ROZDZIAŁ X

ELASTYCZNE I NIEELASTYCZNE ROZPRASZANIA WIELOFOTONOWE

1. RODZAJE ROZPRASZANIA ŚWIATŁA LASEROWEGO

Dzięki specyficznym właściwościom światła laserowego udało się odkryć całą klasę nowych procesów rozpraszania wymuszonego, Rayleigha, Ramana i Brillouina, dwuharmonicznego rozpraszania Rayleigha i Ramana oraz procesów rozproszeniowych wyższych rzędów. Każdy z tych procesów ujawnia nowe specyficzne właściwości atomów lub molekuł, a także struktury środowiska rozpraszającego jako całości.

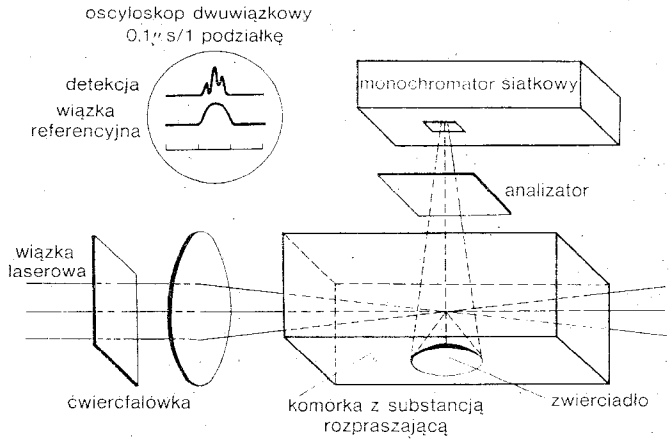
Einstein (1917) sformułował podstawy teorii promieniowania elektromagnetycznego, która odegrała ważną rolę w odkryciu laserów. Kwantowo-mechaniczna teoria promieniowania elektromagnetycznego, zapoczątkowana przez Diraca (1927, 1948), stworzyła możliwości obliczania różnorodnych procesów elementarnych, obejmujących emisję, absorpcję lub rozpraszanie kwantów świetlnych (Heitler 1959). W procesach tych biorą udział dwa fotony (na przykład jeden pochłonięty przez układ kwantowy i drugi rozproszony) lub większa ich liczba. Prawdopodobieństwo wystąpienia k-fotonowego procesu związanego z elektrycznym przejściem dipolowym jest proporcjonalne do $(E_\omega/E_a)^{2k}$, gdzie E_ω jest natężeniem pola elektrycznego fali świetlnej o częstości drgań ω, zaś E_a jest średnim polem elektrycznym wewnątrz atomu. Stosunek prawdopodobieństwa procesu dwufotonowego do procesu jednofotonowego lub ogólnie procesu $(k+1)$-fotonowego do procesu k-fotonowego jest proporcjonalny do $(E_\omega/E_a)^2$. Stąd widzimy, że w normalnych warunkach (zwykłe źródła światła) prawdopodobieństwo wystąpienia procesu dwu- lub wielofotonowego jest zbyt małe, aby procesy te można było zaobserwować. Dopiero dzięki stosowaniu światła emitowanego przez gigantyczne lasery (np. rubinowe lub neodymowe) udało się zaobserwować nowe optyczne zjawiska nieliniowe, w których przejawiają się procesy wielofotonowe. Do tych zjawisk należy przede wszystkim zaliczyć wytwarzanie harmonicznych światła zapoczątkowane przez Frankena i współpracowników (1961, 1963).

Nas interesują tutaj procesy rozpraszania światła, które w ujęciu teorii kwantowej przebiegają następująco. Część fotonów światła padającego oddziałuje z odpowiednimi

mikroukładami ośrodka (elektrony, atomy, molekuły lub ich zespoły) lub wzbudzeniami kolektywnymi takimi, jak fonony, ekscytony, magnony, plazmony. W wyniku oddziaływania następuje pochłonięcie przez mikroukład kwantu (lub równocześnie kilku kwantów) pola elektromagnetycznego, wskutek czego przechodzi on ze stanu początkowego $\langle m|$ poprzez stan pośredni $\langle k|$ do końcowego stanu $|n\rangle$. Różnica energii $E_m - E_n$ pomiędzy stanem początkowym $\langle m|$ i stanem końcowym $|n\rangle$ zostaje emitowana jako foton o energii $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$. Jeśli stany kwantowe mikroukładu, początkowy $\langle m|$ i końcowy $|n\rangle$, są jednakowe, $E_m = E_n$, to w procesie rozpraszania częstość fotonu nie ulega zmianie, ale zmienia się na ogół kierunek jego ruchu. Gdy to rozproszenie elastyczne, zwane rozproszeniem klasycznym Rayleigha. Jeśli energia fotonu emitowanego różni się od energii fotonu padającego, wtedy rozpraszanie jest nieelastyczne (zwane ramanowskim), przy czym dla $E_m > E_n$ mamy proces stokesowski, zaś dla $E_m < E_n$ – proces antystokesowski.

1.1. Trójfotonowe rozpraszania

Oprócz zwykłego rozpraszania Rayleigha lub Ramana, traktowanego jako proces dwufotonowy, istnieją procesy rozpraszania, w których biorą udział trzy fotony. Göppert-Mayer (1931) pierwsza rozważała teoretycznie procesy trójfotonowe z równoczesną emisją lub absorpcją dwóch fotonów. Blaton (1931) rozwinął kwantowo-mechaniczny rachunek zaburzeń drugiego rzędu, pokazując że układ kwantowy poddany promieniowaniu o częs-



Rys. X.1. Schemat aparatury do badania nieliniowego rozpraszania światła w cieczach, opracowanej przez Terhune, Savage i Makera (1965)

tości ω może emitować promieniowanie o częstości podwojonej 2ω. Ten nowy proces rozproszeniowy badany był następnie przez Güttingera (1932), który rozważał także nieelastyczne rozproszenie trójfotonowe. Niestety z powodu braku w owym czasie dostatecznie silnych źródeł światła prace Blatona i Güttingera zostały zapomniane. Problematyka nieliniowego rozpraszania została podjęta na nowo niezależnie przez Neugebauera (1959, 1962, 1963), Kielicha (1960, 1962, 1964) oraz Li (1964), w okresie kiedy rozwijająca się szybko technika laserowa stworzyła warunki do eksperymentalnego badania procesów

trójfotonowych. Pierwsze doświadczenie ujawniające rozproszenie światła z podwojoną częstością zostało wykonane przez Terhune, Makera i Savage (1965), którzy oświetlali ciecz rozpraszającą (np. CCl_4, H_2O, $CHCl_3$) światłem gigantycznego lasera rubinowego (rys. X.1).

