quad (7)$$

trzech tensorów walencji 1 (3 wektory posiadające 9 składowych):

$$b_{ijk}^{(1)} = \frac{1}{10} \left\{ \delta_{ij}(4b_{rrk} - b_{rkr} - b_{krr}) \right. \\ + \delta_{ik}(-b_{rrj} + 4b_{rjr} - b_{jrr}) \\ \left. + \delta_{jk}(-b_{rri} - b_{rir} + 4b_{irr}) \right\} \quad (8)$$

dwóch tensorów walencji 2 (2 pseudodewiatory posiadające 10 składników):

$$b_{ijk}^{(2)} = \frac{1}{6} \epsilon_{ijl} (\epsilon_{mnl} b_{mnk} + \epsilon_{mnk} b_{mnl}) \\ + \frac{1}{6} \epsilon_{ikl} (\epsilon_{mnl} b_{mnj} + \epsilon_{mnj} b_{mnl}) \quad (9)$$

oraz jednego tensora walencji 3 (1 sektor posiadający 7 składowych):

$$b_{ijk}^{(3)} = b_{ijk} - b_{ijk}^{(0)} - b_{ijk}^{(1)} - b_{ijk}^{(2)} \quad (10)$$

W przypadku symetrii na dwa ostatnie wskaźniki mamy wobec (7) i (8):

$$b_{i(jk)}^{(0)} = 0 \quad (7a)$$

$$b_{i(jk)}^{(1)} = \frac{1}{10} \left\{ \delta_{ij}(3b_{rrk} - b_{krr}) \right. \\ \left. + \delta_{ik}(3b_{rrj} - b_{jrr}) + 2\delta_{jk}(2b_{irr} - b_{rri}) \right\} \quad (8a)$$

Częściowo symetryczny tensor $b_{i(jk)}$ można przedstawić w postaci /6/:

$$b_{i(jk)} = b_{ijk}^S + b_{ijk}^N \quad (11)$$

gdzie

$$b_{ijk}^S = b_{(ijk)} = \frac{1}{3} (b_{ijk} + b_{jki} + b_{kij}) \quad (11a)$$

jest całkowicie symetrycznym tensorem na wszystkie wskaźniki i, j, k , zaś

$$b_{ijk}^N = \frac{1}{3} (2b_{ijk} - b_{jki} - b_{kij}) \quad (11b)$$

jest tensorem niesymetrycznym.

Na mocy definicji, (11) możemy rozdzielić na dwa składniki nieprzywiedlne (6) względem grupy obrotów. W ten sposób mamy wobec (8a):

$$b_{i(jk)}^{(1)} = b_{ijk}^{(1S)} + b_{ijk}^{(1N)} \quad (12)$$

gdzie /13/

$$b_{ijk}^{(1S)} = \frac{1}{15} \left\{ \delta_{ij} (2b_{rrk} + b_{krr}) + \delta_{ik} (2b_{rrj} + b_{jrr}) + \delta_{jk} (2b_{rri} + b_{irr}) \right\} \quad (12a)$$

$$b_{ijk}^{(1N)} = \frac{1}{6} \left\{ 2 \delta_{jk} (b_{irr} - b_{rri}) - \delta_{ij} (b_{krr} - b_{rrk}) - \delta_{ik} (b_{jrr} - b_{rrj}) \right\} \quad (12b)$$

Podobnie mamy na podstawie (9):

$$b_{ijk}^{(2N)} = b_{ijk}^N - b_{ijk}^{(1N)} \quad (9b)$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$b_{ijk}^S = b_{ijk}^{(1S)} + b_{ijk}^{(3S)} \quad (14)$$

$$b_{ijk}^N = b_{ijk}^{(1N)} + b_{ijk}^{(2N)} \quad (15)$$

Wzory (11), (14) i (15) dają pełny rozkład tensora $b_{i(jk)}$ na nieprzywiedlne składniki symetryczne i niesymetryczne.

W szczególności, na podstawie (11a) i (11b) znajdujemy:

$$b_{ijj}^S = b_{jij}^S = b_{jji}^S = \frac{1}{3} (b_{ijj} + 2b_{jji}) \quad (14a)$$

$$b_{ijj}^N = -2b_{jij}^N = -2b_{jji}^N = \frac{2}{3} (b_{ijj} - b_{jji}) \quad (15a)$$

3. TENSOR NATĘŻENIA ROZPRASZANIA TRÓJFOTONOWEGO

Weźmy pod uwagę układ N molekuł statystycznie niezależnych i swobodnie zorientowanych w objętości V rozpraszającej światło. W środku tej objętości obieramy początek laboratoryjnego układu współrzędnych (X_i) , $i = x, y, z$. Z dowolnie wybraną molekułą związany jest sztywno molekularny układ współrzędnych (X_α) , $\alpha = 1, 2, 3$. W klasycznym ujęciu, położenie i orientacja molekuł zawartych w objętości V określone są przez ciągle zmienne \vec{r} i Ω (kąty Eulera).

Przyjmujemy, że rozmiary liniowe molekuł są małe w porównaniu z długością fali światła padającego, zaś światło rozproszone rozpatrujemy w strefie falowej. W tym przypadku możemy ograniczyć się do dipolowego promieniowania elektrycznego i zaniedbać efekty interferencji fazowej. Tensor natężenia światła rozproszonego przez układ N molekuł swobodnych definiujemy następująco:

$$I_{ij} = N \langle \ddot{m}_i(t) \ddot{m}_j(t)^* \rangle \quad (16)$$

gdzie symbol $\langle \rangle$ oznacza odpowiednie średniowanie po orientacjach molekuł Ω , po ruchach wibracyjnych molekuły Q oraz stanach pola elektrycznego.

