ROZDZIAŁ VII

NIELINIOWE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA LASEROWEGO

1. RODZAJE NIELINIOWYCH ROZPROSZEŃ ŚWIATŁA

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

$$I^R = A^\omega I, \tag{1}$$

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

Jeśli natężenie światła padającego jest bardzo duże, tak jak to ma miejsce w przypadku światła laserów, to I^R może być na ogół nieliniową funkcją I (Kielich 1962, 1964):

$$I^R = A^\omega I + (B^\omega + B^{2\omega}) I^2 + (C^\omega + C^{2\omega} + C^{3\omega}) I^3 + \ldots \tag{2}$$

Współczynniki B^ω i C^ω określają nieliniowe zmiany natężenia światła rozproszonego z częstością ω. Współczynniki $B^{2\omega}$ i $C^{2\omega}$ określają *nieliniowe rozproszenie sprężyste* z podwojoną częstością 2ω, natomiast współczynnik $C^{3\omega}$ określa nieliniowe rozpraszanie sprężyste z potrojoną częstością 3ω. W ujęciu kwantowym rozproszenie dwuharmoniczne jest procesem trójfotonowym; dwa fotony padające o częstości ω zostają pochłonięte przez molekułę, która wypromieniowuje następnie foton o podwojonej częstości 2ω. Jest to szczególny przypadek procesu trójfotonowego przedstawionego na rys. VII.1, w którym $\omega_1 = \omega_2 = \omega$. Spontaniczne rozproszenia wielofotonowe omówimy szczegółowo w rozdziale X.

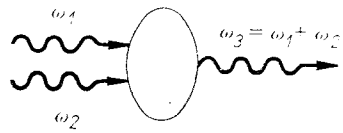
Oprócz rozproszenia wieloharmonicznego możliwe jest również wystąpienie *nieliniowego rozproszenia Rayleigha*, wywołanego optyczną reorientacją molekularną (reorientacja elipsoid polaryzowalności elektronowej molekuł w polu elektrycznym fali świetlnej),

W tym przypadku natężenie światła rozproszonego wyraża się szeregiem potęgowym (Kielich 1964, 1967):

$$I^{R} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n^{\omega}}{T^{n-1}} I^n, \tag{2a}$$

gdzie współczynniki rozwinięcia A_n są funkcjami częstości i zależą od anizotropii liniowej polaryzowalności optycznej molekuł. Widzimy, że natężenie (2a) maleje silnie ze wzrostem temperatury T ośrodka rozpraszającego.

Badania nieliniowego rozpraszania (2a), wywołanego optyczną reorientacją molekularną, pozwalają na określenie znaku i wartości anizotropii molekuł lub cząstek koloidalnych. W substancjach molekularnych reorientacja anizotropowych molekuł w polu elektrycznym wiązki laserowej jest nieznaczna i powoduje trudno mierzalne zmiany natężenia światła rozproszonego (Lalanne i Bothorel 1966, 1967). Aussenegg (1975) obserwował jednakże nieliniowe zmiany światła rozproszonego wywołane stałym polem elektrycznym w cieczach molekularnych. W rozcieńczonych roztworach makromolekuł lub zawiesinach koloidalnych reorientacja optyczna jest znaczna i może nastąpić całkowite uporządkowanie asymetrycznych cząstek koloidalnych wzdłuż kierunku drgań wektora elektrycznego liniowo spolaryzowanej wiązki laserowej lub wzdłuż kierunku propagacji niespolaryzowanej (albo spolaryzowanej kołowo). Takie optyczne nasycenie reorientacji powoduje wzrost lub osłabienie natężenia światła rozproszonego zależnie od kształtu makromolekuł lub cząstek koloidalnych (Kielich 1968, 1970). Również dla rozpraszania ramanowskiego otrzymuje się analogiczne do (2a) nieliniowe zmiany natężenia (Kielich, Ożgo i Wołejko 1975), które obserwował Aussenegg (1974) w stałym polu elektrycznym.



Rys. VII.1. Sprężyste rozproszenie trójfotonowe
Dwa fotony o częstościach ω_1 i ω_2 padają na układ molekularny bez środka symetrii, który rozprasza sprężyście trzeci foton o częstości $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$

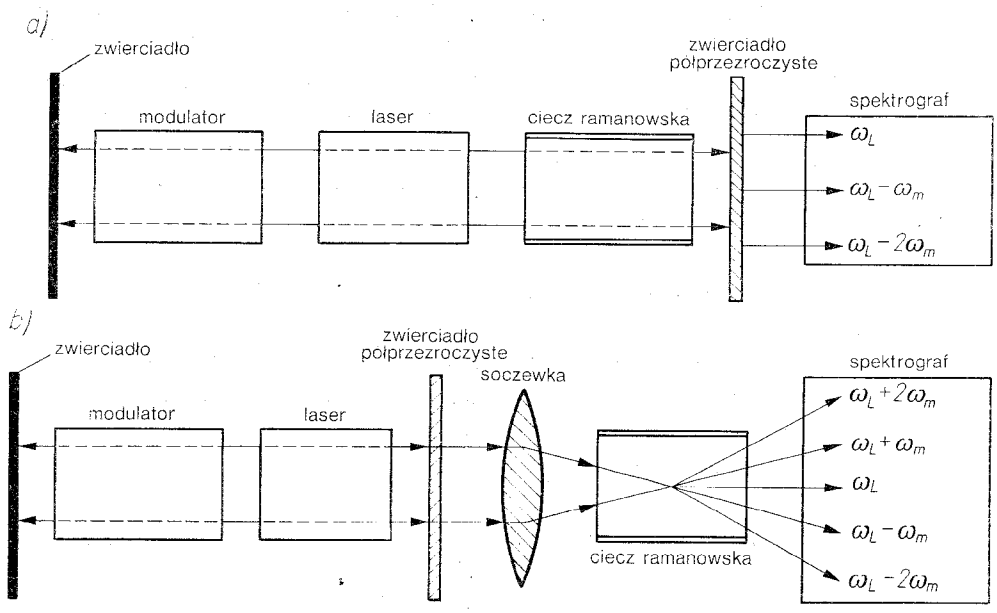
Prócz spontanicznego nieliniowego rozproszenia światła (2), silne światło laserowe wywołuje również wymuszone rozproszenia światła, które omówimy oddzielnie w następnych punktach.

1.1. Wymuszone rozpraszanie Ramana

Woodbury i Ng (1962) zauważyli, że jeśli moduluje się laser rubinowy za pomocą nitrobenzenowej komórki Kerra, to prócz normalnej wiązki laserowej o długości 6943 Å pojawia się silne promieniowanie o długości fali 7670 Å. Eckhardt i współpracownicy (1962) pokazali, że w doświadczeniu tym mamy do czynienia z *wymuszonym rozpraszaniem ramanowskim stokesowskim* zachodzącym w nitrobenzenie (rys. VII.2a). Wprowadzenie różnych cieczy do rezonatora laserowego powoduje wymuszone promieniowanie fal o różnych długościach. Różnice między częstością drgań linii laserowej a częstościa-

mi linii wymuszonego rozpraszania ramanowskiego równe są częstości ω_m drgań oscylacyjnych lub rotacyjnych molekuł danej cieczy. Terhune (1963) umieścił komórkę Kerra na zewnątrz rezonatora laserowego i zaobserwował wymuszone rozproszenie ramanowskie antystokesowskie, widoczne na ekranie w postaci pierścieni współosiowych otaczających wiązkę światła lasera rubinowego (rys. VII.2b). Wymuszone rozpraszanie ramanowskie obserwowano nie tylko w wielu cieczach molekularnych (Stoicheff 1963, Bret 1964, 1965, Maker 1965, Maier 1966, Bisson 1967, Rivoire 1967, Planner 1969, 1971, Aussenegg 1970, 1971), ale również w gazach (Minck 1963, 1966, 1967, Hagenlocker 1967, Ducuing 1967, Culver 1968, Łukasik 1975), ciałach stałych (Eckhardt i Geller 1963, Chiao i Stoicheff 1964, Bisson i Mayer 1967, Schubert i Wilhelmi 1974) i ciekłych kryształach (Narasimha Rao 1971).

Liczne obserwacje pokazały, że właściwości wymuszonego rozpraszania ramanowskiego są różne od właściwości normalnego rozpraszania ramanowskiego. Po pierwsze: istnieje pewna progowa wartość mocy promieniowania wzbudzającego (laserowego), po przekroczeniu której rozproszenie ramanowskie staje się *spójne* (stopień tej spójności zbliżony



Rys. VII.2. Układy doświadczalne do obserwacji wymuszonego rozpraszania ramanowskiego: a) rozpraszająca ciecz ramanowska w rezonatorze laserowym, b) rozpraszająca ciecz ramanowska na zewnątrz rezonatora laserowego

jest do stopnia spójności wiązki lasera). Po drugie: badanie rozkładu kątowego światła rozproszonego wykazało, że promieniowanie stokesowskie posiada największe natężenie w kierunku padającej wiązki laserowej i staje się znikomo małe pod kątem 4° - 5° do kierunku propagacji. Promieniowanie antystokesowskie nie występuje w kierunku wiązki padającej, a tylko pod ściśle określonym kątem do tego kierunku. Jest ono emitowane wzdłuż pobocznic wyraźnie określonych stożków, których rozwartość nie przekracza 10°, a ich grubość — kilku minut. Po trzecie: w określonych warunkach równocześnie z pojawieniem się *linii stokesowskich* o częstości $\omega_S = \omega_L - \omega_m$ pojawiają się *linie anty-*

stokesowskie o częstości $\omega_A = \omega_L + \omega_m$. Oprócz tych linii pierwszego rzędu, najbardziej intensywnych, obserwuje się linie wyższych rzędów przesunięte o dokładne wielokrotności częstości molekularnych ramanowskich $\omega_S^{(n)} = \omega_L - n\omega_m$ i $\omega_A^{(n)} = \omega_L + n\omega_m$ bez wpływu anharmoniczności drgań molekularnych. Przy wzbudzeniu wiązką lasera wielomodowego występuje na ogół rozmycie linii. Po czwarte: szerokość linii ramanowskich zmniejsza się znacznie po przekroczeniu progu wzbudzenia. Wymuszone linie stokesowskie są kilka razy węższe od odpowiednich linii zwykłego rozproszenia ramanowskiego, natomiast linie antystokesowskie są węższe aż kilkadziesiąt razy.

Garmire i Townes (1963) wyjaśnili mechanizm wymuszonego rozpraszania ramanowskiego za pomocą klasycznego modelu zmian momentu dipolowego indukowanego w molekule przez pola elektryczne fali padającej i rozproszonej. Terhune (1963), Javan (1964), Platonienko i Chochłow (1964) oraz Shen i Bloembergen (1965) sformułowali podstawy kwantowej teorii wymuszonego rozpraszania ramanowskiego. Różne aspekty teorii wymuszonego rozpraszania ramanowskiego dyskutowali Haus (1965), Tang (1965), Grob (1965), Rivoire (1965, 1967), Bloembergen (1967), Wallace (1967), Maier (1969), Shimoda (1970), Johnson (1971) i Long (1972). Rivoire i Beaudoin (1968) badali wpływ korelacji molekularnych na zależność wymuszonego rozpraszania ramanowskiego od temperatury. Niestacjonarne procesy stokesowskie w wymuszonym zjawisku Ramana badali Bret (1968), Achmanow (1970), Carman (1970), Maier (1971) oraz Kaiser (1974), Saikan (1972), Lowdermilk (1975).

Fenomenologiczne podstawy teorii wymuszonego rozpraszania światła stanowi rozwiązanie równania falowego (Bloembergen 1965):

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) + \frac{\mu}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \varepsilon \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = -\frac{4\pi\mu}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \boldsymbol{P}^{NL}(\boldsymbol{r}, t), \tag{3}$$

zawierającego nieliniową polaryzację $\boldsymbol{P}^{NL}(\boldsymbol{r}, t)$ indukowaną w ośrodku przez silne pole elektryczne $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$ składające się z pola $\boldsymbol{E}_L$ padającej fali laserowej oraz pól $\boldsymbol{E}_S$ i $\boldsymbol{E}_A$ rozproszonych fal stokesowskiej i antystokesowskiej:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}_L(\boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{E}_S(\boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{E}_A(\boldsymbol{r}, t). \tag{4}$$

W modelu Placzka (1934) tensor polaryzowalności molekularnej jest funkcją współrzędnych normalnych Q:

$$a_{ij}(Q) = a_{ij}(0) + \sum_m \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_m} \right)_0 Q_m + \ldots, \tag{5}$$

wobec czego nieliniowa polaryzacja układu N molekuł będzie określona wyrażeniem:

$$P_i^{NL} = N \left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_m} \right)_0 Q_m E_j. \tag{6}$$

Współrzędna normalna Q_m spełnia równanie ruchu dla oscylatora o częstości drgań ω_{om} i masie m:

$$m \left(\frac{d^2 Q_m}{dt^2} + \Gamma_m \frac{dQ_m}{dt} + \omega_{om}^2 Q_m \right) = F_m(\boldsymbol{r}, t). \tag{7}$$

Siłę działającą na m-ty oscylator ze strony pola elektrycznego E wyznaczamy z hamiltonianu zaburzenia w przybliżeniu dipolowym elektrycznym:

$$H'(\boldsymbol{r}, t) = -\boldsymbol{d}_i \cdot \boldsymbol{E}_i = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_m}\right)_0 Q_m E_i E_j,$$

czyli

$$F_m(\boldsymbol{r}, t) = -\frac{\partial H(\boldsymbol{r}, t)}{\partial Q_m} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_m}\right)_0 E_i E_j; \tag{8}$$

przy zaniedbaniu anizotropii polaryzowalności molekularnej przyjmuje ona postać:

$$F_m(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial a}{\partial Q_m}\right)_0 E^2. \tag{8a}$$

Podstawiając tutaj pole (4) oraz uwzględniając tylko człony mieszane otrzymujemy:

$$F_m(\boldsymbol{r}, t) = \left(\frac{\partial a}{\partial Q_m}\right)_0 (E_L^* E_S + E_L E_A^*). \tag{8b}$$

Niech poszczególne pola w równaniu (4) mają postać:

$$\boldsymbol{E}_L(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}_L(\omega_L, \boldsymbol{k}_L)\, e^{i(\boldsymbol{k}_L \cdot \boldsymbol{r} - \omega_L t)} + z.s., \tag{4a}$$

$$\boldsymbol{E}_S(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}_S(\omega_S, \boldsymbol{k}_S)\, e^{i(\boldsymbol{k}_S \cdot \boldsymbol{r} - \omega_S t)} + z.s., \tag{4b}$$

$$\boldsymbol{E}_A(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}_A(\omega_A, \boldsymbol{k}_A)\, e^{i(\boldsymbol{k}_A \cdot \boldsymbol{r} - \omega_A t)} + z.s., \tag{4c}$$

przy czym spełniony jest warunek synchronizacji fazowej:

$$\Delta \boldsymbol{k} = 2\boldsymbol{k}_L - \boldsymbol{k}_S - \boldsymbol{k}_A. \tag{9}$$

Wobec (3) i (4b) otrzymujemy dla fali stokesowskiej równanie:

$$-k_S^2 \boldsymbol{E}_S + n_S^2 \left(\frac{\omega_S}{c}\right)^2 \boldsymbol{E}_S = 4\pi \left(\frac{\omega_S}{c}\right)^2 \boldsymbol{P}_S^{NL}. \tag{3a}$$

Analogicznie otrzymujemy równania dla pozostałych fal (4a) i (4c).