W nieliniowym rozproszeniu światła typu Rayleigha, w ogólnym przypadku dwa fotony o różnych częstościach ω_1 i ω_2 padają na układ molekularny, który rozprasza elastycznie trzeci foton o częstości sumacyjnej $\omega_3=\omega_1+\omega_2$ lub różnicowej $\omega_3=\omega_1-\omega_2$. W szczególności dla dwóch fotonów padających, o tej samej częstości $\omega_1=\omega_2=\omega$, proces sumacyjny daje rozproszenie Rayleigha o podwojonej częstości 2ω. Kielich (1964) pierwszy zaproponował nieliniowe rozpraszanie Rayleigha jako nową metodę określania nieliniowej polaryzowalności drugiego rzędu dla molekuł nie posiadających środka symetrii. Metoda ta została zrealizowana praktycznie przez Makera (1965, 1966), który określił w ten sposób rząd wielkości hiperpolaryzowalności molekuły metanu.

Güttinger (1932) oraz Kielich (1964) opracowali kwantowo-mechanicznie również ogólny przypadek trójfotonowego rozpraszania nieelastycznego, w którym molekuła pod wpływem działania dwóch fotonów o częstościach ω_1 i ω_2 przechodzi ze stanu kwantowego $\langle m|$ do stanu kwantowego $|n\rangle$ z częstością ω_{mn}, rozpraszając trzeci foton o częstości $\omega_3=\omega_1+\omega_2\pm\omega_{mn}$. Dla dwóch padających fotonów o jednakowych częstościach mamy dwuharmoniczne rozpraszanie Ramana z częstościami stokesowskimi $\omega_s=2\omega-\omega_{mn}$ lub antystokesowskimi $\omega_{as}=2\omega+\omega_{mn}$. Reguły wyboru tego nowego rozpraszania nieelastycznego ustalili Cyvin, Rauch i Decius (1965) dla wszystkich molekularnych grup punktowych i nazwali je rozpraszaniem hiperramanowskim. Peticolas ze współpracownikami (1969) badali reguły wyboru rozpraszania hiperramanowskiego dla molekuł biologicznych. Maker i współpracownicy (1970) zapoczątkowali hiperramanowską spektroskopię substancji molekularnych w fazie gazowej.

Achmanow i Klyszko (1965), a także później Long i Stanton (1970) dyskutowali wzmocnienie natężenia rozpraszania hiperramanowskiego poprzez procesy rezonansowe. Striżewski i Klimenko (1967) oraz Stanton (1972) badali stan polaryzacji rozpraszania hiperramanowskiego. Znaczenie spektroskopii hiperramanowskiej dla badania struktury molekularnej omówione jest w artykułach przeglądowych Longa (1971).

1.2. Kooperatywne dwuharmoniczne rozpraszanie światła

Indywidualne molekuły (np. w stanie gazowym) powodują niespójne rozpraszanie dwuharmoniczne tylko wtedy, gdy w stanie podstawowym nie posiadają środka symetrii. Badania Kielicha (1962, 1964, 1968) oraz Bersohna i współpracowników (1966) wykazały, że w cieczach złożonych z molekuł bez środka symetrii oprócz niespójnego rozpraszania przez indywidualne molekuły pojawia się nieliniowe rozpraszanie spójne, wywołane przez molekuły obszaru bliskiego uporządkowania, których położenia i orientacje są wzajemnie skorelowane. Pierwsze badania Weinberga (1967) wykazały słabą zależność rozproszenia dwuharmonicznego od temperatury w cieczach prostych (CCl_4, H_2O), co wskazuje na nieznaczną rolę kątowych korelacji molekularnych.

Z opracowanej przez Kielicha (1967, 1968) półmakroskopowej teorii rozpraszania dwuharmonicznego wynika, że oprócz omówionych mechanizmów rozpraszania dwu-

harmonicznego przez skorelowane molekuły bez środka symetrii, ma miejsce w materii bardzo gęstej nowy mechanizm rozpraszania dwuharmonicznego przez atomy lub molekuły posiadające środek symetrii. Ten nowy typ nieliniowego rozpraszania elastycznego ma miejsce tylko wtedy, gdy fluktuujące w czasie i przestrzeni pola elektryczne molekuł obszaru bliskiego uporządkowania powodują taką deformację danej molekuły, że traci ona środek symetrii. Takie kooperatywne rozproszenie dwuharmoniczne zostało zaobserwowane przez Kielicha, Lalanne i Martina (1971, 1972) w takich cieczach jak cykloheksan, benzen i dwusiarczek węgla.

W prostych cieczach molekularnych w stanie normalnym kooperatywne rozpraszanie hiperrejlejowskie jest słabe i należy oczekiwać wzrostu jego natężenia w pobliżu punktu krytycznego, kiedy ma miejsce opalescencja krytyczna badana przez Smoluchowskiego (1908). Na fakt ten zwrócił pierwszy uwagę Lajzerowicz (1965), sugerując że w ciałach, w których mają miejsce przejścia fazowe, może wystąpić znaczne rozproszenie krytyczne z częstością podwojoną. Takie rozproszenie zaobserwował najpierw Freund (1967) w polikrystalicznym NH_4Cl dla temperatury w pobliżu przejścia fazowego drugiego rodzaju. Freund i Kopf (1970) oraz Luban i współpracownicy (1970) wykazali, że badania krytycznego rozpraszania dwuharmonicznego dostarczają cennych informacji o przejściach fazowych porządek–nieporządek. Dolino i Lajzerowicz (1969, 1970, 1972) zapoczątkowali badania laserowego rozpraszania dwuharmonicznego przez strukturę domenową kryształów ferroelektrycznych, takich jak TGS (siarczan trójglicyny). Inoue (1974) oraz Weinman i Vogt (1974) przeprowadzili dokładne badania drugiej harmonicznej światła rozproszonego w ferroelektrycznym krysztale $NaNO_2$.

Rabin (1969) wysunął ciekawą propozycję, aby rozpraszanie dwuharmoniczne stosować jako metodę badania defektów w kryształach posiadających środek symetrii. Mianowicie defekty sieci krystalicznej mogą zmienić lokalną symetrię ośrodka, który tracąc środek symetrii może powodować generowanie drugiej harmonicznej. Striżewski i Obuchowski (1970) oraz Jha i Woo (1971) opracowali teorie nieliniowego rozpraszania światła na fononach w kryształach jonowych, zaś Zaworotnew i Owander (1975) na polaritonach w kryształach molekularnych.