Ograniczając się do rozpraszania trójfotonowego, którego źródłem jest indukowany moment dipolowy (3b) mamy:

$$I_{11}(2\omega) = \frac{N}{32} \omega_s^4 \langle b_{ijk}^{2\omega} (b_{lmn}^{2\omega})^* E_j E_k E_m^* E_n^* \rangle \quad (17)$$

W przypadku molekuł swobodnych posiadających dowolną orientację względem osi układu laboratoryjnego X, Y, Z możemy w (17) wykonać niezależne średniowanie rotacyjne, które daje /22/:

$$\begin{aligned} \langle b_{ijk} b_{lmn}^* \rangle_\Omega &= \frac{1}{270} (X_1 \delta_{ij} \delta_{kl} \delta_{mn} + X_2 \delta_{ij} \delta_{km} \delta_{ln} \\ &+ X_3 \delta_{ij} \delta_{kn} \delta_{ml} + X_4 \delta_{kl} \delta_{im} \delta_{jn} \\ &+ X_5 \delta_{kl} \delta_{in} \delta_{jm} + X_6 \delta_{mn} \delta_{ik} \delta_{jl} \\ &+ X_7 \delta_{mn} \delta_{il} \delta_{jk} + X_8 \delta_{ik} \delta_{jm} \delta_{ln} \\ &+ X_9 \delta_{ik} \delta_{jn} \delta_{ml} + X_{10} \delta_{jk} \delta_{im} \delta_{ln} \\ &+ X_{11} \delta_{jk} \delta_{in} \delta_{lm} + X_{12} \delta_{il} \delta_{jm} \delta_{kn} \\ &+ X_{13} \delta_{il} \delta_{jn} \delta_{km} + X_{14} \delta_{jl} \delta_{im} \delta_{kn} \\ &+ X_{15} \delta_{jl} \delta_{in} \delta_{km}) \end{aligned} \quad (18)$$

gdzie parametry nieliniowe X_1, \dots, X_{15} wyrażają się przez odpowiednie kombinacje kontrakcji tensorów $b_{\alpha\beta\gamma}$ i $b_{\delta\epsilon\eta}^*$ /22/.

Uwzględniając (18) otrzymujemy na tensor rozpraszania dwuharmonicznego wyrażenie:

$$I_{ij}(2\omega) = \frac{N\omega_s^4}{6720} \langle (X_1+X_6)E_i E_j E^{*2} + (X_2+X_3+X_8+X_9)E_i E_j^* |E|^2 + (X_4+X_5+X_{14}+X_{15})E_i^* E_j |E|^2 + X_7 \delta_{ij} |E^2|^2 + (X_{10}+X_{11})E_i^* E_j^* E^2 + (X_{12}+X_{13}) \delta_{ij} |E|^4 \rangle \quad (19)$$

Ponieważ tensor $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}$ jest symetryczny względem β i γ , $b_{\alpha(\beta\gamma)}^{2\omega}$, przeto mamy:

$$\begin{aligned} \alpha_{2\omega} &= X_{12} = X_{13} = 11a - 5b - 6(c+d) + 4(e+f) \\ 2\beta_{2\omega} &= X_7 = 2\{-5a + 8b + 4(c+d) - 5(e+f)\} \\ \frac{1}{2}\delta_{2\omega} &= X_2 = X_3 = X_8 = X_9 = -3a + 2b + 8c + d - 3(e+f) \\ \frac{1}{2}\zeta_{2\omega} &= X_4 = X_5 = X_{14} = X_{15} = -3a + 2b + c + 8d - 3(e+f) \\ \epsilon_{2\omega} &= X_1 = X_6 = 4a - 5b - 6c - 6d + 11e + 4f \\ \eta_{2\omega} &= X_{10} = X_{11} = 4a - 5b - 6c - 6d + 4e + 11f \end{aligned} \quad (20)$$

gdzie oznaczyliśmy nieliniowe parametry molekularne:

$$\begin{aligned} a &= b_{\alpha(\beta\gamma)} & b_{\alpha(\beta\gamma)}^* & , & b &= b_{\alpha(\beta\beta)} & b_{\alpha(\gamma\gamma)}^* \\ c &= b_{\alpha(\beta\alpha)} & b_{\gamma(\beta\gamma)}^* & , & d &= b_{\alpha(\beta\delta)} & b_{\gamma(\beta\alpha)}^* \\ e &= b_{\alpha(\alpha\beta)} & b_{\beta(\gamma\gamma)}^* & , & f &= b_{\alpha(\beta\beta)} & b_{\gamma(\alpha\gamma)}^* \end{aligned} \quad (21)$$

Uwzględniając relację (20) możemy tensor rozpraszania (19) zapisać w postaci:

$$I_{ij}(2\omega) = A^{2\omega} \langle \alpha_{2\omega} \delta_{ij} |E|^4 + \beta_{2\omega} \zeta_{ij} |E^2|^2 + \delta_{2\omega} E_i E_j^* |E|^2 + \zeta_{2\omega} E_i^* E_j |E|^2 + \epsilon_{2\omega} E_i E_j E^{*2} + \eta_{2\omega} E_i^* E_j^* E^2 \rangle \quad (19a)$$

gdzie $A_{2\omega} = N \omega_s^4 / 3360$. A więc tensor natężenia rozpraszania trójfotonicznego (19a) wyraża się przez 6 nieprzywiedlnych niezmienników rotacyjnych (20), przy czym, jak łatwo zauważyć, parametry $\alpha_{2\omega}$, $\beta_{2\omega}$, $\delta_{2\omega}$ i $\zeta_{2\omega}$ są rzeczywiste, oraz $\eta_{2\omega} = \zeta_{2\omega}^*$.