Przyjmujemy, że zmiany w czasie i przestrzeni współrzędnych normalnych

$$Q_m(\boldsymbol{r}, t) = Q_m^0\, e^{-i(\boldsymbol{k}_m \cdot \boldsymbol{r} - \omega_m t)} + z.s., \tag{10}$$

przy czym mamy

$$\omega_m = \omega_L - \omega_S, \qquad \boldsymbol{k}_m = \boldsymbol{k}_L - \boldsymbol{k}_S, \tag{10a}$$

jeśli zaniedbamy pole antystokesowskie. Przy tych założeniach otrzymujemy na podstawie (7) i (8b):

$$Q_m = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial a}{\partial Q_m}\right)_0 \frac{E_L^* E_S}{\omega_{om}^2 - \omega_m^2 - i\omega_m \Gamma_m}. \tag{10b}$$

Podstawiając to rozwiązanie do (6) otrzymujemy (Lallemand 1971):

$$P_S^{NL} = \chi^{(3)}(-\omega_S, \omega_L, -\omega_L, \omega_S)\, |E_L|^2 E_S, \tag{6a}$$

gdzie

$$\chi_S^{(3)}(-\omega_S, \omega_L, -\omega_L, \omega_S) = \frac{N}{m}\left(\frac{\partial a}{\partial Q_m}\right)^2 \frac{1}{\omega_{om}^2 - \omega_m^2 - i\omega_m \Gamma_m} \tag{11}$$

oznacza nieliniową podatność trzeciego rzędu dla procesu stokesowskiego $\omega_S = \omega_L - \omega_m$.

Podstawiając (6a) do równania (3a) możemy określić wartość wektora falowego $\boldsymbol{k}_S$.

Wartość rzeczywista nieliniowej podatności (11) określa zmiany współczynnika załamania wywołane światłem laserowym o natężeniu $I_L = |E_L|^2$:

$$\Delta n = \frac{2\pi}{n} \operatorname{Re}\{\chi_S^{(3)}\} I_L, \tag{11a}$$

natomiast wartość urojona związana jest ze *współczynnikiem wzmocnienia*

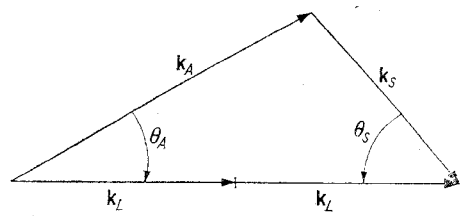
$$g_S = \frac{4\pi\omega_S}{c\, n_S} \operatorname{Im}\{\chi_S^{(3)}\} I_L. \tag{12}$$

Ze wzorów (11) i (12) wynika, że w przypadku rezonansu, $\omega_m = \omega_L - \omega_S$, pole stokesowskie E_S jest wzmacniane dla $\omega_L > \omega_S$, natomiast pole antystokesowskie E_A zostaje osłabiane dla $\omega_L < \omega_A$.

Analogiczne obliczenia można przeprowadzić z uwzględnieniem procesu antystokesowskiego, kiedy mamy warunek (9) decydujący o tym, który z wymuszonych procesów przeważa w danych warunkach (stosunki fazowe pól $\boldsymbol{E}_L$, $\boldsymbol{E}_S$, $\boldsymbol{E}_A$). Kierunki propagacji poszczególnych fal możemy określić, kiedy spełniony jest warunek dopasowania fazowego (rys. VII.3):

$$\Delta \boldsymbol{k} = 2\boldsymbol{k}_L - \boldsymbol{k}_S - \boldsymbol{k}_A = 0. \tag{9a}$$

Równanie to oraz rys. VII.3 wskazują, że wymuszone rozpraszanie ramanowskie jest procesem czterofotonowym: znikają dwa fotony światła laserowego $2\boldsymbol{k}_L$, zamiast których pojawiają się dwa fotony rozproszone, stokesowski $\boldsymbol{k}_S$ i antystokesowski $\boldsymbol{k}_A$ (Chiao 1966, Carman 1966).

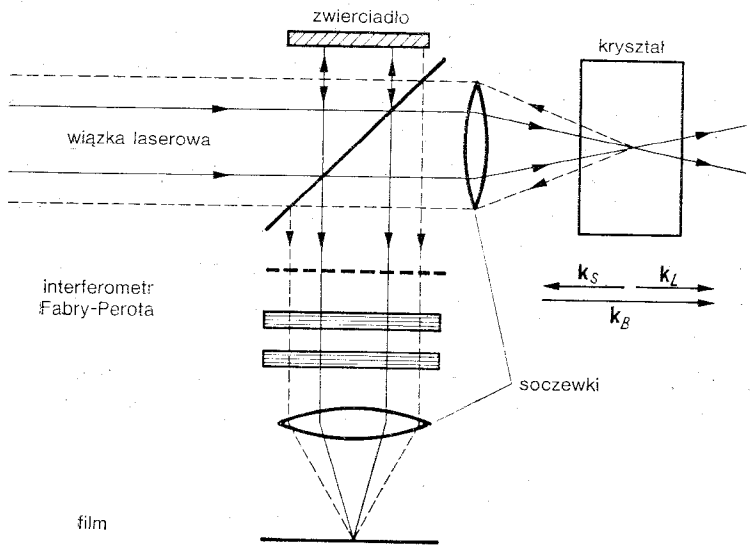


Rys. VII.3. Wymuszone rozpraszanie ramanowskie w warunkach dopasowania fazowego $2\boldsymbol{k}_L = \boldsymbol{k}_S + \boldsymbol{k}_A$
W procesie antystokesowskim rozpraszanie zachodzi tylko pod kątem θ_A do kierunku $\boldsymbol{k}_L$

Dotychczas nie mamy jeszcze pełnego i jasnego obrazu procesów wywołujących wymuszone rozpraszanie ramanowskie, które jest zjawiskiem bardzo złożonym. Ukazują się liczne doniesienia o obserwacjach nowych właściwości wymuszonego rozproszenia ramanowskiego i ich teoretyczne opisy (Grasiuk i Csillag 1969, Alfano i Shapiro 1970, Irslinger 1971, Kelley i Gustafson 1973, Tanno i Inaba 1974, Frey 1974, Begley i Byer 1974, Ilinski 1974, Kudryavtseva 1974, Vlasov 1975, Patel 1972, Kepros 1974, Morgan 1971, Paul 1973, Bräunlich 1972, Penzkofer 1973, Barret 1975).

1.2. Wymuszone rozpraszanie Brillouina

Chiao, Townes i Stoicheff (1964) przeprowadzili pierwsze obserwacje wymuszonego rozpraszania Mandelsztama–Brillouina w kryształach kwarcu i szafiru (rys. VII.4). W ślad za tym odkryciem obserwowano wymuszone rozproszenie Brillouina również w cieczach (Garmire 1964, Brewer 1964, 1965, Giuliano 1964, 1965, Wiggins 1965, Pine 1966, Maier 1966, 1971, Wick 1966, Barocchi 1967, Bloom 1974), gazach sprężonych (Masz i Fabie-



Rys. VII.4. Układ Chiao, Townesa i Stoicheffa (1964) do obserwacji wymuszonego rozpraszania Brillouina w kryształach Światło lasera zaznaczone jest liniami ciągłymi, natomiast rozproszone — liniami przerywanymi

linskij 1965, Hagenlocker 1965, 1967, Rank 1965, 1970, Minck 1967), szkłach (Masz i Fabielinskij 1965, Ippen 1972) oraz ciałach krystalicznych (Takuma 1964, Hsu 1965, Brewer 1965, Krivokhiza 1966, De Martini 1966, Rank 1966, Wick 1966, Winterling 1968, Gordon 1966).

Jeśli w wymuszonym rozpraszaniu ramanowskim promieniowanie stokesowskie jest maksymalne w kierunku propagacji wiązki laserowej ($\theta=0°$, rozpraszanie do przodu), to w wymuszonym rozpraszaniu Brillouina maksymalne promieniowanie zachodzi w kierunku przeciwnym do propagacji wiązki laserowej ($\theta=180°$, rozpraszanie wstecz). W cieczach progi wzbudzenia obu procesów są prawie takie same.

W ujęciu kwantowym wymuszone rozpraszanie Brillouina jest procesem analogicznym do wymuszonego rozpraszania Ramana, w którym zamiast fotonów optycznych występują fonony akustyczne. Inaczej mówiąc, jeśli w wymuszonym rozpraszaniu ramanowskim główną rolę odgrywają właściwości oddzielnych molekuł, to w wymuszonym rozpraszaniu Brillouina decydują właściwości całego ośrodka, gazu sprężonego, cieczy lub kryształu. Różnica ta została zauważona już w doświadczeniach Debye'a–Searsa (1932) oraz Lucasa i Biquarda (1932) z dyfrakcją światła na fali ultradźwiękowej w cieczy. Mianowicie ciecz, przez którą przechodzi fala ultradźwiękowa zachowuje się w stosunku do światła

jak objętościowa siatka dyfrakcyjna. Badania dyfrakcji światła na ultradźwiękach pozwalają określić prędkość i absorpcję fal akustycznych (Fabielinskij 1968).

Wymuszone rozpraszanie Brillouina można objaśnić na podstawie teorii fluktuacji Smoluchowskiego (1908) i Einsteina (1910). Adiabatyczne fluktuacje gęstości lub fluktuacje ciśnienia można rozpatrywać jako fale sprężyste o różnych częstościach (widmo) rozchodzące się we wszystkich możliwych kierunkach wewnątrz rozpatrywanej objętości. Z drugiej strony badanie ciepła właściwego ciał stałych doprowadziło do koncepcji cieplnych fal sprężystych Debye'a. Według Mandelsztama fale fluktuacji gęstości Einsteina są równoważne termicznym falom sprężystym Debye'a. W tym przypadku światło rozproszone wynika z dyfrakcji światła na sprężystych falach Debye'a. Według Brillouina (1922) fala świetlna oddziaływa z falą sprężystą ośrodka za pośrednictwem elektrostrykcji. W przypadku słabego światła elektrostrykcja jest tak nieznaczna, że nie może zmienić wewnętrznych ruchów ciał. Jednakże gigantyczne impulsy laserowe mogą wywołać ciśnienie elektrostrykcyjne rzędu tysięcy atmosfer. Takie ciśnienia mogą już w sposób istotny zmieniać wewnętrzne ruchy ciał stwarzając nowe warunki dla intensywnego rozpraszania światła. W tym ujęciu wymuszone rozpraszanie Brillouina polega na nieliniowym oddziaływaniu silnej wiązki laserowej ze słabymi początkowo polami światła rozproszonego wywołanego elektrostrykcją.

Ilościowe opisanie wymuszonego procesu Brillouina wymaga równoczesnego rozwiązania nieliniowego równania falowego (3) oraz równania na ciśnienie p (Starunow i Fabielinskij 1969):

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}=\nabla^2\left\{v^2 p+\frac{\eta}{\rho}\frac{\partial p}{\partial t}-\frac{1}{8\pi\beta_S}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_S E^2\right\}, \tag{13}$$

gdzie v jest prędkością fazową fali ciśnienia, η — lepkością cieczy, β_S — współczynnik ściśliwości adiabatycznej. W równaniu tym zaniedbano wymuszone zmiany temperatury.

Działanie silnego światła zmienia przenikalność elektryczną ośrodka ε w wyniku czego powstaje nieliniowa polaryzacja elektryczna

$$4\pi \boldsymbol{P}^{\mathrm{NL}}(\boldsymbol{r}, t)=\Delta\varepsilon\, \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t), \tag{14}$$

gdzie zmiany przenikalności elektrycznej

$$\Delta\varepsilon(p, S)=\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\right)_{S,E}\Delta p+\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial S}\right)_{p,E}\Delta S. \tag{15}$$

Niekiedy zamiast równania (13) postuluje się równanie na zmiany gęstości:

$$\frac{\partial^2\bar{\rho}}{\partial t^2}=\nabla^2\left\{\frac{v^2}{\gamma}\rho+\frac{\eta}{\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)+\frac{\rho}{8\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)E^2\right\}, \tag{13a}$$

przy czym $\gamma=C_p/C_v$. Należy również równanie (15) zastąpić następującym:

$$\Delta\varepsilon(\rho, T)=\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_{T,E}\Delta\rho+\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_{\rho,E}\Delta T. \tag{15a}$$

Rozwiązanie układu równań (3), (13) i (14) jest zadaniem złożonym i wykonalnym przy określonych założeniach upraszczających (Tang 1966, Kroll 1965, 1971, Wang 1969).

Nie wnikając w te szczegóły ograniczymy się do napisania wzoru na współczynnik wzmocnienia dla wymuszonego rozpraszania Brillouina wywołanego elektrostrykcją:

$$g_B = \frac{\omega_S^2 \rho}{ncv} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_T^2 \frac{\Gamma_B I_L}{4(\omega - \omega_B)^2 + \Gamma_B^2}, \tag{16}$$

gdzie $\Gamma_B = \eta k_B^2/\rho$.

Wzmocnienie natężenia wymuszonego rozpraszania Brillouina I_B ma charakter eksponencjalny:

$$I_B = I_B^0 \exp(g_B l), \tag{17}$$

gdzie l jest długością ośrodka rozpraszającego, natomiast I_B^0 można określić z danych spontanicznego rozproszenia Brillouina.

Opracowano różne wersje teorii wymuszonego rozpraszania Brillouina, których nie będziemy tutaj omawiać (Kastler 1964, 1965, Shen 1965, Yariv 1965, Brewer 1965, Tang 1966, Lambropoulas 1966, Hagenlocker 1967, Barocchi 1969, 1971, Wang 1970, Johnson 1971, Maier 1971, Harrison 1973).

1.3. Wymuszone rozpraszanie Rayleigha

Fabielinskij i współpracownicy (1965) odkryli wymuszone rozpraszanie w skrzydle linii Rayleigha, wywołane reorientacją anizotropowych molekuł w polu elektrycznym światła laserowego. Zjawisko to badali następnie Rank i inni (1967).

Według teorii Bloembergena i Lallemanda (1966), opartej na modelu dyfuzji rotacyjnej Debye'a, nieliniowa podatność trzeciego rzędu wyraża się wzorem:

$$\chi_R^{(3)}(-\omega_S, -\omega_L \;\; \omega_L, \omega_S) = \frac{N(a_{||} - a_\perp)^2}{45kT} \frac{1}{1 + i(\omega_L - \omega_S)\tau_B}. \tag{18}$$

Część urojona tej podatności jest minimalna dla $\omega_S = \omega_L - \tau_B^{-1}$. Zgodnie ze wzorem (12) przy tej częstości mamy maksimum wzmocnienia wymuszonego rozpraszania w skrzydle linii Rayleigha.

Herman (1967) aby wyjaśnić obserwacje Wigginsa (1967), rozszerzył teorię Bloembergena–Lallemanda (1966) na przypadek nasycenia wywołanego bardzo silnym polem laserowym.