1.3. Wielofotonowe rozpraszania

W gazach trójfotonowe procesy rozpraszania mogą mieć miejsce w elektrycznym przybliżeniu dipolowym tylko wtedy, gdy molekuły nie posiadają środka symetrii. Mikroukłady o wysokiej symetrii, np. atomy, mogą powodować rozproszenie dwuharmoniczne dopiero w elektrycznym przybliżeniu kwadrupolowym (Kielich 1967, Kielich i Kozierowski 1973). Jednakże indywidualne atomy lub molekuły ze środkiem symetrii mogą powodować w elektrycznym przybliżeniu dipolowym rozproszenie z potrojoną częstością 3ω. Kielich (1964, 1965) rozwinął kwantowo-mechaniczną teorię procesów rozpraszania czterofotonowego, które jest mniej czułe na rodzaj symetrii molekularnej od procesów trójfotonowych. W tym przypadku 3 fotony o częstościach ω_1, ω_2, ω_3 padają na atom lub dowolną molekułę, w wyniku czego pojawia się między innymi czwarty foton o częstości $\omega_4=\omega_1\pm\omega_2\pm\omega_3$, ..., przy rozproszeniu elastycznym, lub częstości $\omega_4=\omega_1+\omega_2+\omega_3+\pm\omega_{mn}$, ... jeśli rozproszenie jest nieelastyczne. Szczególnym przypadkiem jest rozpro-

szenie trójharmoniczne elastyczne, $\omega_4 = 3\omega$, przedyskutowane teoretycznie dla gazów przez Kozierowskiego (1970) oraz dla cieczy przez Kielicha i Kozierowskiego (1970). Możliwości obserwacji trójharmonicznego rozpraszania światła są niewielkie, chociaż warto tutaj odnotować, że Ward i New (1969) wytworzyli trzecią harmoniczną w gazach szlachetnych. Yu i Alfano (1975) badali widmo trój- i czterofotonowego rozpraszania w krysztale diamentu. Obserwacje te zostały objaśnione teoretycznie przez Bancewicza, Kielicha i Ożgo (1975).

Jeśli na dany mikroukład pada k fotonów o częstościach drgań $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_k$, który doznaje przejścia z częstością ω_{mn}, to $k+1$ foton posiada częstość:

$$\omega_{k+1} = \sum_{i=1}^{k} \omega_i \pm \omega_{mn}.$$

Przy rozważaniu procesów wieloharmonicznych należy mieć na uwadze nie tylko przejścia elektryczne typu dipolowego (jak się zwykle czyni), ale również przejścia wyższych rzędów, jak elektryczne i magnetyczne dipolowe, ..., i ogólne 2^n-polowe przejścia elektryczne 2^{n-1}-polowe przejścia magnetyczne (Kielich 1965).

1.4. Rozpraszanie fotonów na fotonach oraz fotonów na elektronach

Rozpatrywaliśmy oddziaływanie silnych strumieni fotonowych z takimi materialnymi centrami rozpraszającymi, jak atomy, molekuły, cząstki koloidalne. Oprócz tych wielofotonowych rozproszeń w zwartych środowiskach materialnych rozważa się teoretycznie rozpraszanie foton–foton w próżni (Karplus i Neuman 1950, 1951, McKenna i Platzman 1963), a nawet zasugerowano sposoby obserwowania rozpraszania światła na świetle w próżni (Rosen i Whitmore 1965). Procesy wzajemnego oddziaływania fotonów w próżni omówione są w przystępnej formie w przeglądowych artykułach Gardnera (1965). Dotychczas te elementarne procesy mają znaczenie raczej teoretyczne dla nieliniowej elektrodynamiki kwantowej(Białynicki-Birula 1974).

Technika laserowa stworzyła możliwości oddziaływania silnych strumieni fotonów z cząstkami naładowanymi, a więc elektronami i jonami w plazmie (Brown 1964, Fried 1966, Bunkin 1972). Różnorodne aspekty teorii składowych harmonicznych w świetle rozproszonym przez elektrony swobodne badali klasycznie oraz kwantowo-mechanicznie (m.in. z uwzględnieniem poprawek relatywistycznych oraz radiacyjnych) Vachaspati (1962, 1963, 1964), Sen Gupta (1966), Prakash (1967) i Ehlotzky (1970). Ten sam problem dla elektronów związanych elastycznie rozwinęli Bali i Dutt (1965), zaś dla elektronów związanych anharmonicznie – Goyal i Prakash (1969, 1971). Salat (1965, 1967) opracował teorię nieliniowego rozpraszania niespójnego w jednorodnej plazmie. Badano również oddziaływanie silnego promieniowania elektromagnetycznego ze swobodnymi atomami (Mizushima 1963, Hennenberger 1965, Clausen 1966, Chang i Stehle 1971, Gush 1972).

W wymienionych procesach rozpraszania intensywnego światła ważną rolę odgrywają z jednej strony statystyczne własności ośrodków (Kielich 1964, 1968, Klimontowicz 1970, Achmanow i Czirkin 1971), a z drugiej strony statystyka i spójność pola promieniowania (Ducuing i Bloembergen 1964, Mandel i Wolf 1965, Shen 1967, Atkins i Wilson 1972, Tanaś 1975).

1.5. Zalety i ograniczenia w stosowaniu światła laserowego

Dla każdego materiału istnieje określona granica stosowania wiązek laserowych o dużej intensywności, powyżej której mogą wystąpić procesy destrukcyjne (Ready 1971), uniemożliwiające dalszą obserwację badanych zjawisk nieliniowych. Obecnie dysponujemy w laboratoriach różnymi typami laserów, począwszy od normalnych impulsowych laserów krystalicznych o mocy 10^5 W, poprzez lasery z modulowaną dobrocią rezonatora o mocy 10^8 W, aż do laserów z impulsami pikosekundowymi, o gigantycznych mocach sięgających 10^{12} W. Na ogół, jeśli moc lasera przekracza 10^8 W, pojawiają się procesy zakłócające obserwacje nieliniowego rozpraszania światła (Lalanne i Martin 1973). W obszarze ogniskowania intensywnego promieniowania laserowego mają miejsce różnorodne procesy, jak wielofotonowa jonizacja (Delone 1975, Boncz–Brujewicz 1965, Kovarski 1974, Parzyński 1974) i przebicie optyczne (Rajzer 1965, Morgan 1975, Ready 1971).