Weźmy teraz pod uwagę nieprzywiedlny rozkład tensora hiperpolaryzowalności (6), który dla symetrii względem dwóch ostatnich wskaźników ma postać wobec (7a):

$$b_{\alpha(\beta\gamma)} = b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(1)} + b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(2)} + b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(3)} \quad (22)$$

Korzystając z (8a), (9) i (10) mamy:

$$\langle a \rangle_Q = \langle b_{\alpha(\beta\gamma)} \quad b_{\alpha(\beta\gamma)}^* \rangle_Q = B_1 + B_2 + B_3 \quad (23)$$

gdzie kolejne niezmienniki nieprzywiedlne mają postać:

$$B_1 = \langle b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(1)} \quad b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(1)*} \rangle_Q = \frac{1}{5} \langle 2b+3c-e-f \rangle_Q \quad (23a)$$

$$B_2 = \langle b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(2)} \quad b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(2)*} \rangle_Q = \frac{1}{3} \langle 2a-b-c-2d+e+f \rangle_Q \quad (23b)$$

$$B_3 = \langle b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(3)} \quad b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(3)*} \rangle_Q = \frac{1}{15} \langle 5a-b-4c+10d-2(e+f) \rangle_Q \quad (23c)$$

Podobnie znajdujemy dla pozostałych parametrów molekularnych:

$$\langle d \rangle_Q = \langle b_{\alpha(\beta\gamma)} \quad b_{\delta(\beta\alpha)}^* \rangle_Q = B_1^T - \frac{1}{2} B_2 + B_3 \quad (24)$$

gdzie mamy

$$B_1^T = \langle b_{\alpha(\beta\gamma)}^{(1)} \quad b_{\delta(\beta\alpha)}^{(1)*} \rangle_Q = \frac{1}{20} \langle c-b+3(e+f) \rangle_Q \quad (24a)$$

$$\langle b \rangle_Q = \langle b_{\alpha(\beta\beta)}^{(1)} \quad b_{\alpha(\delta\delta)}^{(1)*} \rangle_Q$$

$$\langle c \rangle_Q = \langle b_{\alpha(\beta\alpha)}^{(1)} \quad b_{\delta(\beta\delta)}^{(1)*} \rangle_Q$$

$$\langle e \rangle_Q = \langle b_{\alpha(\alpha\beta)}^{(1)} \quad b_{\beta(\delta\delta)}^{(1)*} \rangle_Q \quad (25)$$

$$\langle f \rangle_Q = \langle b_{\alpha(\beta\beta)}^{(1)} \quad b_{\delta(\alpha\delta)}^{(1)*} \rangle_Q$$

Uwzględniając teraz rozkład (11), otrzymujemy dla niezmienników (20) i parametrów (21) dla kolejnych trzech przypadków:

a) czysto symetryczny

$$a^S = d^S, \quad b^S = c^S = e^S = f^S$$

$$\langle \alpha_{2\omega}^S \rangle_Q = \frac{1}{2} \langle \delta_{2\omega}^S \rangle_Q = 5 B_3^S$$

$$\langle \beta_{2\omega}^S \rangle_Q = \frac{1}{4} \langle \gamma_{2\omega}^S \rangle_Q = \frac{1}{2} \langle \epsilon_{2\omega}^S \rangle_Q = \frac{1}{2} \langle \eta_{2\omega}^S \rangle_Q = \frac{2}{5} B_1^S - B_3^S \quad (26)$$

$$B_1^S = \frac{3}{5} \langle b^S \rangle_Q, \quad B_2^S = 0, \quad B_3^S = \frac{1}{5} \langle 5a^S - 3b^S \rangle_Q$$

$$B_1^{TS} = \frac{1}{2} B_1^S$$

b) czysto niesymetryczny

$$a^N = -2d^N, \quad c^N = \frac{1}{4} b^N, \quad e^N = f^N = -\frac{1}{2} b^N$$

$$\langle \alpha_{2\omega}^N \rangle_Q = - \langle \delta_{2\omega}^N \rangle_Q = 14 B_2^N$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{2\omega}^N \rangle_Q &= \langle \gamma_{2\omega}^N \rangle_Q = - \langle \epsilon_{2\omega}^N \rangle_Q = - \langle \eta_{2\omega}^N \rangle_Q \\ &= \frac{35}{3} B_1^N - 7 B_2^N \end{aligned}$$

$$B_1^N = \frac{3}{4} \langle b^N \rangle_Q, \quad B_2^N = \frac{1}{4} \langle 4a^N - 3b^N \rangle_Q, \quad B_3^N = 0,$$

(27)

$$B_1^{TN} = -\frac{1}{4} B_1^N$$

c) mieszany symetryczno-niesymetryczny

$$a^{SN} = d^{SN} = 0, \quad c^{SN} = -\frac{1}{2} b^{SN},$$

$$e^{SN} = -\frac{1}{2} b^{SN} + b_{\alpha(\beta\beta)}^S b_{\alpha(\delta\delta)}^{N*}$$

$$f^{SN} = -\frac{1}{2} b^{SN} + b_{\alpha(\beta\beta)}^N b_{\alpha(\delta\delta)}^{S*}$$

$$b^{SN} = b_{\alpha(\beta\beta)}^S b_{\alpha(\delta\delta)}^{N*} + b_{\alpha(\beta\beta)}^N b_{\alpha(\delta\delta)}^{S*}$$

$$B_1^{SN} = B_2^{SN} = B_3^{SN} = B_1^{TSN} = 0$$

$$\alpha_{2\omega}^{SN} = \delta_{2\omega}^{SN} = 0$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{2\omega}^{SN} \rangle_Q &= -\frac{1}{2} \langle \sigma_{2\omega}^{SN} \rangle_Q = \frac{7}{2} (M_1^{SN} + M_1^{NS}), \\ \langle \epsilon_{2\omega}^{SN} \rangle_Q &= -\langle \beta_{2\omega}^{SN} \rangle_Q + \frac{21}{2} M_1^{SN} \\ \langle \eta_{2\omega}^{SN} \rangle_Q &= -\langle \beta_{2\omega}^{SN} \rangle_Q + \frac{21}{2} M_1^{NS} \end{aligned} \quad (28)$$

gdzie wprowadziliśmy dodatkowy mieszany parametr molekularny

$$M_1^{SN} = \langle b_\alpha^S(\beta\beta) b_\alpha^{N*}(\sigma\sigma) \rangle_Q, \quad M_1^{NS} = (M_1^{SN})^* \quad (29)$$