Herman i Gray (1967) zwrócili uwagę na możliwość obserwacji również wymuszonego rozpraszania Rayleigha wywołanego elektrostrykcją i absorpcją światła. Teorię tę rozwinęli następnie Starunow i Fabielinskij (1969) oraz Fabielinskij (1972) uwzględniając zamiast absorpcji efekt elektrokaloryczny zarówno dla procesów stacjonarnych jak i niestacjonarnych. Key i Harrison (1972) Wang i Herman (1973) oraz Harrison (1973) analizowali ilościowo rolę elektrostrykcji i efektu elektrokalorycznego w wymuszonym rozpraszaniu Rayleigha, przy czym Enns (1975) zwrócił uwagę, aby w obliczeniach tych efektów stosować właściwą reprezentację dla parametrów termodynamicznych p, S; ρ, T itd. W świetle tych teorii należy w ogólności uwzględniać rozproszenia wywołane zarówno zmianami gęstości jak i temperatury, które zawarte są w następujących równaniach hydro-

dynamicznych (Starunow 1969, Fabielinskij 1972, Harrison 1973, Wang 1973):

$$\frac{\partial^2 \bar{\rho}}{\partial t^2} - \nabla^2 \left\{ \frac{v^2}{\gamma} + \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} \right\} = \frac{v^2}{\gamma} \alpha_T \rho \nabla^2 T - \operatorname{div} f_e, \tag{19}$$

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} - K \nabla^2 T - \frac{C_v(\gamma - 1)}{\alpha_T} \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{dQ}{dt}. \tag{20}$$

Tutaj gęstość siły elektrycznej wynosi

$$f_e = \frac{\rho}{8\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \operatorname{grad} E^2 - \frac{E^2}{8\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho \operatorname{grad} T, \tag{21}$$

zaś zmiana ilości ciepła wydzielonego w ośrodku w wyniku absorpcji i efektu elektrokalorycznego

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{nc}{4\pi} \alpha_I E^2 - \frac{1}{8\pi} T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho \frac{dE^2}{dt}, \tag{22}$$

gdzie α_I jest współczynnikiem absorpcji światła, K – współczynnikiem przewodnictwa cieplnego.

Na podstawie równań (19) - (22) otrzymujemy w przypadku stacjonarnym na współczynnik wzmocnienia wymuszonego rozpraszania Rayleigha:

$$g_{RS} = (g_{RS}^e - g_{RS}^a) \frac{4\omega \Gamma_{RS}}{4\omega^2 + \Gamma_{RS}^2}, \tag{23}$$

gdzie oznaczyliśmy maksymalne wartości (dla $\omega = \pm \Gamma_{RS}/2$) wynikające z elektrostrykcji i absorpcji:

$$g_{RS}^e = \frac{\omega_S \rho (\gamma - 1)}{4c^2 n^2 v^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 I_L, \tag{23a}$$

$$g_{RS}^a = \frac{\omega_S \beta_T \alpha_I}{cnC_p \Gamma_{RS}} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_T I_L. \tag{23b}$$

Analizowano również teoretycznie ewolucje w czasie wymuszonego rozpraszania Rayleigha (Rother 1969, Creaser 1972) oraz jego zachowanie pod wpływem impulsów laserowych ultrakrótkich (Pohl 1969, Batra 1971, Rangnekar 1972).

Przewidziane przez Hermana (1967) wymuszone rozpraszanie Rayleigha wywołane absorpcją światła (pierwszy człon w równaniu (22)) obserwowali w cieczach Rank i współpracownicy (1967), Wiggins (1968) oraz Smith (1975). Zaitsew i Fabielinskij (1967) obserwowali natomiast wymuszone rozpraszanie Rayleigha w cieczach związane z efektem elektrostrykcyjnym lub elektrokalorycznym (drugi człon równania (22)). Ten typ wymuszonego rozpraszania Rayleigha badali dokładnie w cieczach Fabielinskij (1968), Masz (1968), Kysylasow (1970, 1972) oraz Zaitsew (1972). Wymuszone termiczne rozpraszanie Rayleigha obserwowano również w gazach (Wiggins 1968, Dietz 1969, Hsu 1974) oraz mieszaninach gazów (Lowdermilk i Bloembergen 1972).

Sacchi (1971, 1972) obserwował nowe linie w skrzydle Rayleigha wymuszonego rozpraszania wzbudzonego impulsami pikosekundowymi. Vlasov i Fabielinskij (1973) badali subtelną strukturę linii skrzydła Rayleigha wymuszonego rozpraszania światła w cieczach. Peterson (1973) obserwował w tym zjawisku przesunięcie częstości światła rozproszonego.

2. ROZPRASZANIE ŚWIATŁA W OBECNOŚCI SŁABEGO POLA ELEKTRYCZNEGO

Ponieważ wiązka światła padającego może być spolaryzowana liniowo z drganiami równoległymi do płaszczyzny obserwacji ($\varphi_e=90°$) lub do niej prostopadłymi ($\varphi_e=0°$), możemy wprowadzić cztery składowe natężenia światła rozproszonego (rys. V.8 i rys. V.10):

$$\begin{aligned} V_v &= I_v^R(\varphi_e=0°), \qquad V_v = I_v^R(\varphi_e=90°), \\ H_v &= I_v^R(\varphi_e=0°), \qquad H_v = I_v^R(\varphi_e=90°), \end{aligned} \tag{24}$$

które na podstawie wzorów (82a) i (82b) w rozdz. V wyrażają się następująco dla gazów:

$$V_v = R^{-2} I (S_{iz} + 4S_{aniz}) = (1+\tfrac{4}{5}\kappa^2) I_{iz}^R, \tag{24a}$$

$$V_v = H_v = 3R^{-2} I S_{aniz} = \tfrac{3}{5}\kappa^2 I_{iz}^R, \tag{24b}$$

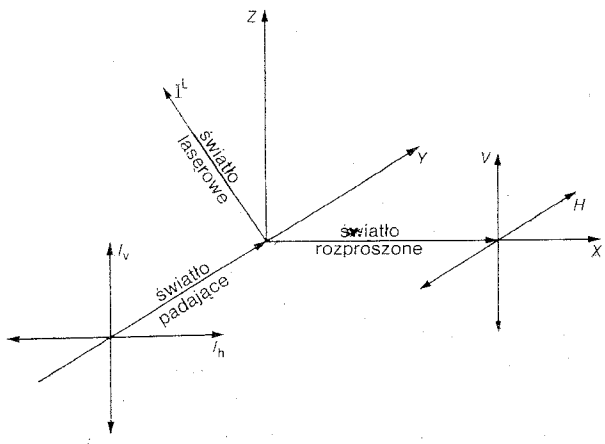
$$H_v(\theta) = R^{-2} I \{S_{iz}\cos^2\theta + S_{aniz}(3+\cos^2\theta)\} = V_v\cos^2\theta + H_v\sin^2\theta, \tag{24c}$$

gdzie przez

$$I_{iz}^R = \frac{N}{R^2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a^2 I = \frac{N}{R^2}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 a^2 I \tag{25}$$

oznaczyliśmy natężenie izotropowego rozpraszania światła.

W tych wyrażeniach duże litery V i H oznaczają składowe natężenia światła rozproszonego odpowiednio dla drgań pionowych i poziomych, zaś małe litery v i h przy V i H wskazują na stan polaryzacji światła padającego (rys. VII.5).



Rys. VII.5. Rozproszenie światła

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

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

$$H_h = V_h = \tfrac{3}{5}\kappa^2 I_{iz}^R \tag{24d}$$

między anizotropowymi składowymi powodującymi depolaryzację światła rozproszonego;

$$D_v = \frac{H_v}{V_v} = \frac{3\kappa^2}{5+4\kappa^2}, \tag{26a}$$

$$D_h = \frac{H_h}{V_h} = 1. \tag{26b}$$

Widzimy, że pomiary depolaryzacji światła rozproszonego oraz jego anizotropowych składowych pozwalają na bezpośrednie określenie anizotropii optycznej molekuł. Do badania rozpraszania stosuje się coraz częściej światło laserowe, którego specyficzne własności, jak spójność, monochromatyczność, równoległość wiązki, znaczna intensywność zapewniają dużą dokładność pomiarów (Lalanne i Bothorel 1966).

Dla padającego światła naturalnego (niespolaryzowanego) składowe pionowa i pozioma mają postać:

$$\begin{aligned} V_n &= \tfrac{1}{2}(V_v + V_h) = \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{7}{5}\kappa^2) I_{iz}^R, \\ H_n &= \tfrac{1}{2}(H_v + H_h) = \tfrac{3}{5}\kappa^2 I_{iz}^R, \end{aligned} \tag{27}$$

natomiast stopień depolaryzacji

$$D_n = \frac{H_n}{V_n} = \frac{H_v + H_h}{V_v + V_h} = \frac{6\kappa^2}{5+7\kappa^2}. \tag{26c}$$

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

W przypadku pierwszym, gdy molekuły są optycznie izotropowe, dzięki poprzecznemu charakterowi fal elektromagnetycznych światło rozproszone prostopadłe do promienia padającego jest spolaryzowane liniowo (ściśle spełnione to jest przy rozpraszaniu światła przez izolowane molekuły kuliste). Gdy światło rozproszone pod kątem 90° jest zdepolaryzowane, wówczas oznacza to, że gaz rozpraszający zbudowany jest z molekuł optycznie anizotropowych. Klasyczna teoria rozpraszania światła ustala prosty związek pomiędzy stopniem depolaryzacji i anizotropią polaryzowalności optycznej drobiny. Stopień depolaryzacji światła rozproszonego jest tym większy, im bardziej anizotropowe są molekuły badanego gazu. Rozsądne informacje o optycznych własnościach izolowanych molekuł

uzyskujemy tylko z badań rozpraszania światła w gazach lub roztworach nieskończenie rozcieńczonych. Podobna analiza eksperymentalnych badań nad światłem rozproszonym przez układy gęste jest znacznie trudniejsza z uwagi na to, że w tym przypadku wchodzą w grę różne dodatkowe czynniki związane z istnieniem fluktuacji statystycznych i oddziaływań międzymolekularnych (Kielich 1967).

W drugim przypadku, makromolekuł lub cząstek koloidalnych, depolaryzacja światła rozproszonego związana jest ponadto z rozmiarami i kształtem elementów rozpraszających. Tutaj mamy również do czynienia z asymetrią w kątowym rozkładzie natężenia światła rozproszonego, a mianowicie przy małych kątach występuje silniejsze rozpraszanie niż przy dużych (kąt rozproszenia zmienia się od 0° do 180°). Dla makromolekuł zagadnienia te omówione są w artykułach Sadrona (1954) i Bothorela (1968) oraz monografiach Cwietkowa (1968) i Kerkera (1969).

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

W dalszym ciągu zajmować będziemy się tylko elastycznym rozpraszaniem światła w obecności zewnętrznego pola elektrycznego lub optycznego. W gazach zjawisko to związane jest z dwoma zasadniczymi procesami molekularnymi.

Pierwszy proces wywołany jest orientacją anizotropowych molekuł w zewnętrznym polu elektrycznym (Langevin 1910). Dążeniu molekuł do ustawienia się wzdłuż kierunku pola zewnętrznego przeciwdziała ciągły ruch cieplny, który stara się przywrócić pierwotny izotropowy rozkład molekuł. W rezultacie statystycznego nałożenia się tych dwóch przeciwstawnych sobie procesów ustala się nowy rozkład molekuł, w którym ciało jako całość wykazuje pewną anizotropię. W danej temperaturze stopień uporządkowania molekuł zależy oczywiście od natężenia sił porządkujących, a więc w interesującym nas przypadku od natężenia pola elektrycznego lub optycznego. W omówionych warunkach ośrodek rozprasza światło inaczej aniżeli w warunkach swobodnych, kiedy to rozkład jego molekuł jest zupełnie chaotyczny. Ilościowe ujęcie wpływu stałego zewnętrznego pola na rozpraszanie dla małych molekuł gazu o symetrii osiowej podane zostało jeszcze przez Rocarda (1928). Dla molekuł gazu o dowolnej symetrii zagadnienie to zostało opracowane przez Andrewsa i Buckinghama (1960) oraz Kielicha (1963).

Drugi proces powstaje w wyniku bezpośredniego działania silnego zewnętrznego pola elektrycznego na atomy lub molekuły, których powłoki elektronowe ulegają nieliniowej deformacji (efekt Voigta). Indukowana w ten sposób anizotropia wpływa dodatkowo na rozpraszanie światła. Wpływ tego efektu na stopień depolaryzacji światła rozproszonego w gazie obliczony został przez Andrewsa i Buckinghama. Podobnie, jak to ma miejsce w zjawiskach dwójłomności elektrycznej lub magnetycznej, pierwszy efekt nazywać będziemy *efektem orientacji molekularnej*, zaś drugi — *efektem deformacji molekularnej*. W przypadku, gdy molekuły rozpraszające są anizotropowe, decydującą rolę odgrywa oczy-

wiście tylko efekt orientacji molekularnej, natomiast mały w porównaniu z nim efekt nieliniowej deformacji molekularnej można zaniedbać. W gazach atomowych lub gazach, których molekuły są kuliste, efekt deformacyjny jest jedynym czynnikiem wywołującym zmianę światła rozproszonego (Kielich 1962, 1964).

Wpływ pola elektrycznego oraz magnetycznego na rozpraszanie światła stwierdzony został w roztworach makromolekuł przez Krishnana i Subrahmanya oraz Wipplera i Benoita (1954). Wippler i Benoit przedstawili również teorię tego efektu w polu elektrycznym, wykazując, że zależy on głównie od rozmiarów makromolekuł. Istnienie efektu podobnego w substancjach złożonych z małych molekuł rozpraszających zostało także stwierdzone eksperymentalnie (Aussenegg, 1975). Zgodnie z teoretycznymi przewidywaniami (Alexiewicz i Buchert, 1976) obserwowano zmiany natężenia linii Rayleigha i Ramana wywołane polem elektrycznym w roztworach makromolekularnych (Buchert i Konys 1976).

2.1. Nieliniowe rozpraszanie w stanie stacjonarnym

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

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

gdzie $\beta = 1/kT$.

Energię potencjalną molekuł polaryzowalnych anizotropowo w polu elektrycznym zapisać możemy następująco:

$$u(\Omega, \boldsymbol{F}) = -d_i F_i - \tfrac{1}{2}\alpha_{ij} F_i F_j - \ldots, \tag{29}$$

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

Przyjmując, że molekuły rozpraszające posiadają symetrię względem osi głównej 3, wzdłuż której skierowany jest moment dipolowy d_3, oraz stosując do d_i oraz α_{ij} wzory transformacyjne analogiczne do (16), otrzymujemy:

$$d_i = d_3 c_{13}, \quad \alpha_{ij} = \alpha\delta_{ij} + (\alpha_{33} - \alpha_{11})(c_{13}c_{j3} - \tfrac{1}{3}\delta_{ij}), \tag{30}$$

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

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

$$f(\Omega, \boldsymbol{F}) = f_0 + f_1 + f_2 + \ldots, \tag{28a}$$

gdzie $f_0 = 1/\Omega$ jest funkcją opisującą bezładny rozkład molekuł w nieobecności zewnętrz-

nego pola ($F=0$), zaś

$$f_1=\beta f_0(u-\langle u\rangle_\Omega),$$
$$f_2=\tfrac{1}{2}\beta^2 f_0\{u^2-\langle u^2\rangle_\Omega+2(\langle u\rangle_\Omega-u)\langle u\rangle_\Omega\}, \tag{28b}$$

przy czym

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

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

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

$$f_1=\beta f_0\{d_3 c_{i3}F_i+\tfrac{1}{6}(\alpha_{33}-\alpha_{11})(3c_{i3}c_{j3}-\delta_{ij})F_iF_j\},$$
$$f_2=\tfrac{1}{6}\beta^2 d_3^2 f_0(3c_{i3}c_{j3}-\delta_{ij})F_iF_j. \tag{28c}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Jeśli reorientacja molekularna jest słaba, to usprawiedliwione jest przeprowadzenie średniowania statystycznego (32) z funkcją rozkładu pierwszego i drugiego przybliżenia (28c). Dlatego przy obliczaniu prawych stron (34) należy korzystać z następujących średnich izotropowych wartości (31) odpowiednich iloczynów cosinusów kierunkowych (Kielich 1961):