Laserowe źródła światła dokonały przewrotu w spektroskopii ramanowskiej, a to z dwóch co najmniej przyczyn: po pierwsze, ich wielkie natężenie i bardzo wąska szerokość linii w bardzo znacznym stopniu powiększyły możliwą do osiągnięcia czułość i siłę rozdzielczą; po drugie, skolimowanie i polaryzacja wiązki laserowej pozwalają na wydzielenie składowej polaryzacyjnej, a także umożliwiają analizowanie kątowej zależności rozpraszania ramanowskiego, zarówno zwykłego jak i nieliniowego.

W badaniach widma rozpraszania światła Rayleigha lub Ramana stosujemy co najmniej 4 typy laserów (Ready 1971):

laser gazowy He–Ne dużej mocy (0,1 W) o działaniu ciągłym, emitujący światło o długości $\lambda = 6328$ Å,

laser jonowy argonowy dużej mocy (od 2 W do 100 W) pracujący w sposób ciągły ($\lambda = 4880$ Å oraz $\lambda = 5145$ Å),

laser molekularny na CO_2 dużej mocy (od 10 W do 500 W) ciągłej emisji światła o długości fali $\lambda = 105\,915$ Å $\approx 106\,000$ Å,

laser krystaliczny YAlG : Nd^{3+} (granat aluminiowo-itrowy z domieszką neodymu) o mocy do 250 W emitujący w sposób ciągły falę świetlną o długości $\lambda = 10\,600$ Å.

Wymienionych typów laserów pracujących w sposób ciągły, stosowanych w liniowej spektro-skopii rozpraszania, można używać jako źródeł światła analizującego nieliniowe zmiany wywołane laserami gigantycznymi pracującymi impulsowo. Najczęściej stosujemy laser rubinowy ($\lambda = 6943$ Å) lub laser szklany neodymowy ($\lambda = 10\,600$ Å) o mocy chwilowej od 10^6 do 10^7 W (z modulacją dobroci rezonatora – patrz Piekara 1968).

2. ROZPRASZANIE WIELOHARMONICZNE W GAZACH

Rozszerzymy teraz klasyczną teorię rozpraszania światła Rayleigha (1871) i Borna (1933) na przypadek, kiedy gaz atomowy lub molekularny oświetlony jest silnym światłem laserowym. Dla prostoty rozpatrzymy najpierw rozpraszanie przez atomy, następnie przez proste molekuły (liniowe i tetraedryczne), a w końcu przez molekuły o dowolnej symetrii.

2.1. Trójharmoniczne rozpraszanie światła przez atomy

Według elektronowej teorii Lorentza atom możemy traktować jako izotropowy oscylator harmoniczny. Gdy taki oscylator elektronowy znajdzie się w bardzo silnym polu elektrycznym, wówczas, jak pokazał Voigt, staje się on anizotropowym oscylatorem anharmonicznym, którego częstość drgań wzdłuż kierunku działania pola jest trzykrotnie większa od częstości drgań w kierunku do niego prostopadłym. Wymuszone zmiany częstości drgań oscylatora są proporcjonalne do kwadratu natężenia przyłożonego pola elektrycznego. Efekt nieliniowej deformacji Voigta występuje nie tylko w stałym polu elektrycznym, ale według Buckinghama również w szybko oscylującym polu elektrycznym fali świetlnej. W związku z tym silne pole elektryczne $E(t)=E_A \cos \omega t$ indukuje w atomie moment dipolowy (w nieobecności dyspersji przestrzennej):

$$\boldsymbol{d}(t)=\{a_\omega+\tfrac{1}{8}c_\omega E_A^2+\ldots\}\,\boldsymbol{E}_A\cos\omega t+\tfrac{1}{24}c_{3\omega}E_A^2\,\boldsymbol{E}_A\cos 3\omega t+\ldots, \tag{1}$$

gdzie współczynniki nieliniowej polaryzowalności atomu c_ω i $c_{3\omega}$ są określone wzorami (39b) i (39c) w rozdz. IX.

Weźmy pod uwagę gaz objętości V zawierającej N atomów, wtedy natężenie światła rozproszonego elastycznie definiujemy wzorem:

$$I_n^R=\frac{N}{c^4R^2}\langle(\ddot{\boldsymbol{d}}\cdot\boldsymbol{n})^2\rangle_t, \tag{2}$$

gdzie $\boldsymbol{n}$ jest wektorem jednostkowym określającym kierunek drgań światła rozproszonego w punkcie obserwacji R.

Podstawiając (1) do (2), otrzymujemy (Kielich 1960):

$$I_n^R=I_n^\omega+I_n^{3\omega}+\ldots, \tag{3}$$

gdzie

$$I_n^\omega=\frac{N}{R^2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\left(a_\omega^2+\frac{1}{64}c_\omega^2E_A^4+\ldots\right)(\boldsymbol{E}_A\cdot\boldsymbol{n})^2\langle\cos^2\omega t\rangle_t, \tag{3a}$$

$$I_n^{3\omega}=\frac{N}{576R^2}\left(\frac{3\omega}{c}\right)^4c_{3\omega}^2E_A^4(\boldsymbol{E}_A\cdot\boldsymbol{n})^2\langle\cos^2 3\omega t\rangle_t. \tag{3b}$$

We wzorze (3a) pierwszy człon zawierający a_ω^2 określa zwykłe liniowe rozpraszanie Rayleigha z częstością podstawową ω, zaś następny człon z $c_\omega^2E_\omega^4$ określa nieliniową zmianę rozpraszania Rayleigha wywołaną silnym polem elektrycznym o amplitudzie E_A. Podobnie wzór (3b) określa nieliniowe rozpraszanie Rayleigha z potrojoną częstością drgań 3ω, które będziemy nazywali *rozproszeniem hiperrejlejowskim drugiego rzędu* (ta nazwa pochodzi od hiperpolaryzowalności drugiego rzędu $c_{3\omega}$).

Biorąc pod uwagę, że w wyniku uśrednienia w czasie mamy:

$$\langle\cos^2\omega t\rangle_t=\langle\cos^2 3\omega t\rangle_t=\ldots=\langle\cos^2 k\omega t\rangle_t=\tfrac{1}{2}, \tag{4}$$

zapisujemy natężenia (3a) i (3b) w postaci:

$$I_n^{\omega}=\frac{N}{R^2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\left(a_{\omega}^2+\frac{1}{16}c_{\omega}^2 I_0^2\right)(\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{n})^2 I_0, \tag{5}$$

$$I_n^{3\omega}=\frac{N}{144R^2}\left(\frac{3\omega}{c}\right)^4 c_{3\omega}^2(\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{n})^2 I_0^3, \tag{6}$$

gdzie $\boldsymbol{e}$ jest wektorem jednostkowym wzdłuż drgań wektora elektrycznego $\boldsymbol{E}$, zaś $I_0=E_A^2/2$ określa natężenie światła padającego.