Podstawiając (26) do (19a) otrzymujemy na tensor natężenia symetrycznego rozpraszania trójfotonowego /14/:

$$I_{ij}^S(2\omega) = \frac{4}{3} A^2 \omega^2 I_0^2 \{ 7B_1^S \epsilon_{ij}^{(2,1S)} + 3B_3^S \epsilon_{ij}^{(2,3S)} \} \quad (30)$$

gdzie $I_0 = \langle |E|^2 \rangle_E / 2$ oznacza natężenie światła padającego. W (30) wprowadziliśmy nieprzywiedlnie niezmienniki rotacyjne rozpraszania symetrycznego:

$$B_1^S = \frac{3}{5} \langle b_\alpha^S(\beta\beta) b_\alpha^{S*}(\sigma\sigma) \rangle_Q \quad (31)$$

$$B_3^S = \frac{1}{5} \langle 5b_\alpha^S(\beta\sigma) b_\alpha^{S*}(\beta\sigma) - 3b_\alpha^S(\beta\beta) b_\alpha^{S*}(\sigma\sigma) \rangle_Q \quad (32)$$

oraz odpowiadające im nieprzywiedlnie tensory spójności drugiego rzędu światła padającego:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{(2,1S)} &= \langle \delta_{ij} |E^2|^2 + 2E_i^* E_j^* E^2 + 2E_i E_j E^{*2} \\ &+ 4E_i E_j |E|^2 \rangle_E / \langle |E|^2 \rangle_E^2 \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{(2,3S)} &= \langle \delta_{ij} (5|E|^4 - |E^2|^2) + 2(5E_i^* E_j - 2E_i E_j^*) |E|^2 \\ &- 2(E_i E_j E^{*2} + E_i^* E_j^* E^2) \rangle_E / \langle |E|^2 \rangle_E^2 \end{aligned} \quad (34)$$

Podobnie na podstawie (27) i (19a) otrzymujemy dla tensora natężenia niesymetrycznego rozpraszania trójfotonowego:

$$I_{ij}^N(2\omega) = \frac{28}{3} A^2 \omega^2 I_0^2 \{ 5B_1^N \epsilon_{ij}^{(2,1N)} + 3B_2^N \epsilon_{ij}^{(2,2N)} \} \quad (35)$$

gdzie nieprzywiedlnie inwarianty rotacyjne rozpraszania niesymetrycznego mają postać:

$$B_1^N = \frac{3}{4} \langle b_\alpha^N(\beta\beta) b_\alpha^{N*}(\delta\delta) \rangle_Q \quad (36)$$

$$B_2^N = \frac{1}{4} \langle 4b_\alpha^N(\beta\delta) b_\alpha^{N*}(\beta\delta) - 3b_\alpha^N(\beta\beta) b_\alpha^{N*}(\delta\delta) \rangle_Q \quad (37)$$

Odpowiadające tym inwariantom tensory spójności drugiego rzędu mają postać:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}^{(2,1N)} = & \langle \delta_{ij} |E^2|^2 + E_i E_j^* E^2 \\ & - E_i E_j E^{*2} - E_i^* E_j^* E^2 \rangle_E / \langle |E|^2 \rangle_E^2 \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}^{(2,2N)} = & \langle \delta_{ij} (2|E|^4 - |E^2|^2) - (E_i E_j^* + 2E_i^* E_j) |E|^2 \\ & + E_i E_j E^{*2} + E_i^* E_j^* E^2 \rangle_E / \langle |E|^2 \rangle_E^2 \end{aligned} \quad (39)$$

W przypadku symetryczno-niesymetrycznym otrzymujemy na podstawie (19a) i (28):

$$I_{ij}^{SN}(2\omega) = 14 A^2 \omega I_0^2 \{ M_1^{SN} \varepsilon_{ij}^{(2,1SN)} + M_1^{NS} f_{ij}^{(2,1SN)} \} \quad (40)$$

gdzie tensory spójności drugiego rzędu mają postać:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}^{(2,1SN)} = & \langle \delta_{ij} |E^2|^2 - 2E_i E_j^* |E|^2 + 2E_i E_j E^{*2} \\ & - E_i^* E_j^* E^2 \rangle_E / \langle |E|^2 \rangle_E^2 \end{aligned} \quad (41)$$

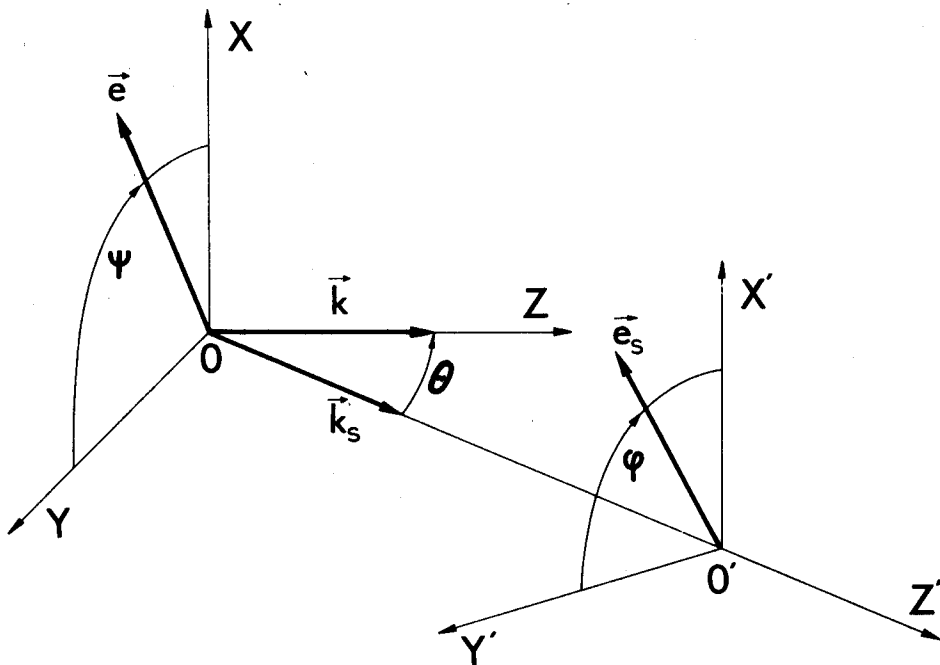
$$\begin{aligned} f_{ij}^{(2,1SN)} = & \langle \delta_{ij} |E^2|^2 - 2E_i E_j^* |E|^2 - E_i E_j E^{*2} \\ & + 2E_i^* E_j^* E^2 \rangle_E / \langle |E|^2 \rangle_E^2 \end{aligned} \quad (42)$$