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

i otrzymamy ostatecznie:

$$\left.\begin{aligned}
&\delta V_{\mathrm{v}}^F=-\frac{2\kappa(7+2\kappa)}{5+4\kappa^2}\delta H_{\mathrm{h}}^F,\\
&\delta H_{\mathrm{v}}^F=-\frac{\beta}{21}(\alpha_{33}-\alpha_{11}+\beta d_3^2)(3F_x^2-F^2),\\
&\delta V_{\mathrm{h}}^F=-\frac{\beta}{21}(\alpha_{33}-\alpha_{11}+\beta d_3^2)(3F_y^2-F^2),\\
&\delta H_{\mathrm{h}}^F=-\frac{\beta}{21}(\alpha_{33}-\alpha_{11}+\beta d_3^2)(3F_z^2-F^2).
\end{aligned}\right\}\tag{35}$$

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

$$\delta H_{\mathrm{v}}^z=\delta V_{\mathrm{h}}^z=\frac{\beta}{21}(\alpha_{33}-\alpha_{11}+\beta d_3^2)F_z^2,\tag{35a}$$

$$\delta H_{\mathrm{h}}^z=-2\delta V_{\mathrm{h}}^z=-\frac{2\beta}{21}(\alpha_{33}-\alpha_{11}+\beta d_3^2)F_z^2,\tag{35b}$$

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

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

$$\delta H_{\mathrm{v}}^x=-2\delta V_{\mathrm{h}}^x=-2\delta H_{\mathrm{h}}^x=\delta H_{\mathrm{h}}^z,\tag{35c}$$

$$\delta V_{\mathrm{h}}^y=-2\delta H_{\mathrm{v}}^y=-2\delta H_{\mathrm{h}}^y=\delta H_{\mathrm{h}}^z.\tag{35d}$$

2.2 Nieliniowe rozpraszanie w stanie niestacjonarnym

Poprzednio rozważaliśmy nieliniowe rozpraszanie wywołane stałym polem elektrycznym w stanie stacjonarnym, pomijając czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi od chwili włączenia pola elektrycznego. Na ogół czasy ustalania się równowagi są bardzo

krótkie. Jednakże, gdy stosujemy zmienne pole elektryczne $\boldsymbol{F}(t)$ o dostatecznie dużej częstości ω, wówczas ustalanie się polaryzacji elektrycznej ośrodka może nie nadążyć za zmianami pola. Polaryzacja ośrodka, a zatem i powstająca w nim anizotropia elektryczna, będzie opóźniać się w fazie względem pola. Aby znaleźć analityczną postać funkcji rozkładu $f(\Omega, F, t)$ stanu niestacjonarnego, należy rozwiązać odpowiednie różniczkowe równanie kinetyczne. Rozwiązanie takiego równania jest możliwe tylko w przypadku słabej reorientacji molekularnej i zostało znalezione w pierwszym przybliżeniu przez Debye'a (1929) dla molekuł dipolowych oraz w drugim przybliżeniu przez Peterlina i Stuarta (1943) dla molekuł anizotropowych osiowosymetrycznych.

Niech w ogólności zmienne pole elektryczne ma postać:

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

gdzie sumowanie może się rozciągnąć na wszystkie częstości ω_n, zarówno dodatnie, jak i ujemne; $\boldsymbol{F}_{0n}$ jest amplitudą pola.

Jeśli, tak jak poprzednio, wywołana polem (36) reorientacja molekuł osiowosymetrycznych nie jest znaczna, to niestacjonarną funkcję rozkładu $f(\Omega, F, t)$ możemy rozwinąć w szereg postaci (28a) z funkcjami pierwszego i drugiego przybliżenia (Kielich 1970):

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

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

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

$$g(t)=\frac{1}{2}\beta\sum_{nm} F_{0n}F_{0m}\frac{e^{i(\omega_n+\omega_m)t}}{1+i(\omega_n+\omega_m)\tau_B}\left\{\alpha_{33}^{nm}-\alpha_{11}^{nm}+\frac{1}{2}\beta\left(\frac{d_n d_m}{1+i\omega_n\tau_D}+\frac{d_n d_m}{1+i\omega_m\tau_D}\right)\right\} \tag{37b}$$

Tutaj τ_D oznacza czas relaksacji dipolowej wprowadzony przez Debye'a do teorii dyspersji dielektrycznej cieczy i roztworów, natomiast $\tau_B=\tau_D/3$ jest czasem relaksacji dwójłomności elektrycznej (Peterlin 1943, Benoit 1951).

Wprowadzimy biegunowy układ współrzędnych, w którym położenie molekuły o symetrii osiowej określone jest kątem biegunowym θ (kąt między osią symetrii molekuły i osią z układu laboratoryjnego) oraz azymutalnym φ. Występujące w wyrażeniach (34) cosinusy kierunkowe wyrażają się w znany sposób:

$$c_{x3}=\sin\theta\cos\varphi,\qquad c_{y3}=\sin\theta\sin\varphi,\qquad c_{z3}=\cos\theta, \tag{38}$$

wobec czego możemy napisać:

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

$$\delta H_v^F=-\langle 1-15\cos^2\theta\sin^2\theta\sin^2\varphi\rangle_{\Omega,F}, \tag{39a}$$

$$\delta V_h^F = -\langle 1 - 15\cos^2\theta \sin^2\theta \cos^2\varphi \rangle_{\Omega,F}, \tag{39b}$$

$$\delta H_h^F = -\langle 1 - 15\sin^4\theta \cos^2\varphi \sin^2\varphi \rangle_{\Omega,F}, \tag{39c}$$

gdzie wprowadziliśmy funkcje określające stopień reorientacji molekularnej:

$$\Phi(F) = \tfrac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle_{\Omega,F}, \tag{40a}$$

$$Q(F) = \tfrac{1}{2}\langle 15\cos^4\theta - 15\cos^2\theta + 2 \rangle_{\Omega,F}, \tag{40b}$$

$$S(F) = \tfrac{1}{8}\langle 30\cos^2\theta - 15\cos^4\theta - 7 \rangle_{\Omega,F}. \tag{40c}$$

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

$$\delta H_v^F = \delta V_h^F = -Q(F), \tag{41a}$$

$$\delta H_h^F = -S(F). \tag{41b}$$

Widzimy, że zagadnienie nasze sprowadziło się teraz do obliczenia trzech funkcji (40a), (40b) i (40c), które dla słabego pola F działającego w kierunku osi z ($\theta_F = \theta$) mogą być uśrednione z funkcjami rozkładu (37), co doprowadzi do wyniku:

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

$$S(F) = -2Q(F) = \tfrac{4}{21} g(t), \tag{42b}$$

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

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

$$\operatorname{Re} g(t) = \frac{1}{4}\beta F_z^2 \left\{ (\alpha_{33} - \alpha_{11}) \left(1 + \frac{\cos 2\omega_F t + 2\omega_F \tau_B \sin 2\omega_F t}{1 + 4\omega_F^2 \tau_B^2} \right) + \right.$$
$$\left. + \frac{\beta d_3^2}{1 + \omega_F^2 \tau_D^2} \left[1 + \frac{(1 - 2\omega_F^2 \tau_D \tau_B)\cos 2\omega_F t + \omega_F(\tau_D + 2\tau_B)\sin 2\omega_F t}{1 + 4\omega_F^2 \tau_B^2} \right] \right\}, \tag{43}$$

$$\operatorname{Im} g(t) = \frac{1}{4}\beta F_z^2 \left\{ \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{1 + 4\omega_F^2 \tau_B^2} (2\omega_F \tau_B \cos 2\omega_F t - \sin 2\omega_F t) + \right.$$
$$\left. + \frac{\beta d_3^2}{1 + \omega_F^2 \tau_D^2} \left[\omega_F \tau_D + \frac{\omega_F(\tau_D + 2\tau_B)\cos 2\omega_F t - (1 - 2\omega_F^2 \tau_D \tau_B)\sin 2\omega_F t}{1 + 4\omega_F^2 \tau_B^2} \right] \right\}. \tag{44}$$

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

$$g(\infty) = \tfrac{1}{2}\beta(\alpha_{33} - \alpha_{11} + \beta d_3^2) F_z^2 \tag{43a}$$

i nasze zagadnienie sprowadza się do dyskutowanego w punkcie 2.1 nieliniowego rozpraszania światła w stanie stacjonarnym.

Jeśli częstości drgań są takie duże, że równocześnie $\omega_F \tau_D \to \infty$ oraz $\omega_F \tau_B \to \infty$, wówczas parametr (43) przyjmuje prostą postać:

$$g(0) = \tfrac{1}{2}\beta(\alpha_{33} - \alpha_{11})\langle F_z^2 \rangle_t \tag{43b}$$

i opisuje nieliniowe zmiany rozpraszania światła wywołane inną falą świetlną, na przykład lasera rubinowego (Kielich 1963). Widzimy, że przy częstościach optycznych pola elektrycznego trwałe dipole elektryczne nie uczestniczą w procesie statystycznej orientacji molekularnej. W polu elektrycznym fali świetlnej doznają reorientacji tylko elipsoidy polaryzowalności elektronowej (Buckingham 1956).

Wpływ powoli zmiennego pola elektrycznego na rozpraszanie światła udało się zaobserwować dotychczas tylko w rozcieńczonych roztworach makromolekularnych (Wallach, Benoit 1962; Jennings 1966, 1969).

3. ROZPRASZANIE ŚWIATŁA W OBECNOŚCI OPTYCZNEGO NASYCENIA

Optyczne anizotropowe molekuły, doznając orientacji w polu elektrycznym światła, mogą powodować nieliniowe zmiany stopnia depolaryzacji światła rozproszonego (Kielich 1963, 1968). Przeprowadzone przez Lalanne'a (1967) badania rozpraszania światła przez intensywne światło lasera rubinowego nie ujawniły nieliniowych zmian depolaryzacji światła rozproszonego w cykloheksanie. W doświadczeniu tym, przy dostatecznie dużym natężeniu wiązki laserowej, pojawiły się pewne efekty anomalne, które wywołane są raczej indukowanym optycznie zmętnieniem cieczy aniżeli optyczną reorientacją czy też nieliniową deformacją molekularną.

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

Na podstawie wzorów (24) - (26) widzimy, że możemy wyznaczyć z nich średnią polaryzowalność molekuły a albo kwadrat jej anizotropii optycznej κ określonej przez (21). A więc badania zwykłego (liniowego) rozpraszania sprężystego dostarczają danych tylko o bezwzględnej wartości anizotropii optycznej, a nie o jej znaku. Informacje o znaku optycznej anizotropii molekuł możemy uzyskać badając rozpraszanie światła w obecności

nasycenia molekularnego uporządkowania w polu optycznym (Kielich 1968) lub elektrycznym (Stoylov 1966, 1969; Kielich 1970). Optyczne orientowanie molekuł może mieć w wielu przypadkach przewagę nad stosowanym dotychczas ich elektrycznym orientowaniem, przede wszystkim przy badaniu cieczy lub roztworów cząstek koloidalnych przewodzących elektrycznie (polielektrolity, biopolimery, koloidy metaliczne). Omówimy teraz kilka nowych sposobów określania znaku i wartości anizotropii polaryzowalności optycznej asymetrycznych mikroukładów za pomocą badań nieliniowego rozpraszania światła.

3.1. Nieliniowe zmiany rozpraszania światła wywołane silnym światłem laserowym

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

$$\langle u(\Omega, E_L)\rangle_t = -\tfrac{1}{2} a_{ij}^{\omega_L} \langle E_i(\omega_L) E_j(\omega_L)\rangle_t, \tag{45}$$

albo wobec (30), dla molekuł osiowosymetrycznych:

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

gdzie

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

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

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

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

Wiązka laserowa może być niespolaryzowana, o natężeniu I_n^L, albo liniowo spolaryzowana z drganiami pionowymi I_v^L lub poziomymi I_h^L. Przyjmiemy dla prostoty, że światło rozproszone obserwujemy w kierunku prostopadłym (oś x) do kierunku propagacji światła padającego (oś y), wzdłuż którego rozchodzi się również silne światło laserowe. W tym przypadku tensor natężenia światła laserowego (46) posiada dwie wzajemnie prostopadłe składowe $I_v^L = I_{zz}^L$ i $I_h^L = I_{xx}^L$, wobec czego funkcję rozkładu (47) możemy napisać:

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

gdzie wprowadziliśmy bezwymiarowe parametry reorientacji indukowanych dipoli molekularnych:

$$q_h^L = \frac{\beta}{2} \left| a_3^{\omega_L} - a_1^{\omega_L} \right| I_h^L, \tag{48a}$$

$$q_v^L = \frac{\beta}{2} \left| a_3^{\omega_L} - a_1^{\omega_L} \right| I_v^L. \tag{48b}$$

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

Zgodnie z wyrażeniem (47a) stopień reorientacji molekularnej w polu fali świetlnej zależy od wartości parametrów (48), czyli od wartości bezwzględnej anizotropii optycznej $|a_3 - a_1|$, temperatury $T = 1/k\beta$ i natężenia I^L. Słaba reorientacja, $q^L < 1$, zachodzi wtedy, gdy anizotropia molekularna jest niewielka, natężenie światła I^L małe lub temperatura układu wysoka. W tym przypadku można funkcję rozkładu (47a) rozwinąć w szereg potęgowy i otrzymamy w drugim przybliżeniu wyniki wyprowadzone w punkcie 2.2. Jeśli anizotropia molekularna jest duża oraz natężenie światła znaczne lub temperatura niska, to na ogół $q^L > 1$ i mamy do czynienia z silną reorientacją optyczną prowadzącą do pełnego uporządkowania molekuł. Przy tak znacznej reorientacji nie możemy funkcji rozkładu (47a) rozwijać w szereg, wobec czego musimy dążyć do tego, aby czynnik eksponencjalny nie zawierał złożonych funkcji kątowych. Można tak dobrać warunki obserwacji, aby funkcja rozkładu (47a) zależała tylko od jednego kąta biegunowego θ.

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

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

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

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

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

$$\delta H_h^v = -S(\pm q_v^L), \tag{49c}$$

gdzie górny znaczek v przy V i H wskazuje, że drgania liniowo spolaryzowanego światła laserowego są prostopadłe do płaszczyzny obserwacji. Funkcje określające stopień optycznej reorientacji molekularnej (dla przejrzystości opuszczamy wskaźniki v i L) mają postać

(Kielich 1970):

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

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

$$S(\pm q)=\tfrac{1}{8}\{30L_2(\pm q)-15L_4(\pm q)-7\}. \tag{50c}$$

Uogólnione funkcje Langevina parzystego rzędu:

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

możemy dla dowolnej wartości parametru q wyrazić wzorem rekurencyjnym:

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

w którym mamy całki*:

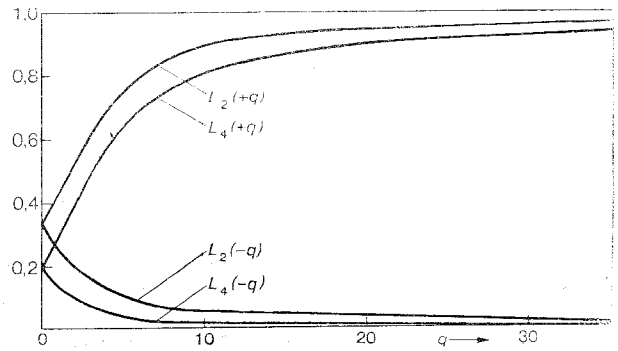
$$I(\pm q)=\exp(\mp q)\int_0^{\sqrt{q}}\exp(\pm t^2)\,dt.$$

Dla $n=2$ i $n=4$ otrzymujemy na podstawie (51a) funkcje (Kielich 1968):

$$L_2(\pm q)=\pm\frac{1}{2\sqrt{q}I(\pm q)}\mp\frac{1}{2q}.$$

$$L_4(\pm q)=\pm\frac{2q\mp 3}{4q^{\frac{3}{2}}I(\pm q)}+\frac{3}{4q^2}, \tag{51b}$$

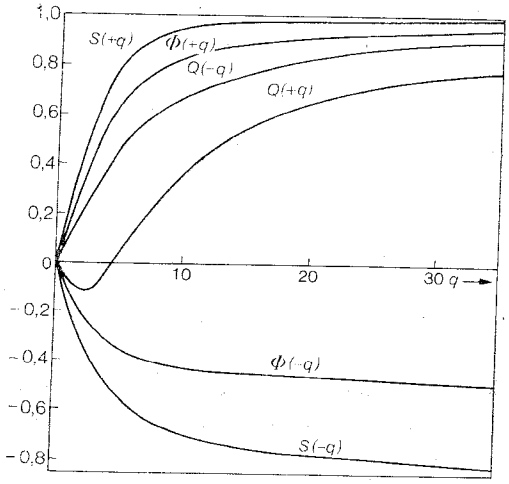
wykreślone na rysunku VII.6.