Jeśli światło rozproszone obserwujemy pod kątem θ do kierunku światła padającego niespolaryzowanego, to we wzorach (5) i (6) mamy:

$$\langle(\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{n})^2\rangle_{\varphi}=\tfrac{1}{2}(1+\cos^2\theta).$$

Ponieważ we wzorze (5) możemy zaniedbać człon nieliniowy w porównaniu z członem liniowym, przeto możemy napisać na stosunek natężenia nieliniowego rozproszenia z potrojoną częstością do natężenia liniowego rozproszenia:

$$\frac{I_n^{3\omega}}{I_n^{\omega}}=\frac{9}{16}\left(\frac{c_{3\omega}}{a_{\omega}}\right)^2 I_0^2. \tag{7}$$

Oszacujemy teraz rząd stosunku natężeń (7). Dla ksenonu mamy: $a_{\omega}=4{,}11\cdot10^{-24}$ cm^3 oraz z badań generacji trzeciej harmonicznej (Ward i New 1969): $c_{3\omega}=23{,}5\cdot10^{-36}$ cm^6/erg, wobec czego otrzymujemy na podstawie (7):

$$\left(\frac{I_n^{3\omega}}{I_n^{\omega}}\right)_{\text{ksenon}}\simeq 20\cdot10^{-24}I_0^2. \tag{7a}$$

Aby otrzymać zmianę (7a) rzędu 10^{-6} możliwą do obserwacji, należy stosować wiązkę laserową o natężeniu $I_0\geqslant 3\cdot10^8$ jES.

2.2. Dwuharmoniczne rozpraszanie światła przez proste molekuły

Widzieliśmy, że w przybliżeniu dipolowym elektrycznym atomy powodują rozproszenie dopiero trójharmoniczne. Obecnie pokażemy, że w tym samym przybliżeniu molekuły bez środka symetrii powodują rozpraszanie nieliniowe z podwojoną częstością. Moment dipolowy indukowany przez kwadrat natężenia pola elektrycznego

$$d_i^{(2)}=\tfrac{1}{2}b_{ijk}E_jE_k, \tag{8}$$

możemy w przypadku oscylującego pola elektrycznego $E(t)=E_A\cos\omega t$ zapisać w postaci:

$$d_i^{(2)}(t)=\tfrac{1}{4}b_{ijk}^0E_{Aj}E_{Ak}+\tfrac{1}{4}b_{ijk}^{2\omega}E_{Aj}E_{Ak}\cos 2\omega t. \tag{8a}$$

Pierwsza część niezależna od czasu nie bierze udziału w rozproszeniu światła, wobec czego w drugim przybliżeniu mamy rozpraszanie światła z podwojoną częstością 2ω zawsze wtedy, gdy składowe tensora nieliniowej polaryzowalności drugiego rzędu $b_{ijk}^{2\omega}$ są różne od zera.

Wprowadzając tensor natężenia światła rozproszonego przez N molekuł gazu:

$$I_{ij}^{R}=\frac{N}{c^4}\langle \ddot{d}_i(t)\ddot{d}_j(t)\rangle_{\Omega,t}, \tag{9}$$

możemy napisać wobec (8a) dla rozpraszania dwuharmonicznego (Kielich 1964):

$$I_{ij}^{2\omega}=\frac{N}{8}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4\langle b_{ikm}^{2\omega}b_{jln}^{2\omega}\rangle_{\Omega}I_{kl}I_{mn}, \tag{10}$$

gdzie wprowadziliśmy tensor natężenia światła padającego $I_{kl}=E_{Ak}E_{Al}/2$.

Przyjmijmy teraz, że światło padające jest liniowo spolaryzowane z drganiami wzdłuż osi z, przy czym rozchodzi się ono wzdłuż osi y. Dla światła rozproszonego obserwowanego prostopadle (wzdłuż osi x) otrzymujemy na podstawie (10) dwie wzajemnie prostopadłe składowe natężenia:

$$\begin{aligned} I_{yy}^{2\omega}&=\frac{N}{8}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4\langle (b_{yzz}^{2\omega})^2\rangle_{\Omega}I_{zz}^2,\\ I_{zz}^{2\omega}&=\frac{N}{8}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4\langle (b_{zzz}^{2\omega})^2\rangle_{\Omega}I_{zz}^2. \end{aligned} \tag{10a}$$

Obecnie pozostaje nam do wykonania uśrednienie kwadratu składowych tensora nieliniowej polaryzowalności $b_{ijk}^{2\omega}$ na wszystkie możliwe orientacje molekuł względem osi laboratoryjnego układu współrzędnych. W tym celu dokonujemy najpierw transformacji składowych tensora b_{ijk} z układu laboratoryjnego do układu molekularnego, w którym zadane są składowe $b_{\alpha\beta\gamma}$:

$$b_{ijk}=c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}b_{\alpha\beta\gamma}, \tag{11}$$

gdzie współczynniki transformacji $c_{i\alpha},\ldots$ w przypadku prostokątnych układów współrzędnych są cosinusami kątów między osiami $i, j,\ldots$ oraz $\alpha, \beta,\ldots$ układu laboratoryjnego x, y, z i molekularnego x_1, x_2, x_3.

Molekuły tetraedryczne. Najprostszym przykładem molekuł nie posiadających środka symetrii są molekuły tetraedryczne (grupa punktowa T_d, molekuły CH_4, CCl_4 etc.), dla których tensory polaryzowalności liniowej oraz nieliniowej można przedstawić w postaci:

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta}&=a\delta_{\alpha\beta},\\ b_{\alpha\beta\gamma}^{T_d}&=b_{123}(i_\alpha j_\beta k_\gamma+i_\beta j_\gamma k_\alpha+i_\gamma j_\alpha k_\beta+i_\beta j_\alpha k_\gamma+i_\gamma j_\beta k_\alpha+i_\alpha j_\gamma k_\beta), \end{aligned} \tag{12}$$

a więc tensor liniowej polaryzowalności jest izotropowym tensorem drugiej rangi, zaś tensor nieliniowej polaryzowalności wyraża się przez jedną niezależną składową b_{123}. Prawo transformacji daje wobec (12) dla molekuł tetraedrycznych:

$$\begin{aligned} b_{yzz}&=c_{y\alpha}c_{z\beta}c_{z\gamma}b_{\alpha\beta\gamma}=2b_{123}(c_{y1}c_{z2}c_{z3}+c_{y2}c_{z3}c_{z1}+c_{y3}c_{z1}c_{z2}),\\ b_{zzz}&=c_{z\alpha}c_{z\beta}c_{z\gamma}b_{\alpha\beta\gamma}=6b_{123}c_{z1}c_{z2}c_{z3}. \end{aligned} \tag{11a}$$