4. ROZKŁAD KĄTOWY NATĘŻENIA ŚWIATŁA ROZPROSZONEGO

Przyjmijmy geometrię rozpraszania światła przedstawioną na rys.1. Wówczas wektory jednostkowe pola elektrycznego fali padającej i rozproszonej są określone następująco:

$$\vec{e} = \vec{x} \sin \psi + e^{i\Delta} \vec{y} \cos \psi \quad (43)$$

$$\vec{e}_s = \vec{x} \sin \varphi + e^{i\delta} (\vec{y} \cos \theta - \vec{z} \sin \theta) \cos \varphi \quad (44)$$



Rys.1. Układy osi współrzędnych do obliczania rozkładu kątownego oraz stanów polaryzacji światła rozproszonego

Fig.1. Coordinate systems for calculation of the angular distribution and polarization states of scattered light

gdzie \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} są wektorami jednostkowymi wzdłuż osi XYZ układu laboratoryjnego, w którym zadane jest pole elektryczne $\vec{E} = \vec{E} e^{i\Delta}$ fali padającej. Równania (43) i (44) zawierają wszystkie możliwe stany polaryzacyjne światła padającego i rozproszonego. I tak dla $\Delta = 0$ światło padające będzie liniowo spolaryzowane pod kątem ψ do płaszczyzny obserwacji YZ:

$$\vec{e} = \vec{x} \sin \psi + \vec{y} \cos \psi \quad (43a)$$

Jeśli składowa \vec{y} pola jest przesunięta w fazie o $\Delta = \pm \pi/2$, wtedy mamy dla fali spolaryzowanej eliptycznie:

$$\vec{e}_{\pm} = \vec{x} \sin \psi \pm i \vec{y} \cos \psi \quad (43b)$$

przy czym zgodnie z konwencją momentu pędu przesunięcie fazowe $0 + \pi/2$ odnosi się do fali spolaryzowanej prawoskrętnie, zaś $-\pi/2$ - do fali spolaryzowanej lewoskrętnie. Jeśli dodatkowo $\psi = \pi/4$, wtedy (43b) przedstawia falę o polaryzacji kołowej:

$$\vec{e}_{\pm} = 2^{-1/2} (\vec{x} \pm i\vec{y}) \quad (43c)$$

Naszym zadaniem jest określenie rozkładu kąтового i stanu polaryzacji światła rozproszonego. W tym celu trzeba wyznaczyć odpowiednie składowe tensora natężenia I_{ij} mierzone przez analizator lub układ optyczny przepuszczający światło spolaryzowane prawo- lub lewoskrętnie:

$$I_{e_s e} = e_{si}^* I_{ij} e_{sj} \quad (45)$$

gdzie

$$I_{ij} = I_{ij}^S + I_{ij}^N + I_{ij}^{SN} \quad (46)$$

przy czym w przypadku rozpraszania trójfotonowego poszczególne wkłady określone są wzorami (30), (34) i (39). Wobec definicji (45) mamy:

$$I_{e_s e}^S(2\omega) = \frac{4}{3} A^2 \omega I_0^2 \left\{ 7 B_1^S g_{e_s e}^{(2,1S)} + 3 B_3^S g_{e_s e}^{(2,3S)} \right\} \quad (30a)$$

$$I_{e_s e}^N(2\omega) = \frac{28}{3} A^2 \omega I_0^2 \left\{ 5 B_1^N g_{e_s e}^{(2,1N)} + 3 B_2^N g_{e_s e}^{(2,2N)} \right\} \quad (35a)$$

$$I_{e_s e}^{SN}(2\omega) = 14 A^2 \omega I_0^2 \left\{ M_1^{SN} g_{e_s e}^{(2,1SN)} + M_1^{SN} f_{e_s e}^{(2,1SN)} \right\} \quad (40a)$$

gdzie odpowiednie funkcje spójności drugiego rzędu mają postać ($\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}_s = \vec{e}^* \cdot \vec{e} = 1$):

$$g_{e_s e}^{(2,1S)} = g_e^{(2)} \left\langle (\vec{e} \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) + 4 (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) + 2 (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) + 2 (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}^*) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) (\vec{e} \cdot \vec{e}) \right\rangle_E \quad (33a)$$

$$g_{e_s e}^{(2,3S)} = g_e^{(2)} \left\langle 5 - (\vec{e} \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) + 10 (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}^*) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}) - 4 (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) - 2 (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) - 2 (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}^*) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) (\vec{e} \cdot \vec{e}) \right\rangle \quad (34a)$$

$$g_{e_e}^{(2,1N)} = g_e^{(2)} \left\langle (\vec{e} \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) + (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) - (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) - (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}^*) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) (\vec{e} \cdot \vec{e}) \right\rangle_E \quad (38a)$$

$$g_{e_s e_s}^{(2,2N)} = g_e^{(2)} \left\langle 2 - (\vec{e} \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) - (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) - 2(\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}^*) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}) + (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) + (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}^*) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) (\vec{e} \cdot \vec{e}) \right\rangle_E \quad (39a)$$

$$g_{e_e}^{(2,1SN)} = g_e^{(2)} \left\langle (\vec{e} \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) - 2(\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) + 2(\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) - (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}^*) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) (\vec{e} \cdot \vec{e}) \right\rangle_E \quad (41a)$$

$$f_{e_e}^{(2,1SN)} = g_e^{(2)} \left\langle (\vec{e} \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) - 2(\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) - (\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}) (\vec{e}^* \cdot \vec{e}^*) + 2(\vec{e}_s^* \cdot \vec{e}^*) (\vec{e}_s \cdot \vec{e}^*) (\vec{e} \cdot \vec{e}) \right\rangle_E \quad (42a)$$

gdzie wprowadziliśmy stopień spójności drugiego rzędu dla światła padającego:

$$g_e^{(2)} = \frac{\langle |E|^4 \rangle_E}{\langle |E|^2 \rangle_E^2} \quad (47)$$