Rys. VII.6. Przebieg parzystych funkcji Langevina określonych wzorami (51b) w zależności od parametru reorientacji q dla molekuł o anizotropii dodatniej i ujemnej

* Tablice wartości całek $\int_0^x \exp(t^2)\,dt$ podane są w pracy Matsumoto (1967). Całka $\int_0^x \exp(-t^2)\,dt = (\sqrt{\pi}/2)\,\mathrm{erf}\,x$ wyraża się przez stablicowane funkcje błędu $\mathrm{erf}\,x$.

Wykresy funkcji określających stopień reorientacji przedstawiono na rysunku VII.7. Funkcje $\Phi(+q)$, $S(+q)$ i $Q(-q)$ są zawsze dodatnie i rosną szybko ze wzrostem q do granicznej wartości $+1$, natomiast funkcje $\Phi(-q)$ i $S(-q)$ są zawsze ujemne w całym zakresie zmian q i zmierzają w granicy do dwóch różnych wartości $-0{,}5$ i $-0{,}875$ odpowiednio. Funkcja $Q(+q)$ dla małych wartości q jest ujemna i przy $q=4{,}6$ zmienia znak



Rys. VII.7. Przebieg funkcji (50a), (50b), (50c) określających stopień reorientacji w zależności od parametru q dla molekuł o dodatniej ujemnej anizotropii optycznej

zmierzając do $+1$. Te różne przebiegi poszczególnych funkcji reorientacji pozwalają wnioskować o znaku anizotropii molekularnej oraz kształcie geometrycznym mikroukładów.

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

$$c_{x3}=\cos\theta, \qquad c_{y3}=\sin\theta\cos\varphi, \qquad c_{z3}=\sin\theta\sin\varphi, \tag{38a}$$

które otrzymuje się przy założeniu, że oś symetrii molekuły tworzy kąt θ z osią x układu laboratoryjnego. W ten sposób funkcja rozkładu (47a) może być sprowadzona znowu do postaci (47b), jeśli zastąpimy w niej parametr $q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}}$ przez $q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}$. Jednakże teraz wyrażenia na składowe natężeń (34) nie będą miały postaci (39), (39a) - (39c), wobec czego otrzymamy w rezultacie różne do (49a) - (49c) wyniki:

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}(5+4\kappa^2)=-5\kappa(2+\kappa)\Phi(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}})-3\kappa^2(\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}+\delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}), \tag{52a}$$

$$\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}=\delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}=-Q(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}), \tag{52b}$$

$$\delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}=-S(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}), \tag{52c}$$

przy czym występujące tutaj funkcje reorientacji określone są przez (50a) - (50c), jeśli położymy w nich $q=q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}$.

Widzimy, że gdy (zgodnie z (49b)) zachodzi równość między zmianami składowych V_h i H_v (podobnie jak w przypadku liniowego rozpraszania, kiedy spełniona jest relacja Krishnana), w przypadku światła z drganiami w płaszczyźnie obserwacji relacja Krishnana (24b) nie jest spełniona. Mamy natomiast równość (52b), która jest odpowiednikiem relacji (24d). Wyrażenia (52a) - (52c) zachowują swoją ważność również wtedy, gdy światło laserowe pada prostopadle do płaszczyzny obserwacji (w kierunku osi z) i drgania jego wektora elektrycznego $\boldsymbol{E}(\omega_L)$ zachodzą w kierunku obserwacji światła rozproszonego (w kierunku osi x). Jeśli jednak drgania wektora $\boldsymbol{E}(\omega_L)$ będą zachodziły w kierunku propagacji światła padającego o natężeniu $\boldsymbol{E}(\omega)$ (w kierunku osi y), to wtedy składowa (52a) pozostaje bez zmiany, natomiast zamiast wyrażeń (52b) i (52c) otrzymujemy:

$$\delta V_h^h = -S(\pm q_h^L), \tag{52d}$$

$$\delta H_v^h = \delta H_h^h = -Q(\pm q_h^L). \tag{52e}$$

Widzimy, że i w tym przypadku nie zachodzi relacja Krishnana (24b).

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

$$c_{x3} = \sin\theta \sin\varphi, \quad c_{y3} = \cos\theta, \quad c_{z3} = \sin\theta\cos\varphi \tag{38b}$$

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

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

gdzie

$$q_n^L = \frac{\beta}{4}\left|a_3^{\omega_L} - a_1^{\omega_L}\right| I_n^L, \tag{48c}$$

ponieważ

$$I_v^L = I_h^L = I_n^L/2.$$

Widzimy, że w czynniku eksponencjalnym funkcji rozkładu (47c) nastąpiła zmiana znaków, a mianowicie teraz znak „minus" odnosi się do dodatniej anizotropii optycznej, natomiast znak „plus" do ujemnej anizotropii optycznej. Ta zmiana znaków nastąpiła dlatego, że pole elektryczne niespolaryzowanej wiązki orientuje molekuły wzdłuż kierunku propagacji światła, który wyznacza kierunek indukowanej w izotropowym ośrodku osi optycznej. Molekuły wydłużone o dodatniej anizotropii ustawiają się dłuższą osią symetrii wzdłuż kierunku propagacji niespolaryzowanej wiązki, to jest prostopadle do płaszczyzny drgań wektora świetlnego, w której leżą dwie krótsze osie molekuły. Molekuły płaskie (płytkowate lub dyskowate) o ujemnej anizotropii ustawiają się odwrotnie, krótszą osią symetrii wzdłuż kierunku propagacji światła, dłuższe osie leżą w płaszczyźnie drgań wektora świetlnego.

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

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}(5+4\kappa^2) = -5\kappa(2+\kappa)\Phi(\mp q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}) - 3\kappa^2(\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}} + \delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}), \tag{53a}$$

$$\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}} = -S(\mp q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}), \tag{53b}$$

$$\delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}} = \delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}} = -Q(\mp q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}), \tag{53c}$$

gdzie teraz poszczególne funkcje rozkładu dane są znowu wyrażeniami (50a) - (50c) dla $q = q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}$.

Wzory (53a) - (53c) są słuszne również w przypadku światła kołowo spolaryzowanego o amplitudach wektora elektrycznego:

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

bowiem mamy w funkcji (47):

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

ponieważ $I_{xx}^{\mathrm{L}} = I_{zz}^{\mathrm{L}} = (I_{+}^{\mathrm{L}} + I_{-}^{\mathrm{L}})/2$ oraz $I_{xz}^{\mathrm{L}} = I_{zx}^{\mathrm{L}} = 0$.

Jeśli zastąpimy $q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}$ przez parametr reorientacji

$$q_c^{\mathrm{L}} = \frac{\beta}{4}\left|a_3^{\omega_{\mathrm{L}}} - a_1^{\omega_{\mathrm{L}}}\right|(I_{+}^{\mathrm{L}} + I_{-}^{\mathrm{L}}), \tag{48d}$$

to wyrażenia (53a) i (53b) będą określały nieliniowe zmiany natężeń światła rozproszonego wywołane silnym światłem laserowym kołowo spolaryzowanym o natężeniu I_{+}^{L} lub I_{-}^{L}.

W przypadku gdy niespolaryzowane światło laserowe rozchodzi się wzdłuż osi y nie zachodzi relacja wzajemności Krishnana (24b). Relacja wzajemności Krishnana nie zachodzi również wtedy, gdy niespolaryzowana wiązka rozchodzi się wzdłuż kierunku obserwacji światła rozproszonego. Jeśli jednak niespolaryzowane światło laserowe pada prostopadle do płaszczyzny obserwacji, to relacja Krishnana jest spełniona, bowiem zamiast wyrażeń (53a) i (53b) otrzymujemy:

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}(5+4\kappa^2) = 20\kappa\Phi(\mp q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}) - 8\kappa^2(\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}} + \delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}), \tag{55a}$$

$$\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}} = \delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}} = -Q(\mp q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}), \tag{55b}$$

$$\delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}} = -S(\mp q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}). \tag{55c}$$

Wyrażenia te są identyczne z wyrażeniami (49) dla $q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}} = -q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}$ i zamianie górnego wskaźnika v na n.

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

3.2. Samoindukowane nieliniowe rozpraszanie światła

W rozważanych poprzednio wariantach mieliśmy do czynienia ze światłem o częstości ω i niewielkim natężeniu I, które uległo liniowemu rozpraszaniu na swobodnych molekułach. W celu wywołania nieliniowych zmian tego rozproszenia stosowaliśmy drugą wiązkę laserową, której natężenie jest na tyle duże, aby wywołać reorientację molekuł rozpraszających. Zależnie od kształtu molekuł lub cząstek koloidalnych zawieszonych w innym ośrodku oraz od rodzaju polaryzacji i kierunku propagacji światła laserowego składowe natężenia światła rozproszonego ulegają wzmocnieniu lub osłabieniu. Rozpatrzmy teraz inny wariant doświadczalny z jedną wiązką laserową, której natężenie jest wystarczająco duże, aby wywołać samoindukowane zmiany rozproszenia bez udziału innych czynników orientujących molekuły. A więc silne światło, ulegając rozproszeniu z częstością ω_L, powoduje równocześnie reorientację molekuł, która zmienia natężenie światła rozproszonego.

Jeśli silne światło laserowe jest spolaryzowane prostopadle do płaszczyzny obserwacji, to obserwować będziemy samoindukowane zmiany nieliniowe dwóch składowych:

$$\delta V_v^v(5+4\kappa_L^2)=20\kappa_L\,\Phi(\pm q_v^L)+8\kappa_L^2\{Q(\pm q_v^L)+S(\pm q_v^L)\}, \tag{55a}$$

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

gdzie teraz

$$\kappa_L=\frac{a_3^{\omega_L}-a_1^{\omega_L}}{a_3^{\omega_L}+2a_1^{\omega_L}} \tag{21c}$$

oznacza anizotropię polaryzowalności molekuły osiowosymetrycznej mierzoną przy częstości drgań światła laserowego ω_L.

Podobnie, badając rozproszenie laserowej wiązki spolaryzowanej w płaszczyźnie obserwacji będziemy mierzyć nieliniowe zmiany dwóch równych sobie składowych:

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

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

$$\delta V_n^F(5+7\kappa_L^2)=10\kappa_L\langle 3c_{z3}^2-1\rangle_{\Omega,F}+\kappa_L^2\langle 15c_{z3}^2-45c_{z3}^2c_{y3}^2-2\rangle_{\Omega,F},$$

$$\delta H_n^F=\tfrac{1}{2}\langle 15c_{y3}^2-15c_{y3}^4-2\rangle_{\Omega,F}, \tag{58}$$

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

$$\delta V_n^n(5+7\kappa_L^2)=-5\kappa_L(2+\kappa_L)\,\Phi(\mp q_n^L)-3\kappa_L^2\,\delta H_n^n, \tag{58a}$$

$$\delta H_n^n=-Q(\mp q_n^L). \tag{58b}$$

4. SŁABA I SILNA REORIENTACJA OPTYCZNA

Przebieg parzystych funkcji Langevina (51b) dla dowolnych wartości parametru reorientacji q przedstawia rysunek VII.6. W praktyce często pożyteczne są wartości tych funkcji dla bardzo małych wartości $q<1$ lub bardzo dużych wartości $q>10$. Rozważymy oba te krańcowe przypadki oddzielnie.

4.1. Słaba reorientacja

Jeśli reorientacja molekularna jest nieznaczna ($q<1$), to możemy parzyste funkcje Langevina (51) rozwinąć w szereg potęgowy według parametru q:

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

gdzie współczynniki rozwinięcia dane są przez

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

Z wystarczającą dokładnością, dla małych wartości parametru reorientacji ($q<1$), otrzymujemy z (59) (Peterlin i Stuart 1939):

$$\begin{aligned} L_2(\pm q)&=\frac{1}{3}\pm\frac{4q}{45}+\frac{8q^2}{945}\mp\frac{16q^3}{14\,175}-\ldots \\ L_4(\pm q)&=\frac{1}{5}\pm\frac{8q}{105}+\frac{16q^2}{1575}\mp\frac{32q^3}{51975}-\ldots, \end{aligned} \tag{59a}$$

wobec czego funkcje reorientacji (50a) - (50c) możemy wyrazić następująco:

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

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

$$S(\pm q)=\pm\frac{4q}{21}+\frac{4q^2}{315}\mp\frac{32q^3}{10\,395}-\ldots. \tag{60c}$$

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

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

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

$$\frac{\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}}{q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}}}=-2\frac{\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}}{q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}}=-2\frac{\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}}{q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}}=\pm\frac{8\kappa(7+2\kappa)}{21(5+4\kappa^2)}. \tag{61}$$

Jeśli molekuły wykazują nieznaczną anizotropię polaryzowalności ($\kappa<0{,}1$), to prawą stronę związku (61) możemy zastąpić w dostatecznym przybliżeniu przez $8|\kappa|/15$, co pozwala określić tylko bezwzględną wartość $|\kappa|$ anizotropii optycznej. O znaku anizotropii optycznej molekuł, rozstrzygają jednoznacznie dopiero badania nieliniowych zmian składowych V_{h}, H_{v} i H_{h}, ponieważ otrzymujemy na podstawie (52a) - (52c) i (53a) - (53c)

w liniowym przybliżeniu względem q następujące związki:

$$2\frac{\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}}{q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}}}=2\frac{\delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}}{q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}}}=-\frac{\delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}}{q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}}}=2\frac{\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}}{q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}}=2\frac{\delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}}{q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}}=-\frac{\delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}}{q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}}=-2\frac{\delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}}{q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}}=-2\frac{\delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}}{q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}}=\frac{\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}}{q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}}=\pm\frac{4}{21}, \tag{62}$$

gdzie po prawej stronie znak „+" odnosi się do dodatniej anizotropii (wydłużone elipsoidy), natomiast znak „−" odnosi się do ujemnej anizotropii (spłaszczone elipsoidy).