Tablica X.1

Niezerowe i niezależne składowe tensora $b_{\alpha\beta\gamma}$ dla całkowitej symetrii względem wskaźników α, β, γ

Grupa punktowa	Liczba niezerowych składowych	Liczba niezależnych składowych	Składowe tensora $b_{\alpha\beta\gamma}$ oznaczono tylko wskaźnikami $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$
C_1	27	10	111, 222, 333, $112=121=211$, $113=131=311$, $223=232=322$, $122=212=221$, $133=313=331$, $233=323=233$, $123=132=213=231=312=321$
C_3	15	4	333, $111=-122=-212=-211$, $222=-211=-121=-112$, $311=131=113=322=232=223$
C_s	14	6	111, 222, $122=212=221$, $211=121=112$, $133=313=331$, $233=323=332$
C_2	13	4	333, $311=131=113$, $322=232=223$, $123=132=213=231=312=321$
S_4	12	2	$311=131=113=-322=232=-223$, $123=132=213=231=312=321$
C_{3v}	11	3	333, $222=-211=-121=-112$, $311=131=113=322=232=223$
C_{3h}	8	2	$111=-122=-212=-221$, $222=-211=-121=-112$
C_{2v}	7	3	333, $311=131=113$, $322=232=223$
C_4, C_{4v} C_6, C_{6v} $C_{\infty v}$	7	2	333, $311=131=113=322=232=223$
D_2, D_{2d} T, T_d	6	1	$123=132=213=231=312=321$
D_3	4	1	$111=-122=-212=-221$
D_{3h}	4	1	$222=-211=-121=-112$

Podstawiając (11a) do (10a) mamy:

$$I_{yy}^{2\omega}=\frac{N}{2}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(b_{123}^{2\omega})^2 I_{zz}^2\langle(c_{y1}c_{z2}c_{z3}+c_{y2}c_{z3}c_{z1}+c_{y3}c_{z1}c_{z2})^2\rangle_\Omega, \tag{10b}$$

$$I_{zz}^{2\omega}=\frac{9N}{2}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(b_{123}^{2\omega})^2 I_{zz}^2\langle c_{z1}^2 c_{z2}^2 c_{z3}^2\rangle_\Omega.$$

Biorąc pod uwagę średnie wartości cosinusów kierunkowych:

$$\langle c_{y1}^2 c_{z2}^2 c_{z3}^2\rangle_\Omega=\langle c_{y2}^2 c_{z3}^2 c_{z1}^2\rangle_\Omega=\langle c_{y3}^2 c_{z1}^2 c_{z1}^2\rangle_\Omega=\frac{1}{35},$$

$$\langle c_{y1}c_{y2}c_{z1}c_{z2}c_{z3}^2\rangle_\Omega=\langle c_{y1}c_{y3}c_{z1}c_{z2}^2 c_{z3}\rangle_\Omega=\langle c_{y2}c_{y3}c_{z1}^2 c_{z2}c_{z3}\rangle_\Omega=-\frac{1}{210},$$

$$\langle c_{z1}^2 c_{z2}^2 c_{z3}^2\rangle_\Omega=\frac{1}{105},$$

otrzymujemy z (10b) następującą relację (Kielich 1964):

$$I_{zz}^{2\omega}=\tfrac{3}{2}I_{yy}^{2\omega}, \tag{13}$$

gdzie

$$I_{yy}^{2\omega}=\frac{N}{35}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(b_{123}^{2\omega})^2 I_{zz}^2. \tag{14}$$

W nieobecności dyspersji elektronowej wzory (11a) i (14) stosują się również do grup punktowych D_2, D_{2d} i T (patrz tabl. X.1).

Molekuły liniowe. Dla molekuł o symetrii grupy punktowej $C_{\infty v}$ (molekuły CO, HBr, OCS etc.) mamy

$$b_{\alpha\beta\gamma}^{C_{\infty v}}=b_{113}(\delta_{\alpha\beta}k_\gamma+\delta_{\beta\gamma}k_\alpha+\delta_{\gamma\alpha}k_\beta)+(b_{333}-3b_{113})k_\alpha k_\beta k_\gamma, \tag{15}$$

zatem składowe tensora (11) można sprowadzić do postaci:

$$\begin{aligned} b_{yzz}&=\tfrac{3}{5}b\{1+\kappa_b(5c_{z3}^2-1)\}c_{y3},\\ b_{zzz}&=\tfrac{3}{5}b\{3+\kappa_b(5c_{z3}^2-3)\}c_{z3}, \end{aligned} \tag{11b}$$

gdzie przez

$$b=\tfrac{1}{3}(b_{333}+2b_{113}) \tag{15a}$$

oznaczyliśmy średnią wartość tensora nieliniowej polaryzowalności, zaś przez

$$\kappa_b=\frac{b_{333}-3b_{113}}{3b}=\frac{b_{333}-3b_{113}}{b_{333}+2b_{113}} \tag{15b}$$

względną anizotropię tensora nieliniowej polaryzowalności molekuł liniowych.

Jak widać z tablicy X.1, w której zebrane są niezerowe i niezależne składowe symetrycznego tensora $b_{\alpha\beta\gamma}$ dla wszystkich grup punktowych, wzór (15) stosuje się również dla grup punktowych C_4, C_{4v} (molekuły BrF_5 lub JF_5), C_6 i C_{6v} (ściśle jest to słuszne w nieobecności dyspersji elektronowej).