Wartość liczbowa stopnia spójności (47) zależy od rodzaju statystyki fotonów. W szczególności, dla światła idealnie spójnego $g_e^{(2)}=1$, natomiast dla światła chaotycznego o gaussowskim rozkładzie amplitudy $g_e^{(2)}=2$. W ten sposób efektywność nieliniowego rozpraszania światła uwarunkowana jest statystyczną naturą światła w przeciwieństwie do liniowego rozpraszania światła dla którego zawsze $g_e^{(1)}=1$.

4.1. ŚWIATŁO PADAJĄCE SPOLARYZOWANE LINIOWO

Rozpatrzmy światło padające liniowo spolaryzowane (43a) w płaszczyźnie wertykalnej ($\psi = 90^\circ$); wtedy otrzymujemy dla poszczególnych rozprożeń (30a), (35a) i (40a):

$$I_{e_s V}^S(2\omega) = \frac{4}{3} A^2 \omega I_0^2 g_e^{(2)} \left(7 B_1^S \langle 9 - 8 \cos^2 \varphi \rangle_E + 6 B_3^S \langle 3 - \cos^2 \varphi \rangle_E \right) \quad (48)$$

$$I_{e_{SV}}^N(2\omega) = \frac{28}{3} A^2 \omega I_0^2 \epsilon_e^{(2)} (5 B_1^N + 3 B_2^N) \langle \cos^2 \varphi \rangle_E \quad (49)$$

$$I_{e_{SV}}^{SN}(2\omega) = 28 A^2 \omega I_0^2 \epsilon_e^{(2)} M_T^{SN} \langle \cos^2 \varphi \rangle_E \quad (50)$$

gdzie

$$\begin{aligned} M_T^{SN} &= \frac{1}{2} M_1^{SN} + \frac{1}{2} M_1^{NS} \\ &= \frac{1}{2} \langle b_\alpha^S(\beta\beta) b_\alpha^{N*}(\gamma\gamma) + b_\alpha^N(\beta\beta) b_\alpha^{S*}(\gamma\gamma) \rangle \end{aligned} \quad (51)$$

Jeśli światło liniowo spolaryzowane drga w płaszczyźnie horyzontalnej ($\psi = 0^\circ$), wtedy otrzymujemy:

$$\begin{aligned} I_{e_{SH}}^S(2\omega) &= \frac{4}{3} A^2 \omega I_0^2 \epsilon_e^{(2)} (7 B_1^S \langle 1 + 8 \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \rangle_E \\ &\quad + 6 B_3^S \langle 2 + \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \rangle_E) \end{aligned} \quad (52)$$

$$I_{e_{SH}}^N(2\omega) = \frac{28}{3} A^2 \omega I_0^2 \epsilon_e^{(2)} (5 B_1^N + 3 B_2^N) \langle 1 - \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \rangle_E \quad (53)$$

$$I_{e_{SH}}^{SN}(2\omega) = 28 A^2 \omega I_0^2 \epsilon_e^{(2)} M_T^{SN} \langle 1 - \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \rangle_E \quad (54)$$

4.2. ŚWIATŁO PADAJĄCE SPOLARYZOWANE KOŁOWO

W przypadku światła padającego spolaryzowanego kołowo, z uwagi na (43c) mamy dodatkowo $\vec{e}_\pm \cdot \vec{e}_\pm = \vec{e}_\pm^* \cdot \vec{e}_\pm^* = 0$, oraz

$$(\vec{e}_\pm^* \cdot \vec{e}_\pm) (\vec{e}_\pm \cdot \vec{e}_\pm^*) = \frac{1}{2} (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \pm \sin 2\varphi \cos \theta \sin \vartheta)$$

$$(\vec{e}_\pm^* \cdot \vec{e}_\pm^*) (\vec{e}_\pm \cdot \vec{e}_\pm) = \frac{1}{2} (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \mp \sin 2\varphi \cos \theta \sin \vartheta)$$

Natężenia (30a), (35a) i (40a) przyjmują teraz postać:

$$\begin{aligned} I_{e_{S\pm}}^S &= \frac{4}{3} A^2 \omega I_0^2 \epsilon_\pm^{(2)} \left\{ 14 B_1^S \langle \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \right. \\ &\quad \left. \pm \sin 2\varphi \cos \theta \sin \vartheta \rangle_E \right. \\ &\quad \left. + 3 B_3^S \langle 5 + 3 \sin^2 \varphi + 3 \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \right. \end{aligned} \quad (55)$$