4.2. Całkowite uporządkowanie molekularne

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

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

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

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

$$\Phi(+\infty)=Q(+\infty)=S(+\infty)=1, \tag{64a}$$

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

$$\Phi(-\infty)=-\tfrac{1}{2},\qquad Q(-\infty)=1,\qquad S(-\infty)=-\tfrac{7}{8}. \tag{64b}$$

Wobec (64a) i (64b), zmiany pionowych składowych natężenia światła rozproszonego wywołane całkowitym optycznym uporządkowaniem molekuł o dodatniej anizotropii są równe:

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(+\infty)=\frac{20\kappa+16\kappa^2}{5+4\kappa^2}, \tag{65a}$$

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}(+\infty)=\frac{-10\kappa+\kappa^2}{5+4\kappa^2}, \tag{65b}$$

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}(-\infty)=\frac{40\kappa+23\kappa^2}{40+32\kappa^2}, \tag{65c}$$

między którymi zachodzą następujące związki, jeśli zaniedbamy małe człony z κ^2:

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(+\infty) = -2\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}(+\infty) = 4\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}(-\infty) = 4|\kappa|. \tag{65d}$$

Podobne związki mamy pomiędzy zmianami pozostałych składowych:

$$\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}(+\infty) = \delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(+\infty) = \delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}(+\infty) = \delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}(+\infty) = \delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}(+\infty) =$$
$$= \delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}(+\infty) = \delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}(-\infty) = \delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}(-\infty) = -1, \tag{66a}$$

$$\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}(-\infty) = \tfrac{7}{8}. \tag{66b}$$

Nasycenie optyczne reorientacji molekuł o ujemnej anizotropii optycznej powoduje następujące zmiany składowych pionowych

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(-\infty) = \frac{-10\kappa + \kappa^2}{5 + 4\kappa^2}, \tag{67a}$$

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}(-\infty) = \frac{40\kappa + 23\kappa^2}{40 + 32\kappa^2}, \tag{67b}$$

$$\delta V_{\mathrm{n}}^{\mathrm{v}}(+\infty) = \frac{-10\kappa + \kappa^2}{5 + 4\kappa^2}, \tag{67c}$$

które dla molekuł wykazujących nieznaczną anizotropię polaryzowalności związane są zależnościami:

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(-\infty) = -2\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}(-\infty) = \delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}(+\infty) = -2\kappa = 2|\kappa|. \tag{67d}$$

Dla pozostałych składowych mamy związki:

$$\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}(-\infty) = \delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(-\infty) = \delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}(-\infty) = \delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}(-\infty) = \delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}(+\infty) =$$
$$= \delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}}(+\infty) = \delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}(+\infty) = -1, \tag{68a}$$

$$\delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}(-\infty) = \delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}(-\infty) = \tfrac{7}{8}. \tag{68b}$$

Na podstawie (65d) i (67d) widzimy, że podobnie jak w przypadku słabej reorientacji (związki (61) dla $\kappa^2 = 0$), badanie zmian składowych pionowych natężenia światła rozproszonego w przypadku nasycenia optycznego umożliwia określenie tylko bezwzględnej wartości anizotropii polaryzowalności optycznej. Natomiast badanie składowych $\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}$, $\delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}$ i $\delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}$, które zgodnie z wyrażeniami (66) i (68) różnią się znakiem dla molekuł wydłużonych i spłaszczonych,

$$\delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}(-\infty) = \tfrac{7}{8}, \quad \delta V_{\mathrm{h}}^{\mathrm{n}}(+\infty) = -1, \tag{69a}$$

$$\delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}(+\infty) = -1, \quad \delta H_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}(-\infty) = \tfrac{7}{8}, \tag{69b}$$

$$\delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}(+\infty) = -1, \quad \delta H_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}(-\infty) = \tfrac{7}{8}, \tag{69c}$$

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

5. ZMIANY DEPOLARYZACJI ŚWIATŁA ROZPROSZONEGO A DWÓJŁOMNOŚĆ OPTYCZNA

5.1. Związek między zmianami składowych pionowych i dwójłomnością optyczną

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

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}} = \pm 4|\kappa|\Phi(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}}), \tag{70a}$$

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}} = \mp 2|\kappa|\Phi(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}), \tag{70b}$$

$$\delta V_{\mathrm{v}}^{\mathrm{n}} = \mp 2|\kappa|\Phi(\mp q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}}), \tag{70c}$$

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

A więc w przybliżeniu, nieliniowe zmiany składowych pionowych, wywołane silnym światłem laserowym o różnych polaryzacjach, określone są bezpośrednio funkcją reorientacji $\Phi(\pm q)$, która opisuje dwójłomność indukowaną optycznie w izotropowym ośrodku (Kielich 1970). W rzeczywistości funkcja reorientacji w postaci (50a) z funkcją Langevina $L_2(\pm q)$, określoną przez (51b), jest szczególnym przypadkiem (dla molekuł niedipolowych) ogólniejszej funkcji, otrzymanej przez O'Konskiego i współpracowników (1959) w teorii nasycenia elektrycznego dwójłomności optycznej roztworów makromolekuł pałeczkowatych oraz przez Shaha (1963) w przypadku makromolekuł w kształcie płytek lub dysków.

Silne światło laserowe indukuje w ośrodku anizotropię optyczną polegającą na tym, że wartości współczynników załamania będą różne w określonych kierunkach. Gdy więc światło laserowe będzie się rozchodziło wzdłuż osi y, wtedy otrzymamy wzory na nieliniowe zmiany współczynników załamania w poszczególnych kierunkach; dla światła laserowego spolaryzowanego wzdłuż osi z (Kielich 1970):

$$\Delta n_{zz}^{\mathrm{v}} = -2\Delta n_{xx}^{\mathrm{v}} = -2\Delta n_{yy}^{\mathrm{v}} = \pm\frac{4\pi}{n_0}\rho a|\kappa|\Phi(\pm q_{\mathrm{L}}^{\mathrm{v}}), \tag{71a}$$

dla światła spolaryzowanego wzdłuż osi x:

$$\Delta n_{xx}^{\mathrm{h}} = -2\Delta n_{yy}^{\mathrm{h}} = -2\Delta n_{zz}^{\mathrm{h}} = \pm\frac{4\pi}{n_0}\rho a|\kappa|\Phi(\pm q_{\mathrm{L}}^{\mathrm{h}}) \tag{71b}$$

oraz dla światła niespolaryzowanego (lub spolaryzowanego kołowo):

$$\Delta n_{yy}^{\mathrm{n}} = -2\Delta n_{xx}^{\mathrm{n}} = -2\Delta n_{zz}^{\mathrm{n}} = \pm\frac{4\pi}{n_0}\rho a|\kappa|\Phi(\mp q_{\mathrm{L}}^{\mathrm{n}}), \tag{71c}$$

gdzie n_0 jest współczynnikiem załamania światła w nieobecności silnego światła laserowego.

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

$$\Delta n_{zz}^{\mathrm{v}} - \Delta n_{xx}^{\mathrm{v}} = \pm\frac{6\pi}{n_0}\rho a|\kappa|\Phi(\pm q_{\mathrm{L}}^{\mathrm{v}}), \tag{72a}$$

$$\Delta n_{xx}^{\mathrm{h}} - \Delta n_{zz}^{\mathrm{h}} = \pm\frac{6\pi}{n_0}\rho a|\kappa|\Phi(\pm q_{\mathrm{L}}^{\mathrm{h}}), \tag{72b}$$

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

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

Na podstawie wyrażeń (71a) - (71c) otrzymujemy następujące proporcje na bezwzględne zmiany współczynników załamania:

$$\frac{\Delta n_{zz}^{\mathrm{v}}}{\Delta n_{zz}^{\mathrm{n}}} = -2\,\frac{\Phi(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})}{\Phi(\mp q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}})}, \tag{73a}$$

$$\frac{\Delta n_{xx}^{\mathrm{h}}}{\Delta n_{xx}^{\mathrm{n}}} = -2\,\frac{\Phi(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}})}{\Phi(\mp q_{\mathrm{n}}^{\mathrm{L}})}. \tag{73b}$$

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

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

które również dają informacje o kształcie i znaku anizotropii mikroukładów.

Indukowane światłem laserowym dwójłomności optyczne (72) zaobserwowano najpierw w cieczach i roztworach molekularnych (Mayer 1964, Paillette 1969), w których ma miejsce stosunkowo słaba reorientacja (liniowa względem parametru q), ale wystarczająca, aby wywołać mierzalne zmiany współczynnika załamania światła.

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

Silna wiązka laserowa wywołuje nie tylko dwójłomność optyczną ośrodka (72), ale również nieliniowe zmiany kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji substancji aktywnych optycznie (Kielich 1969, Atkins 1969, 1971), które obserwował już Tinoco (1959) w roztworach poli-L-glutaminianu γ-benzylu w dwuchlorku, umieszczonych w stałym polu elektrycznym.

Gdy na izotropowy ośrodek optycznie aktywny pada silna wiązka laserowa kołowo spolaryzowana, wtedy nieliniowa zmiana kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji (Kielich 1969):

$$\frac{\theta-\theta_0}{\theta_0} = \frac{(2g_3-g_1-g_2)}{(g_1+g_2+g_3)}\,\Phi(\mp q_{\mathrm{c}}^{\mathrm{L}}), \tag{74}$$

gdzie θ_0 jest kątem skręcenia płaszczyzny polaryzacji, niezależnym od natężenia światła, natomiast g_1, g_2 i g_3 są wartościami głównymi tensora naturalnej giracji $g_{\alpha\beta}$.

Vlasov i Zaitsev (1971) zaobserwowali nieliniową aktywność optyczną wywołaną elektrostrykcją i absorpcją.

5.2. Nieliniowe zmiany depolaryzacji światła rozproszonego

Wracając jeszcze raz do wzorów (24) - (27) dla liniowego rozpraszania światła przypominamy, że składowa pionowa V_v obserwowana jest przy rozpraszaniu nie tylko przez mikroukłady optycznie anizotropowe, ale przede wszystkim przez mikroukłady izotropowe optycznie, natomiast składowe V_h i H_v oraz składową poziomą H_h można obserwować tylko przy rozpraszaniu przez mikroukłady anizotropowe optycznie. Jeśli rozmiary mikroukładów rozpraszających są małe (nie przewyższają $\lambda/20$), to składowe V_h, H_v i H_h określające anizotropowe rozpraszanie światła spełniają relację wzajemności (24b) i (24d) podane przez Rayleigha i Krishnana, które prowadzą do następującego związku:

$$D_n = \frac{1+D_h^{-1}}{1+D_v^{-1}} \tag{75}$$

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

$$D_n = \frac{2D_v}{1+D_v}. \tag{75a}$$

Wyrażenia (26a) i (26b) określają stopnie depolaryzacji światła rozproszonego przez małe molekuły optycznie nieczynne, o chaotycznej orientacji ich osi względem płaszczyzny obserwacji. Przeprowadzona w punktach 2 i 3 analiza ilościowa pokazała, że relacje (24b) i (24c) między składowymi V_h, H_v i H_h, powodującymi depolaryzacje światła rozproszonego, mogą być naruszone przez wywołanie w ośrodku rozpraszającym określonej orientacji molekuł względem płaszczyzny, w której obserwuje się rozproszenie. Widzieliśmy, że relacja Krishnana jest spełniona również w przypadku nieliniowego rozproszenia światła, jeśli oś optyczna (wywołana w ośrodku reorientacją molekuł) jest prostopadła do płaszczyzny obserwacji. Natomiast, gdy indukowana światłem laserowym oś optyczna ośrodka rozpraszającego leży w płaszczyźnie obserwacji lub w innym kierunku różnym od prostopadłego do płaszczyzny obserwacji, wówczas relacja Krishnana nie spełnia się. Przedyskutujemy teraz odpowiednie zmiany stopnia depolaryzacji światła wywołane optyczną reorientacją molekularną.

Rozważać będziemy względne zmiany stopnia depolaryzacji

$$\delta D^F = \frac{D^F - D}{D}, \tag{76}$$

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

Jeśli światło padające jest spolaryzowae pionowo, to wobec (76) i definicji $D_v = H_v/V_v$ mamy w ogólności:

$$\delta D_v^F = \frac{\delta H_v^F - \delta V_v^F}{1+\delta V_v^F}. \tag{77}$$

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

$$\delta D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}=-\frac{20\kappa\Phi(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})+(5+12\kappa^2)Q(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})+8\kappa^2 S(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})}{5+4\kappa^2+20\kappa\Phi(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})+8\kappa^2[Q(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})+S(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})]}, \tag{77a}$$

$$\delta D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}=\frac{5\kappa(2+\kappa)\Phi(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}})-3\kappa^2 Q(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}})-(1+3\kappa^2)S(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}})}{5+4\kappa^2-5\kappa(2+\kappa)\Phi(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}})+3\kappa^2[Q(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}})+S(\pm q_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}})]}. \tag{77b}$$

Dla słabej reorientacji molekularnej wyrażenia te przyjmują postać:

$$\delta D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}=\pm\frac{(5-28\kappa-4\kappa^2)|a_3^{\omega\mathrm{L}}-a_1^{\omega\mathrm{L}}|}{21(5+4\kappa^2)kT}I_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}}, \tag{77c}$$

$$\delta D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{h}}=\mp\frac{2(5-7\kappa+2\kappa^2)|a_3^{\omega\mathrm{L}}-a_1^{\omega\mathrm{L}}|}{21(5+4\kappa^2)kT}I_{\mathrm{h}}^{\mathrm{L}}. \tag{77d}$$

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

$$\delta D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(+\infty)=\delta D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(-\infty)=-1$$

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

$$\delta D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(+\infty)=\frac{-1+10\kappa-\kappa^2}{5-10\kappa+5\kappa^2} \tag{77e}$$

dla molekuł wydłużonych oraz wartość:

$$\delta D_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}(-\infty)=\frac{7-40\kappa-23\kappa^2}{40+40\kappa+55\kappa^2} \tag{77f}$$

dla molekuł spłaszczonych.

Dla światła padającego spolaryzowanego w płaszczyźnie obserwacji zmiana stopnia depolaryzacji wynosi:

$$\delta D_{\mathrm{h}}^{F}=\frac{\delta V_{\mathrm{h}}^{F}-\delta H_{\mathrm{h}}^{F}}{1+\delta H_{\mathrm{h}}^{F}}, \tag{78}$$

wobec czego otrzymujemy stąd, po podstawieniu zmian składowych (49a) - (49c) i (52a) - - (59c)

$$\delta D_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}=\frac{S(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})-Q(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})}{1-S(\pm q_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}})}, \tag{78a}$$

$$\delta D_{\mathrm{h}}^{\mathrm{h}}=0. \tag{78b}$$

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

$$\delta D_{\mathrm{h}}^{\mathrm{v}}=\pm\frac{|a_3^{\omega\mathrm{L}}-a_1^{\omega\mathrm{L}}|}{7kT}I_{\mathrm{v}}^{\mathrm{L}}, \tag{78c}$$

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

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

6. MOŻLIWOŚCI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

6.1. Zastosowanie do substancji molekularnych i makromolekularnych

Rozwinięta teoria nieliniowego rozpraszania światła stosuje się ściśle do gazów molekularnych oraz bardzo rozcieńczonych roztworów molekularnych, w których reorientacja molekuł jest na ogół nieznaczna nawet w bardzo silnych polach elektrycznych. Jeśli jako czynnik reorientujący molekuły będziemy stosować pole elektryczne gigantycznych laserów impulsowych, to należy pamiętać, aby czasy trwania impulsu świetlnego były na tyle długie, by zdążyła ustalić się reorientacja molekularna. W cieczach czasy relaksacji molekuł zawarte są w granicach 10^{-10} - 10^{-13} s (Smyth 1966; Davies 1969), a więc są wystarczająco krótkie, aby mogła wystąpić reorientacja molekularna w czasie trwania impulsów laserowych nie krótszym od 10^{-12} s. Anizotropia optycznej polaryzowalności molekuł jest w najlepszym przypadku rzędu 10^{-23} cm^3 (Stuart 1967), przeto parametr reorientacji q_L może wynosić $10^{-10}\, I_L$ w temperaturze normalnej. A zatem, aby otrzymać wartość $q_L = 1$, powyżej której zaczyna się nasycenie optyczne należałoby użyć w doświadczeniu wiązki laserowej o natężeniu $I_L \approx 10^{10}$ jEs. Takie natężenia są możliwe do uzyskania w ognisku skupionej wiązki lasera rubinowego lub neodymowego, jednakże przy polu elektrycznym rzędu 10^5 jES $= 3 \cdot 10^7$ V/cm występuje już na ogół optyczne przebicie cieczy przed osiągnięciem nasycenia optycznej reorientacji molekularnej (Lalanne 1967). Zatem w cieczach molekularnych możemy oczekiwać tylko małych zmian w składowych natężenia światła rozproszonego, w najlepszym razie rzędu 10^{-3}, które można zaobserwować za pomocą bardzo czułej metody pomiarowej.