Podstawiając (11b) do (10b) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} I_{yy}^{2\omega}&=\frac{3N}{1400}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 b_{2\omega}^2(7+8\kappa_b^2)I_{zz}^2,\\ I_{zz}^{2\omega}&=\frac{9N}{1400}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 b_{2\omega}^2(21+4\kappa_b^2)I_{zz}^2, \end{aligned} \tag{16}$$

gdzie zastosowaliśmy średnie wartości:

$$\langle c_{y3}^2\rangle_\Omega=\langle c_{z3}^2\rangle_\Omega=\tfrac{1}{3},\quad \langle c_{z3}^4\rangle_\Omega=\tfrac{1}{5},\quad \langle c_{z3}^6\rangle_\Omega=\tfrac{1}{7},$$
$$\langle c_{y3}^2 c_{z3}^2\rangle_\Omega=\tfrac{1}{15},\quad \langle c_{y3}^2 c_{z3}^4\rangle_\Omega=\tfrac{1}{35}.$$

Warto tutaj zauważyć, że jeśli dla molekuł tetraedrycznych na podstawie (13) stopień depolaryzacji rozpraszania dwuharmonicznego wynosi (Kielich 1964):

$$D_v^{2\omega}=\frac{I_{yy}^{2\omega}}{I_{zz}^{2\omega}}=\frac{2}{3}, \tag{17}$$

to dla molekuł liniowych otrzymujemy wobec (16):

$$D_v^{2\omega} = \frac{7+8\kappa_b^2}{63+12\kappa_b^2}. \tag{18}$$

Jeśli anizotropia nieliniowej polaryzowalności drugiego rzędu (15b) jest nieznaczna (np. $\kappa_b < <0{,}2$), to depolaryzacja (18) wynosi dla molekuł liniowych:

$$D_v^{2\omega} \simeq \tfrac{1}{9}. \tag{18a}$$

Ponieważ zgodnie z (12) molekuły tetraedryczne posiadają izotropową liniową polaryzowalność, przeto stosuje się dla nich następujący wzór na składową liniowego rozpraszania:

$$I_{zz}^{\omega} = \frac{N}{R_0^2}\left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a_\omega^2 I_{zz}, \tag{5a}$$

który wynika bezpośrednio ze wzoru (5).

Uwzględniając (13) i (14) oraz (5a), otrzymujemy na stosunek natężenia nieliniowego światła rozproszonego z podwojoną częstością do natężenia liniowego światła rozproszonego z częstością podstawową:

$$\frac{I_{zz}^{2\omega}}{I_{zz}^{\omega}} = \frac{24}{35}\left(\frac{b_{123}^{2\omega}}{a_\omega}\right)^2 I_{zz}. \tag{19}$$

Dla czterochlorku węgla mamy $a_\omega = 10{,}5 \cdot 10^{-24}$ cm^3 oraz (Terhune 1965) $b_{123}^{2\omega} = 0{,}35 \cdot 10^{-30}$ cm$^{9/2}$/erg$^{1/2}$, wobec czego wzór (19) daje zmianę rzędu

$$\left(\frac{I_{zz}^{2\omega}}{I_{zz}^{\omega}}\right)_{CCl_4} \simeq 10^{-15} I_{zz}, \tag{19a}$$

którą możemy obserwować stosując silną wiązkę laserową o natężeniu 10^9 jES.

2.3. Tensor natężenia dla rozpraszania przez molekuły o niskiej symetrii

Składowe natężenia (10a) możemy napisać wobec (11) dla molekuł o niskiej symetrii następująco:

$$\begin{aligned} I_{yy}^{2\omega} &= \frac{N}{8}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega} b_{\beta\varepsilon\eta}^{2\omega} \langle y_\alpha y_\beta z_\gamma z_\delta z_\varepsilon z_\eta \rangle_\Omega I_{zz}^2, \\ I_{zz}^{2\omega} &= \frac{N}{8}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega} b_{\beta\varepsilon\eta}^{2\omega} \langle z_\alpha z_\beta z_\gamma z_\delta z_\varepsilon z_\eta \rangle_\Omega I_{zz}^2. \end{aligned} \tag{20}$$

Uśredniając tutaj iloczyny cosinusów kierunkowych $z_\alpha = c_{z\alpha}$ i $y_\alpha = c_{z\alpha}$ na wszystkie możliwe orientacje molekularne, otrzymujemy (Kielich 1963, 1964):

$$\begin{aligned} \langle z_\alpha z_\beta z_\gamma z_\delta z_\varepsilon z_\eta \rangle_\Omega &= \tfrac{1}{105}\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta}, \\ \langle y_\alpha y_\beta z_\gamma z_\delta z_\varepsilon z_\eta \rangle_\Omega &= \tfrac{1}{210}(7\delta_{\alpha\beta}\sigma_{\gamma\delta\varepsilon\eta} - \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta}), \end{aligned} \tag{20a}$$

gdzie oznaczyliśmy:

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} = \delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}, \tag{20b}$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta} = \delta_{\alpha\beta}\sigma_{\gamma\delta\varepsilon\eta} + \delta_{\alpha\gamma}\sigma_{\delta\varepsilon\eta\beta} + \delta_{\alpha\delta}\sigma_{\varepsilon\eta\beta\gamma} + \delta_{\alpha\varepsilon}\sigma_{\eta\beta\gamma\delta} + \delta_{\alpha\eta}\sigma_{\beta\gamma\delta\varepsilon}. \tag{20c}$$

Uwzględniając (20a) piszemy składowe (20) w postaci:

$$I_{yy}^{2\omega}=\frac{N}{1680}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega} b_{\beta\varepsilon\eta}^{2\omega}(7\delta_{\alpha\beta}\sigma_{\gamma\delta\varepsilon\eta}-\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta})I_{zz}^2,$$

$$I_{zz}^{2\omega}=\frac{N}{840}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega} b_{\varepsilon\beta\eta}^{2\omega}\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta}I_{zz}^2. \tag{21}$$

Jeśli w szczególności przyjmiemy, że tensor $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}$ jest całkowicie symetryczny względem wszystkich wskaźników α, β, γ, co ma miejsce w nieobecności dyspersji i absorpcji elektronowej, to składowe natężenia (21) możemy napisać w postaci rozwiniętej:

$$I_{yy}^{2\omega}=\frac{N}{840}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(4b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}-b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega})I_{zz}^2,$$

$$I_{zz}^{2\omega}=\frac{N}{280}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(2b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}+3b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega})I_{zz}^2. \tag{22}$$

Wzory (21) i (22) stosują się do molekuł o dowolnej symetrii (oczywiście bez środka symetrii) i mogą być zastosowane do określonej symetrii, jeśli posłużymy się składowymi tensora $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}$ z tablicy X.1. Otrzymujemy z nich w szczególności wzory (13) i (14) dla molekuł tetraedrycznych, jeśli podstawimy do (22) tensor $b_{\alpha\beta\gamma}$ w postaci (12). Podobnie, podstawiając do (22) tensor $b_{\alpha\beta\gamma}$ w postaci (15), otrzymujemy składowe natężenia (16).