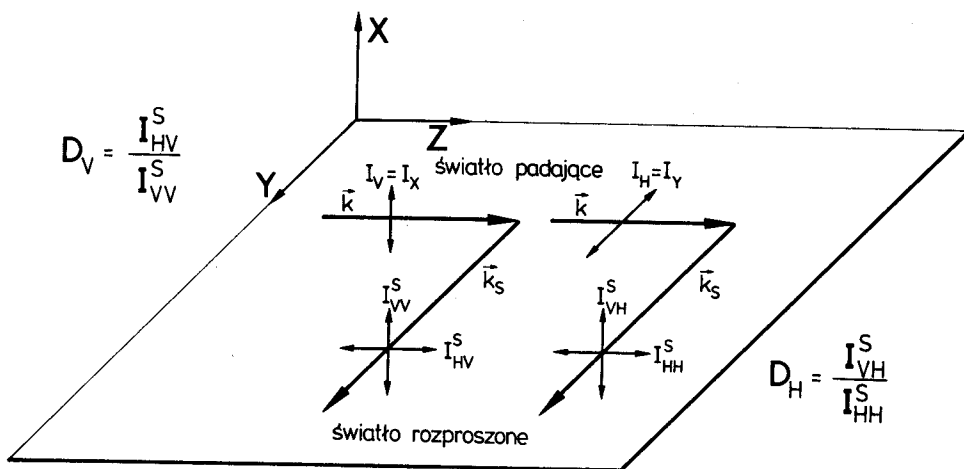
$$I_{e_{s\pm}}^N = \frac{14}{3} A^2 \omega I_0^2 \epsilon_{\pm}^{(2)} \left\{ 5 B_1^N \langle \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \right. \\ \left. \pm \sin 2\varphi \cos \theta \sin \delta \rangle_E \right. \\ \left. + 3 B_2^N \langle 4 - 3 \sin^2 \varphi - 3 \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \right. \\ \left. \pm \sin 2\varphi \cos \theta \sin \delta \rangle_E \right\} \quad (56)$$

$$I_{e_{s\pm}}^{SN} = -28 A^2 \omega I_0^2 \epsilon_{\pm}^{(2)} M_T^{SN} \langle \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \rangle_E \\ \pm \sin 2\varphi \cos \theta \sin \delta \rangle_E \quad (57)$$

5. STOPIEŃ DEPOLARYZACJI ŚWIATŁA ROZPROSZONEGO

Geometria obserwacji stopnia depolaryzacji światła rozproszonego przedstawiona jest na rys. 2. Stopień depolaryzacji przy świetle padającym spolaryzowanym liniowo w płaszczyźnie wertykalnej jest z definicji:

$$D_V = \frac{I_{HV}^S}{I_{VV}^S}$$



Rys.2. Układ do określania wertykalnych i horyzontalnych składowych natężenia światła rozproszonego obserwowanego w płaszczyźnie YZ, przy padającym świetle spolaryzowanym wertykalnie I_V lub horyzontalnie I_H

Fig.2. Geometry for the determination of the vertical and horizontal intensity components of scattered light observed in the YZ-plane, for vertically polarized I_V and horizontally polarized I_H incident light

Obliczając składowe I_{HV} i I_{VY} na podstawie równań (48-50) dla $\varphi=0^\circ$ i odpowiednio $\varphi=90^\circ$ mamy:

$$D_V^{2\omega} = \frac{7 B_1^S + 12 B_3^S + 35 B_1^N + 21 B_2^N + 21 M_T^{SN}}{63 B_1^S + 18 B_3^S} \quad (59)$$

Podobnie definiujemy stopień depolaryzacji dla światła padającego spolaryzowanego liniowo w płaszczyźnie horyzontalnej:

$$D_H = \frac{I_{VH}}{I_{HH}} \quad (60)$$

wobec czego otrzymujemy na podstawie (52-54)

$$D_H^{2\omega} = \frac{7B_1^S + 12B_3^S + 7(5B_1^N + 3B_2^N) + 21M_T^{SN}}{7B_1^S(1+8 \cos^2 \theta) + 6 B_3^S(2+\cos^2 \theta) + 7(5B_1^N + 3B_2^N + 3M_T^{SN}) \sin^2 \theta} \quad (61)$$

Przy zaniedbaniu części niesymetrycznej oraz symetryczno-niesymetrycznej, (59) i (61) przechodzą w otrzymane poprzednio wzory /14, 18/.

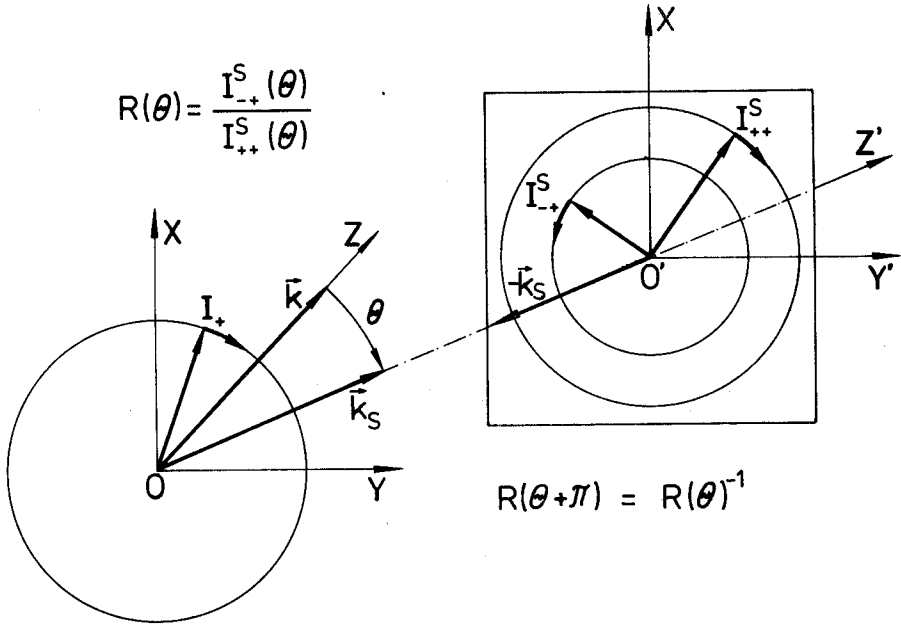
6. WSPÓŁCZYNNIK ODWRÓCENIA

Założmy, że światło padające jest kołowo spolaryzowane prawoskrętnie. Na podstawie (55 - 57) można obliczyć składowe I_{++} i I_{--} , przyjmując $\varphi = \pi/4$ oraz $\delta = \pm \pi/2$. Definiując współczynnik odwrócenia jako stosunek (rys.3):

$$R_+ = \frac{I_{--}}{I_{++}} \quad (62)$$

dostajemy

$$R_+^{2\omega}(\theta) = \left\{ (28B_1^S + 35B_1^N - 42M_T^{SN})(1-\cos \theta)^2 + 6B_3^S(13+14 \cos \theta + 3 \cos^2 \theta) + 21B_2^N(5-2\cos \theta - 3\cos^2 \theta) \right\} \cdot \left\{ (28B_1^S + 35B_1^N - 42M_T^{SN})(1+\cos \theta)^2 + 6B_3^S(13-14 \cos \theta + 3 \cos^2 \theta) + 21B_2^N(5 + 2\cos \theta - 3 \cos^2 \theta) \right\}^{-1} \quad (63)$$