Jak wiadomo, znaczną reorientację można łatwo wywołać w rozcieńczonych roztworach makromolekuł oraz w zawiesinach cząstek koloidalnych. Nasza nieliniowa teoria może być stosowana bez zastrzeżeń do makromolekuł, których rozmiary liniowe są mniejsze od długości fali stosowanego w doświadczeniu światła. Wartości główne tensora polaryzowalności optycznej makromolekuł można obliczyć ze wzoru (Stuart 1967):

$$a_s = \frac{V(n_s^2 - n_0^2)\, n_0^2}{4\pi\left[n_0^2 + (n_s^2 - n_0^2)\, L_s\right]}, \tag{79}$$

gdzie n_s ($s = 1, 2, 3$) są głównymi współczynnikami załamania makromolekuły zanurzonej w izotropowym rozpuszczalniku o współczynniku załamania światła n_0. Parametry L_s określają kształt geometryczny makromolekuły o objętości V.

Na podstawie (79) anizotropia polaryzowalności makromolekuły

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

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

Obecnie technika laserowa jest powszechnie dostępna w laboratoriach fizyczno-chemicznych, co umożliwia łatwe i szybkie wykonanie proponowanych powyżej nowych badań rozpraszania światła w roztworach makromolekularnych i układach koloidalnych. Oczywiście przy stosowaniu pola elektrycznego światła laserowego do orientowania makromolekuł lub cząstek koloidalnych musimy pamiętać o takim dobraniu warunków, by czas trwania impulsu świetlnego był dostatecznie długi, aby ustaliło się uporządkowanie. W przypadku niezbyt dużych makromolekuł (o rozmiarach rzędu 100 Å) czasy relaksacji zawierają się w granicach (O'Konski 1968) 10^{-6} - 10^{-8} s, co pozwala stosować lasery impulsowe o czasach trwania impulsu 10^{-4} - 10^{-7} s oraz o dużej mocy, pozwalającej osiągnąć pola elektryczne o natężeniu rzędu co najmniej 100 jES. Anizotropia makromolekuł o rozmiarach 100 Å jest rzędu 10^{-18} cm^3 (O'Konski 1959, 1968), wobec czego parametr reorientacji jest rzędu $q_L=10^{-5}I_L$, co pozwala osiągnąć nasycenie optyczne reorientacji przy stosowaniu wiązki laserowej o natężeniu I_L rzędu 10^5 - 10^6 jES.

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

Przedstawiona statystyczna teoria nieliniowego rozpraszania światła, chociaż stosuje się ściśle tylko do niezbyt dużych mikroukładów (o rozmiarach nie przewyższających $\lambda/20$), może być również stosowana z wystarczającą dokładnością do makromolekuł większych, ponieważ wprowadzone przez nas funkcje reorientacji (50a) - (50c) określają względne zmiany składowych natężeń światła rozproszonego, które tylko w niewielkim stopniu zależą od rozmiarów makromolekuł. Wpływ rozmiarów makromolekuł na funkcje reorientacji przejawia się w znacznym stopniu dopiero przy rozmiarach większych lub rzędu długości stosowanej fali świetlnej (Dębska 1975).

6.2. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiliśmy klasyczną teorię elastycznego rozpraszania światła, liniowego oraz nieliniowego, wywołanego silną wiązką laserową. Rozważania ograniczono dla prostoty tylko do nieliniowych zmian światła rozproszonego wywołanych reorientacją anizotropowych mikroukładów (molekuł, makromolekuł lub cząstek koloidalnych) w polu elektrycznym fali świetlnej. Rozpraszania harmoniczne wywołane nieliniową deformacją mikroukładów wyłączono z rozważań. Przeanalizowaliśmy dokładnie dwie sytuacje doświad-

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

W obu przypadkach analizuje się ilościowo poszczególne zmiany czterech składowych tensora natężenia światła rozproszonego: V_v, H_h, V_h i H_v.

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

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

Przeprowadziliśmy również ilościową dyskusję zmian składowych natężenia światła wywołanych oscylującym polem elektrycznym, którego częstość drgań ω_F jest na tyle mała, aby zdążyła nastąpić reorientacja trwałych dipoli elektrycznych molekuł lub makromolekuł. Przy częstościach optycznych stałe dipole elektryczne nie doznają orientacji i nieliniowe zmiany światła rozproszonego wywołane są tylko reorientacją dipoli indukowanych w asymetrycznych mikroukładach. Stałe pole elektryczne powoduje reorientację zarówno trwałych dipoli elektrycznych (jeśli istnieją), jak i anizotropowej powłoki elektro-

nowej mikroukładu. Badania nieliniowych zmian natężenia światła rozproszonego, wywołanych polem elektrycznym o częstościach drgań leżących poniżej dyspersji Debye'a, pozwalają na określenie wartości czasu relaksacji dwójłomności τ_B.

Przedyskutowaliśmy możliwości doświadczalnego wykrycia analizowanych efektów w różnorodnych środowiskach. W substancjach molekularnych reorientacja optyczna jest na ogół nieznaczna i, zanim nastąpi optyczne nasycenie orientacji, silne promieniowanie z lasera wywołuje w cieczy najpierw zmętnienie optyczne, potem przebicie i w końcu powstanie plazmy. Nasycenie optycznej orientacji można łatwo wywołać w roztworach makromolekularnych lub koloidalnych, w których makromolekuły lub cząstki koloidalne można całkowicie uporządkować nawet polami elektrycznymi wiązek laserów gazowych oraz innych laserów o pracy ciągłej, ale niezbyt wielkiej mocy. Zaobserwowano nieliniowe zmiany dichroizmu kołowego, wywołanego optyczną orientacją makromolekuł (Makruszenko 1970), oraz nieliniowe zmiany natężenia światła rozproszonego, wywołane absorpcją optyczną cząstek koloidalnych. Chastow (1970) oraz Danileiko (1970, 1971) obserwowali intensywne nieliniowe rozpraszanie światła w różnych materiałach optycznie niejednorodnych. Według Askariana (1963, 1971) nieliniowe rozpraszanie może być wywołane termicznymi i akustycznymi zaburzeniami w materiałach niejednorodnych optycznie. Planner i Rivore (1975) zaproponowali wyznaczanie nieliniowego współczynnika załamania za pomocą badań wymuszonego rozpraszania ramanowskiego. Przeprowadzono nowe badania nieliniowego rozpraszania światła indukowanego polem elektrycznym w roztworach makromolekularnych (Schweitzer 1972, Stoylov 1972, Jennings 1974, 1975, Morris 1975) oraz ciekłych kryształach (Iizuka 1973, Bertolotti 1971, 1972).

Jennings i jego współpracownicy (1972 - 1975) przeprowadzili dokładne badania dichroizmu indukowanego polem elektrycznym w roztworach makromolekuł i biomakromolekuł. Planner i Lalanne (1975) obserwowali dichroizm indukowany w substancjach molekularnych i makromolekularnych polem elektrycznym wiązki lasera rubinowego. Serię nowych obserwacji dwójłomności elektrooptycznej w biopolimerach wykonała grupa Yoshioki (1972, 1973). W ciekłych kryształach efekt elektrooptyczny badał Helfrich (1973). Jennings i Coles (1974) zgodnie z przewidywaniami Kielicha (1968, 1970) odkryli dwójłomność optyczną wywołaną reorientacją makromolekuł w polu elektrycznym wiązki laserowej.

LITERATURA DO ROZDZIAŁU VII

Akhmanov, S. A., Drabovich, K. N., Sukhorukov, A. P., Chirkin, A. S., Z. E. T. F., 1970, **59**, 485
Alfano, R. R., Shapiro, S. L., Phys. Rev., 1970, **A2**, 2376; Phys. Rev. Lett., 1970, **24**, 584.
Alexiewicz, W., Buchert, J., Kielich, S., V Int. Conf. Raman Spectroscopy, Freiburg 1976.
Andrews, A. L., Buckingham, A. D., Mol. Phys., 1960, **3**, 183.
Askarian, G. A., Z. E. T. F., 1963, **45**, 810.
Askarian, G. A., Mihkalevich, V. G., Shipulo, G. P., Z. E. T. F., 1971, **60**, 1270.
Atkins, P. W., Woolley, R. G., J. Chem. Soc., 1969, **A515**.
Aussenegg, F., Deserno, U., Optics Comm., 1970, **2**, 295; Phys. Lett., 1971, **A34**, 260.
Aussenegg, F., Lippitsch, M., Möller, R., Wagner, J., Phys. Lett., 1974, **A50**, 233; 1975, **55A**, 199.

Barron, L. D., Mol. Phys., 1970, **B3**, 1558.
Barocchi, F., Mancini, M., Vallauri, R., Nuovo Cimento, 1967, **49**, 233.
Barocchi, F., J. Appl. Phys., 1969, **40**, 178,, 2867; Optics Comm., 1971, **3**, 189.
Barocchi, F., Zoppi, M., Optics Comm., 1971, **3**, 335.
Barrett, J. J., Begley, R. F., Appl. Phys.. Lett., 1975, **27**, 129.
Batra, I. P., Enns, R. H., Pohl, D., Phys Stat. Sol., 1971, **B48**, 11.
Begley, R. F., Harvey, A. B., Byer, R. L., Appl. Phys. Lett., 1974, **25**, 387.
Benoit, H., Ann. Phys. Paris, 1951, **6**, 561; J. Chim. Phys., 1952, **49**, 517.
Bertolotti, M., Daino, B., Scudieri, F., Sette, D., Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1971, **15**, 133.
Bertolotti, M., Daino B., Di Porto, P., Scusieri, F., Sette, D., J. Physique, 1972, **33**, C1-63
Bisson, G., Bret, G., Denaries, M., Gires, F., Mayer, G., Paillette, M., J. Chim. Phys., 1967, 197.
Bisson, G., Mayer, G., Comp. Rend., 1967, **B265**, 397.
Bloembergen, N., Am. J. Phys., 1967, **35**, 989.
Bloembergen, N., Lallemand, P., Phys. Rev. Lett., 1966, **16**, 81.
Bloom, G. H., Keeler, R. N., J. Appl. Phys., 1974, **45**, 1200.
Bonch-Bruevich, A. M., Khodovoi, V. A., Khromov, V. V., Optika i Spektroskopia, 1973, **34**, 195.
Bothorel, P., J. Coll. Interface Sci., 1968, **27**, 529.
Buckingham, A. D., Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, 344.
Brandmüller, J., Schrötter, H. W., Forstchritte Chem. Forschung, 1973, **36**, 85.
Bräunlich, P., Hall, R., Lambropoulos, P., Phys. Rev., 1972, **A5**, 1013.
Bret, G., Weber, H. P., IEEE J. Quantum Electronics, 1968, **QE-4**, 807.
Bret, G., Comp. Rend., 1964, **259**, 2991; 1965, **260**, 6323.
Bret, G., Mayer, G., Comp. Rend., 1964, **258**, 3265.
Brewer, R. G., Appl. Phys. Lett., 1964, **5**, 127; 1966, **9**, 51.
Brewer, R. G., Rieckhoff, K. E., Phys. Rev. Lett., 1964, **13**, 334.
Brewer, R. G., Phys. Rev., 1965, **A140**, 800.
Carman, R. R., Chiao, R. Y., Kelley, P. L., Phys. Rev. Lett., 1966, **17**, 1281.
Carman, R. L., Shimizu, F., Wang, C. S., Bloembergen, N., Phys. Rev., 1970, **A2**, 60.
Chastow, A. A., Lebedjew, O. L., Z.E.T.F., 1970, **58**, 848.
Chiao, R. Y., Townes, C. H., Stoicheff, B. P., Phys. Rev. Lett., 1964, **12**, 592.
Chiao, R. Y., Stoicheff, B. P., Phys. Rev. Lett., 1964, **12**, 290.
Chiao, R. Y., Kelly, P. L., Garmire, E., Phys. Rev. Lett., 1966, **17**, 1158.
Chiao, R. Y., Godine, J., Phys. Rev., 1969, **185**, 430.
Creaser, A. O., Herman, R. M., Phys. Rev. Lett., 1972, **29**, 147.
Culver, W. H., Vanderslice, J. T. A., Townsend, V. W. T., Appl. Phys. Lett., 1968, **12**, 189.
Danileiko, Yu. K., Manenkov, A. A., Nechitailo, V. S., Khaimov-Malkov, Y. Ya., Z.E.T.F., 1970, **59**, 1083; 1971, **60**, 1245.
Debye, P., Sears, F., Proc. Nat. Acad. Sci., 1932, **18**, **409**.
De Martini, F., Appl. Phys. Lett., 1966, **9**, **31**.
Dietz, D. R., Cho, C. W., Rank, D. H., Wiggins, T. A., Appl. Optics, 1969, **8**, 1248.
Dietz, D. R., Cho, C. W., Wiggins, T. A., Phys. Rev., 1969, **182**, 259.
Ducuing, J., De Martini, F., J. Chim. Phys., 1967, 209.
Eckhardt, G., Hellwarth, R. W., Mc Chung, F. J., Schwarz, S. E., Weiner, D., Woodbury, E. J., Phys. Rev. Lett., 1962, **9**, 455.
Eckhardt, G., Bortfeld, D. P., Geller, M., Appl. Phys. Lett., 1963, **3**, 137.
Fabielinskij, I. L., Starunov, V. S., Appl. Optics, 1967, **6**, 1793.
Fabielinskij, I. L., *Treatise in Quantum Electronics* (Ed. H. Rabin C. L. Tang), Academic Press, New York 1975, s. 364.
Finnigan, J. A., Jacobs, D. J., Marsden, J. C., J. Coll. Interface Sci., 1971, **37**, 102.
Foweraker, A. R., Jennings, B. R., Adv. Mol. Relaxation Processes, 1974, **6**, 241.
Fredericq, E. Houssier, C. *Electric Dichroism and Electric Birefringence*, Clarendon Press, Oxford 1973.
Frey, R., Pradere, F., Optics Comm., 1974, **12**, 98.

Garmire, E., Pandarese, F., Townes, C. H., Phys. Rev. Lett., 1963, **11**, 160.
Garmire, E., Townes, C. H., Appl. Phys. Lett., 1964, **5**, 84.
Geller, M., Bortfeld, D. P., Sooy, W. R., Appl. Phys. Lett., 1963, **3**, 36.
Giuliano, R. G., Appl. Phys. Lett., 1964, **5**, 137; 1965, **7**, 279.
Grasiuk, A. Z., Mulikov, V. F., Csillag, L., Nuovo Cimmento, 1969, **B64**, 300.
Grob, K., Z. Physik, 1965, **184**, 395; 1967, **201**, 59; **207**, 235.
Hagenlocker, E. E., Rado, W. G., Appl. Phys. Lett., 1965, **7**, 236.
Hagenlocker, E. E., Minck, R. W., Rado, W. G., Phys. Rev., 1967, **154**, 226.
Harrison, R. G., Key, P. Y., Little, V. L., Proc. Roy. Soc., 1973, **A334**, 193; 215.
Haus, H. A., Kelley, P. L., Zeiger, H. J., Phys. Rev. 1965, **A138**, 960.
Helfrich, W., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1973, **21**, 187.
Helwarth, R. W., Phys. Rev., 1963, **130**, 1850; Appl. Optics, 1963, **2**, 847.
Heinicke, W., Winterling, G., Appl. Phys. Lett., 1967, **11**, 231.
Heinicke, W., Winterling, G., Dransfeld, K., Phys. Rev. Lett., 1969, **22**, 170.
Herman, R. M., Gray, M. A., Phys. Rev. Lett., 1967, **19**, 824.
Herman, R. M., Phys. Rev., 1967, **164**, 200.
Hill, N., Vaughan, W. W., Price, A. H., Davies, M. *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Van Nostrand Reinhold Comp., London 1969.
Hsu, C. J., Foltz, N. D., Cho, C. W., Phys. Rev., 1974, **A9**, 2365.
Iizuka, E., Keira, T., Wada, A., Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1973, **23**, 13.
Ilinski, Yu. A., Khokhlov, R. V., Z.E.T.F., 1973, **64**, 1216.
Ilinski, Yu. A., Taranukhin, V. D., Quantum Electronics, 1974, **1**, 401, 892.
Ippen, E. P., Stolen, R. H., Appl. Phys. Lett., 1972, **21**, 539.
Irslinger, C., Grisar, R., Wachernig, H., Häfele, H. G., Smith, S. D., Phys. Stat. Solidi, 1971, **48**, 797.
Javan, A., Proceedings Intern. Schol Phys., "Enrico Fermi", Course XXXI (Ed. C. H. Townes, P. A. Miles), Academic Press, New York 1964, s. 284.
Jennings, B. R., Jerrard, H. G., J. Chem. Phys., 1966, **44**, 1291.
Jennings, B. R., Baily, E. D., J. Polymer Sci., 1973, **42**, 1121.
Jennings, B. R., Coles, H. J., Nature, 1974, **252**, 33.
Jennings, B. R., Foweraker, A. R., Spectroscopy Lett., 1974, **7**, 371.
Jennings, B. R., Schweitzer, J. F., Europ. Polymer J., 1974, **10**, 459.
Jennings, B. R., Morris, V. J., J. Coll. Interface Sci., 1974, **49**, 89; 1975 **50**, 352.
Johnson, R. V., Marburger, J. H., Phys. Rev., 1971, **A4**, 1175.
Kaiser, W., Quantum Electronics, 1974, **1**, 2036.
Kastler, A., Comp. Rend., 1964, **259**, 4233; 1965, **260**, 77.
Kelley, R. L., Gustafson, T. K., Phys. Rev., 1973, **A8**, 315.
Kepros, J. G., Fowles, G. R., J. Appl. Phys., 1974, **45**, 4554.
Key, P. Y., Harrison, R. G., Phys. Rev., 1972, **A5**, 1839.
Kerker, M. *The Scattering of Light*, Academic Press, New York 1969.
Kielich, S., Acta Phys. Polon., 1961, **20**, 433; 1963, **23**, 321, 819; 1964, **25**, 85; 1970, **A37**, 447, 719.
Kielich, S., Bull. Soc. Amis. Sci. Lett., Sér. B, Poznań, 1962, **17**, 43.
Kielich, S., Physique, 1967, **28**, 519; Appl. Phys. Lett., 1968, **13**, 371; J. Coll. Interface Sci., 1968, **27**, 432; 1968, **28**, 214; 1970, **33**, 142; 1970, **34**, 228; Opto-Electronics, 1969, **1**, 75; Optics Comm., 1969, **1**, 129.
Kielich, S., Ożgo, Z., Wołejko, L., J. Raman Spectroscopy, 1975, **3**, 315.
Kikuchi, K., Yoshioka, K., Biopolymers, 1973, **12**, 2667; J. Phys. Chem., 1973, **77**, 2101.
Kleinman, D. A., Ashikin, A., Boyd, G. D., Phys. Rev., 1966, **145**, 338.
Krivokhiza, S. V., Fabielinskij, I. L., Z. E. T. F., Pisma, 1966, **50**, 3.
Krivokhiza, S. V., Mash, D. I. Morozov, V. V., Starunov, V. S., Fabielinskij, I. L., Z. E. T. F. Pisma, 1966, **3**, 245.
Kroll, N. M., Proc. IEEE, 1963, **51**, 110; J. Appl. Phys., 1965, **36**, 34.
Kudryavtseva, A. D., Sokolovskaya, A. I., Quantum Electronics, 1974, **1**, 964.
Lalanne, J. R., Comp. Rend., 1967, **B265**, 1181.

Lalanne, J. R., Bothorel, P., Comp. Rend. 1966, **B263**, 693; J. Chim. Phys., 1966, 1538.
Lallemand, P., Bloembergen, N., Phys. Rev. Lett., 1965, **15**, 1010.
Lallemand, P. *The Raman Effect*, (Ed. A. Anderson), Vol. 1, Dekker, New York 1971, s. 287.
Lambropoulos, P., Kern, S., Mueller, B. K., IEEE J. Quantum Electronics, 1966, **QE-2**, 649.
Langevin, P., Le Radium, 1910, **7**, 249.
Lax, M., Nelson, D. F., Phys. Rev., 1971, **B10**, 3694.
Le Fèvre, C. G., Le Fèvre, J. R. W., Rev. Pure Appl. Chem., 1955, **5**, 261.
Long, D. A., Stanton, L., Mol. Phys., 1972, **24**, 57.
Lowdermilk, W. H., Bloembergen, N., Phys. Rev., 1972, **A5**, 1423.
Lowdermilk, W. H., Kachen, G. I., Appl. Phys. Lett., 1975, **27**, 133.
Lucas, R., Biquard, P., Comp. Rend., 1932, **194**, 2132, 1932, **195**, 121; J. Phys. Rad., 1932, **3**, 464.
Łukasik, J., These, Orsay, 1975.
Maier, M., Rother, W., Kaiser, W., Phys. Lett., 1966, **23**, 83.
Maier, M., Kaiser, W., Giordmaine, J. A., Phys. Rev. Lett., 1966, **17**, 1275; Phys. Rev., 1969, **177**, 580.
Maier, M., Renner, G., Phys. Lett., 1971, **A34**, 299; Optics Comm., 1971, **3**, 301.
Maker, P. W., Terhune, R. W., Phys. Rev., 1965, **A137**, 801.
Maksuszenko, A. M., Stolbowa, O. W., Optika i Spektroskopia, 1970, **28**, 600.
Manenkov, A. A., DAN, USSR, 1970, **190**, 1315.
Mash, D. I., Morozov, V. V., Starunov, V. S., Tiganov, E. V., Fabielinskij, I. L., Z. E. T. F., Pisma, 1965, **2**, 246.
Mash, D. I., Morozov, V. V., Starunov, V. S., Fabielinskij, I. L., Z. E. T. F. Pisma, 1965, **2**, 562.
Matsumoto, M., Watanabe, H., Yoshioka, K., Biopolymers, 1972, **11**, 1911; 1973, **12**, 1729.
Matsumoto, H. M., Watanabe, H., Yoshioka, K., Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1967, **17**, 173.
Mayer, G., Gires, F., Comp. Rend., 1964, **258**, 2039.
Mazeron, P., J. Chim. Phys., 1971, **68**, 954.
Mierzecki, R., Postępy Fiz., 1965, **16**, 429.
Minck, R. W., Terhune, R. W., Rado, W. G., Appl. Phys. Lett., 1963, **3**, 181.
Minck, R. W., Hagenlocker, E. E., Rado, W. G., Phys. Rev. Lett., 1966, **17**, 229; J. Appl. Phys., 1967, **38**, 2254.
Morgan, C. E., Fremmhold, L., Revista Colombiana Fisica, 1971, **7**, 1.
Morris, V. J., Rudd, P. J., Jennings, B. R., J. Coll. Interface Sci., 1975, **50**, 379.
Narasimba Rao, D. V. G. L., Agrawal, D. K., Phys. Lett., 1971, **A37**, 383.
O'Konski, C. T., Yoshioka, K., Orttung, W. H., J. Phys. Chem., 1959, **63**, 1558.
O'Konski, C. T. *Molecular Electro-Optics*, Dekker, New York 1975.
Paul, H., *Nichtlineare Optik II*, Akad. Verlag, Berlin 1973.
Patel, C. K. N., Phys. Rev. Lett., 1972, **28**, 649.
Penzkofer, A., Laubereau, A., Kaiser, W., Phys. Rev. Lett., 1973, **31**, 863.
Peterson, L. M., Wiggins, T. A., Phys. Rev., 1973, **A7**, 815.
Peterlin, A., Stuart, H., *Doppelbrechung, Insbesonders Künstliche Doppelbrechung*, Akad. Verlags, Leipzig 1943.
Peterlin, A., Stuart, H. A., Z. Physik 1939, **113**, 663.
Pine, A. S., Phys. Rev., 1966, **149**, 113.
Placzek, G. *Handbuch der Radiologie*, Vol. 6, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934 s. 205.
Planner, A., Acta Phys. Polon., 1968, **34**, 563; 1969, **36**, 287, 487.
Planner, A., Lalanne, J. R., 27 Réunion Internationele, Les Lasers en Chimie Physique et en Biophysique, 17 - 20 Juin, Thiais 1975.
Platonenko, V. T., Khokhlov, R. V., Z. E. T. F., 1964, **46**, 560.
Plummer, H., Jennings, B. R., J. Chem. Phys., 1969, **50**, 1033.
Pohl, D., Maier, M., Kaiser, W., Phys. Rev. Lett., 1968, **20**, 366.
Pohl, D., Phys. Rev. Lett, 1969, **23**, 711.
Rank, D. H., Wiggins, T. A., Wick, R. V., Eastman, D. P., Guenther, A. H., J. Opt. Soc. Am., 1966, **56**, 174.

Rank, D. H., J. Opt. Soc. Am., 1970, **60**, 443.
Rank, D. H., Che, C. W., Foltz, N. D., Wiggins, T. A., Phys. Rev. Lett, 1967, **19**, 828.
Rangnekar, S. S., Enns, R. H., Phys. Rev., 1972, **A6**, 1199.
Ravey, J. C., Premilat, S., J. Chim. Phys., 1970, **67**, 147, 157.
Ravey, J. C., J. Chim. Phys., 1970, **67**, 1787; J. Chem. Phys., 1973, **59**, 5221; J. Polymer Sci., 1973, **42**, 1131.
Rivoire, G., Comp. Rend., 1965, **260**, 5743; J. Physique, 1967, **28**, 711.
Rivoire, G., Beaudoin, J. L., J. Physique, 1968, **29**, 759.
Rocard, Y., Ann. Phys., 1928, **10**, 472.
Rother, W., Pohl, D., Kaiser, W., Phys. Rev. Lett. 1969, **22**, 915.
Rudd, P. J., Jennings, B. R., J. Coll., Interface Sci., 1974, **48**, 302.
Rudd, P. J., Morris, V. J., Jennings, B. R., J. Phys., 1975, **D8**, 170.
Sadron, Ch., J. Polymer Sci., 1954, **12**, 69.
Sacchi, C. A., Svelto, O., Zaraga, F., Optics Comm., 1972, **6**, 71.
Sacchi, C. A., Optics Comm., 1971, **4**, 83.
Saikan, S., Optics Comm., 1972, **6**, 77.
Scheludko, A., Stoylov, S., Kolloid-Z. Z. Polymere, 1964, **199**, 36.
Schweitzer, J., Jennings, B. R., J. Coll. Interface Sci., 1971, **37**, 443; Biopolymers, 1972, **11**, 1077; J. Phys. D: Appl. Phys., 1972, **5**, 297.
Schubert, M., Wilhelmi, B., Quantum Electronics, 1974, **1**, 1056.
Shah, M. J., J. Phys., Chem., 1963, **67**, 2215.
Shen, Y. R., Bloembergen, N., Phys., Rev., 1965, **A137**, 1787.
Shen, Y. R., Phys. Rev., 1968, **167**, 818.
Shimoda, K., Z. Phys., 1970, **234**, 293.
Smith, D. M., Wiggins, T. A., Phys. Rev., 1975, **A11**, 1375.
Smyth, C. P., Ann. Rev. Phys. Chem., 1966, **17**, 433.
Starunov, V. S., Tiganov, E. V., Fabielinskij, I. L., Z. E. T. F., Pisma, 1967, **5**, 317.
Starunov, V. S., Fabielinskij, I. L., Usp. Fiz. Nauk, 1969, **98**, 441.
Stoicheff, B. P., Phys. Lett. 1963, **7**, 186.
Stoimenova, M. V., Dębska-Kotłowska, M., J. Coll. Interface Sci, 1975, **52**, 265.
Stoylov, S., Collection Czech. Chem. Commun., 1966, **31**, 2866, 3052; J. Polymer Sci., 1967, **16**, 2435.
Stoylov, S. P., Adv. Coll. Interface Sci., 1971, **3**, 45.
Stoylov, S. P., Sokerov, S., Bulgarian Acad. Sci. Commun. Chem., 1969, **2**, 191.
Stoylov, S. P., Stoimenova, M., J. Coll. Interface Sci., 1972, **40**, 154.
Stoylov, S. P., Petkanchin, I., J. Coll. Interface Sci., 1972, **40**, 159.
Takuma, H., Jennings, D. A., Appl. Phys. Lett., 1964, **5**, 241; Proc. IEEE, 1965, **53**, 146.
Tang, C. L., Deutsch, T. F., Phys. Rev., 1965, **A138**, 1.
Tang, C. L., J. Appl. Phys., 1966, **37**, 2945.
Tang, C. L., Rabin, H., Phys. Rev., 1971, **B3**, 4025.
Tan-no, N., Shirahata, T., Yokoto, K., Inaba, H., Phys. Lett., 1974, **A47**, 241.
Terhune, R. W., Bull. Am. Phys. Soc., 1963, **8**, 359.
Tewarson, S. P., Vachaspati-Kolloid Z. Z. Polymere 1966, **213**, 131.
Tinoco, I. Jr., J. Chem. Soc., 1959, **81**, 1540.
Vlasov, D. V., Kratkije Soob. Fiz., 1971, **9**, 47.
Vlasov, D. V., Zaitsev, V. P., JETP Lett., 1971, **14**, 112.
Vlasov, D. V., Quantum Electronics, 1975, **2**, 1439.
Walder, J., Tang, C. L., Phys. Rev. Lett., 1967, **19**, 623.
Wallace, R., J. Chem. Phys., 1967, **47**, 3126.
Wallach, M. L., Benoit, H., J. Polymer Sci., 1962, **57**, 41.
Wang, C. S., Phys. Rev. Lett., 1966, **16**, 344; 1970, **24**, 1394.
Wang, K. H., Herman, R. M., Phys. Rev., 1973, **A7**, 1248.
Wick, R. V., Rank, D. H., Wiggins, T. A., Phys. Rev. Lett., 1966, **17**, 466.
Wiggins, T. A., Wick, R. V., Rank, D. H., Guenther, A. H., Appl. Optics, 1965, **4**, 1203.

Wiggins, T. A., Cho, C. W., Dietz, D. R. Foltz, N. D., Phys. Rev. Lett., 1968, **20**, 831.
Winterling, G., Heinicke, W., Phys. Lett., 1968, **A25**, 329.
Wippler, C., Benoit, H., Macromolecular Chem., 1954, **13**, 7.
Woodbury, E. J., Ng, W. K , Proc. IRE, 1962, **50**, 2367.
Zaitsev, G. I., Kysylasov, Yu. I., Starunov, V. S., Fabielinskij, I. L., Z. E. T. F., Pisma, 1967, **6**, 505, 695, 802.
Zaitsev, G. I., Trudy FIAN, 1972, **58**, 3.
Zeldovich, B. Ya, Sobelman, I. I., Usp. Fiz. Nauk, 1970, **101**, 3.