Rys.3. Obserwacja współczynnika odwrócenia dla konwencji momentu pędu. Pod wpływem światła padającego kołowo spolaryzowanego o prawej skrętności I_+ powstają w świetle rozproszonym dwie składowe kołowo spolaryzowane skrętności prawej I_{++} i lewej I_{-+}

Fig.3. Observation of the Reversal Ratio, on the angular momentum convention. Under the action of incident light, circularly polarized in the right sense I_+ , two circularly polarized components appear in the scattered light, one right-circular I_{++} and the other left-circular I_{-+} .

stąd przy rozpraszaniu do przodu ($\theta = 0^\circ$)

$$R_+^{2\omega}(0^\circ) = \frac{45 B_3^S}{28B_1^S + 3B_3^S + 35B_1^N + 21B_2^N - 42 M_T^{SN}} \quad (64)$$

Ograniczając się tylko do rozpraszania symetrycznego otrzymamy z (63) i (64) wyprowadzone poprzednio wzory /14/.

7. WNIOSKI

Odrzucając założenie Kleinmanna o całkowitej symetrii tensora hiperpolaryzowalności $b_{ijk}^{2\omega}$ otrzymaliśmy w ogólności, obok symetrycznego rozproszenia trójfotonowego, również dodatkowe rozproszenia niesymetryczne i symetryczno-niesymetryczne. Występowanie poszczególnych rozproszeń zależy od warunków fizycznych, czyli od rodzaju symetrii molekuli oraz stosunku częstości drgań światła do częstości drgań molekularnych. Ogólna liczba 5 nieprzywiedlnych niezmienników rotacyjnych może być w określo-

nych sytuacjach zmniejszona do 4, 3, 2 lub 1. Daje to możliwość określenia liczbowej wartości niezmienników molekularnych dla odpowiednio dobranych warunków obserwacji rozproszenia hiperrejlejowskiego lub hiper-ramanowskiego. Można mierzyć w doświadczeniu nie tylko stopień depolaryzacji lub współczynnik odwrócenia, ale również inne wielkości dla innych stanów polaryzacji /23-28/ oraz odpowiednich modeli struktury światła padającego /29, 30, 24, 13, 14, 20/.

Dr hab. M.Kozierowskiemu oraz dr T.Bancewiczowi dziękuję serdecznie za przeczytanie rękopisu pracy i przekazane uwagi.

Praca wykonana w ramach problemu CPBP o1.12.5.

LITERATURA

1. Kielich, S., Acta Phys. Polon. 24, 135 (1964).
2. Terhune, R.W., Maker, P.D., Savage, C.M., Phys. Rev. Lett. 14, 681 (1965).
3. Cyvin, S.J., Rauch, J.E., Decius, J.C., J. Chem. Phys. 43, 4083 (1965).
4. Placzek, G., Handbuch der Radiologie 6, 205 (1934).
5. Ożgo, Z., Rozprawa habilitacyjna, UAM, 1975.
6. Christie, J.H., Lockwood, D.J., J. Chem. Phys. 54, 1142 (1971).
7. Altmann, K., Strey, G., Z. Naturforsch. 32a, 307 (1977).
8. Andrews, D.L., Thirunamachandran, T., J. Chem. Phys. 68, 2941 (1978).
9. Bancewicz, T., Ożgo, Z., Kielich, S., J. Raman Spectroscopy 1, 177 (1973); Acta Phys. Polon. A47, 645 (1975).
10. French, M.J., Long, D.A., Molecular Spectroscopy 4, 225 (1976).
11. Kielich, S., Molekularna optyka nieliniowa. PWN, Warszawa, 1977 (rozzs. wyd. ros. Izd. Nauka, Moskwa, 1981).
12. French, M.J., Chemical Applications of Nonlinear Raman Spectroscopy (ed. A.B. Harvey) Academic Press, New York, 1981, Ch. 6.
13. Altmann, K., Strey, G., Raman Spectroscopy 12, 1 (1982).
14. Kielich, S., Progress in Optics 20, 155 (1983).
15. Striżewski, V.L., Klimenko, V.M., Z. Eksp. Teor. Fiz. 53, 244 (1967).
16. Kielich, S., Acta Phys. Polon. 33, 89 (1968).
17. Stanton, L., Molecular Physics 23, 601 (1972).
18. Kielich, S., Kozierowski, M., Optics Comm. 4, 395 (1972); Acta Phys. Polon. A45, 231 (1974).
19. Ożgo, Z., Kielich, S., Physica 72, 191 (1974).
20. Striżewski, V.L., Kvantovaya Elektronika 6, 165 (1972).
21. Jerphagnon, J., Chemla, D., Bonneville, R., Adv. Phys. 27, 609 (1978).
22. Kielich, S., Acta Phys. Polon. 20, 433 (1961).
23. Long, D.A., Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, London, 1977.
24. Andrews D.L., Thirunamachandran, T., Optics Comm. 22, 312 (1977).
25. Bonneville, R., Chemla, D.S., Phys. Rev. A17, 2046 (1978).
26. Ilynsky, Yu.A., Taranukhin, V.S., Kvantovaya Elektronika 1, 1799 (1974).

27. Manakov, N.L., Ovsiannikov, V.D., Optika i Spektroskopia 48, 651 (1980).
28. Andrews, D.L., Harlow, M.J., Molecular Physics 49, 937 (1983).
29. Born, M., Wolf, E., Principles of Optics, Pergamon Press (New York, 1964).
30. Loudon, R., The Quantum Theory of Light, Oxford University Press, 1973.