Dla molekuł o symetrii grupy punktowej C_{2v} (molekuły H_2O, NO_2, C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$ etc.), otrzymujemy z tej tablicy:

$$b_{\alpha\beta\gamma}^{c_{2v}}=b_{113}(i_\alpha i_\beta k_\gamma+i_\beta i_\gamma k_\alpha+i_\gamma i_\alpha k_\beta)+b_{223}(\,_\alpha j_\beta k_\gamma+j_\beta j_\gamma k_\alpha+j_\gamma j_\alpha k_\beta)+b_{333}k_\alpha k_\beta k_\gamma, \tag{23}$$

co możemy zapisać również w postaci (Kielich 1964, Buckingham i Orr 1967):

$$b_{\alpha\beta\gamma}=\tfrac{3}{5}b(1-\kappa_b)(\delta_{\alpha\beta}k_\gamma+\delta_{\beta\gamma}k_\alpha+\delta_{\gamma\alpha}k_\beta)+3b\kappa_b k_\alpha k_\beta k_\gamma, \tag{23a}$$

gdzie oznaczyliśmy analogicznie do (15a) i (15b):

$$b=\tfrac{1}{3}(b_{113}+b_{223}+b_{333})=\tfrac{1}{3}b_{\alpha\alpha\beta}, \tag{24}$$

$$\kappa_b=(b_{333}-\tfrac{3}{2}b_{113}-\tfrac{3}{2}b_{233})/3b. \tag{25}$$

Oczywiście dla grup punktowych C_4, C_{4v}, C_6, C_{6v} i $C_{\infty v}$, kiedy $b_{113}=b_{223}$, otrzymujemy stąd (15a) i (15b).

Na podstawie (23a) mamy:

$$b_{\alpha\beta\beta}b_{\alpha\gamma\gamma}=9b^2, \quad b_{\alpha\beta\gamma}b_{\alpha\beta\gamma}=\tfrac{9}{5}b^2(3+2\kappa_b^2), \tag{23b}$$

czyli

$$2b_{\alpha\beta\gamma}b_{\alpha\beta\gamma}+3b_{\alpha\beta\beta}b_{\alpha\gamma\gamma}=\tfrac{9}{5}b^2(21+4\kappa_b^2). \tag{23c}$$

$$4b_{\alpha\beta\gamma}b_{\alpha\beta\gamma}-b_{\alpha\beta\beta}b_{\alpha\gamma\gamma}=\tfrac{9}{5}b^2(5+8\kappa_b^2).$$

Widzimy, że w przypadku molekuł o symetrii grupy punktowej C_{2v} składowe natężenia (22) sprowadzają się do postaci (16) z tym tylko, że zamiast nieliniowych parametrów (15a) i (15b) mamy ogólniejsze, określone wzorami (24) i (25).

2.4. Izotropowe i anizotropowe rozpraszanie dwuharmoniczne

Przeprowadzona w punktach 2.2 i 2.3 dyskusja pokazuje, że podobnie jak to ma miejsce w przypadku liniowego rozpraszania Rayleigha (patrz rozdział V), możemy również w przypadku nieliniowego rozpraszania światła z podwójną częstością rozdzielić składowe natężenia na część izotropową oraz część anizotropową. W tym celu wprowadzimy dwa parametry nieliniowej polaryzowalności, jeden o charakterze izotropowym:

$$b_{2\omega}^2 = b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega}/9, \tag{26}$$

drugi o charakterze anizotropowym (Buckingham i Orr 1967):

$$\kappa_b^2 = (5b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} - 3b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega})/18b_{2\omega}^2. \tag{27}$$

Wprowadzając te parametry, określające nieliniowe własności molekuł, do wzorów na natężenie (22), otrzymamy w ogólności:

$$\begin{aligned} I_{yy}^{2\omega} &= (7S_{\mathrm{iz}}^{2\omega} + 8S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega}) I_{zz}^2, \\ I_{zz}^{2\omega} &= (63S_{\mathrm{iz}}^{2\omega} + 12S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega}) I_{zz}^2, \end{aligned} \tag{28}$$

gdzie występują stałe molekularne izotropowego i anizotropowego rozpraszania dwuharmonicznego:

$$S_{\mathrm{iz}}^{2\omega} = Q_{2\omega} b_{2\omega}^2, \tag{29}$$

$$S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega} = Q_{2\omega} b_{2\omega}^2 \kappa_b^2, \tag{30}$$

przy czym oznaczyliśmy:

$$Q_{2\omega} = \frac{3N}{1400}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4. \tag{31}$$

Gdy światło padające jest wertykalnie spolaryzowane, wtedy stosunek składowych (28) daje na stopień depolaryzacji rozproszenia dwuharmonicznego

$$D_v^{2\omega} = \frac{7S_{\mathrm{iz}}^{2\omega} + 8S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega}}{63S_{\mathrm{iz}}^{2\omega} + 12S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega}}. \tag{32}$$

Podstawiając tutaj molekularne stałe rozpraszania (29) i (30), otrzymujemy znowu wzór w postaci (18), ale z anizotropią nieliniowej polaryzowalności w postaci ogólnej (27). Wzór (32) możemy przekształcić do postaci:

$$D_v^{2\omega} = \frac{1}{9}\,\frac{1 + \frac{8}{7}\kappa_b^2}{1 + \frac{4}{21}\kappa_b^2}, \tag{32a}$$

skąd otrzymujemy w wystarczającym przybliżeniu dla słabej anizotropii nieliniowej polaryzowalności:

$$D_v^{2\omega} = \frac{1}{9}\left(1 + \frac{20}{21}\kappa_b^2\right) \simeq \frac{1}{9}. \tag{32b}$$

Warto tutaj odnotować, że w przypadku molekuł o symetrii tetraedrycznej, dla których tensor nieliniowej polaryzowalności ma postać (12), nie występuje izotropowe rozpraszanie dwuharmoniczne, bowiem $b_{2\omega}=0$. Anizotropowe rozpraszanie światła określa natomiast wielkość:

$$9b_{2\omega}^2\kappa_b^2=\tfrac{5}{2}b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}=15(b_{123}^{2\omega})^2, \tag{33}$$

którą podstawiona do (30) daje na stałą molekularną anizotropowego rozpraszania

$$S_{\text{aniz}}^{2\omega}=\tfrac{5}{3}Q_{2\omega}(b_{123}^{2\omega})^2. \tag{30a}$$

Oczywiście w tym przypadku otrzymujemy z (28) natychmiast relację (14).

Rozpatrzymy teraz molekuły o symetrii grupy punktowej D_{3h} (DCl_3, C_3H_6, $C_6H_3Cl_3$), dla których tensor $b_{\alpha\beta\gamma}$ ma tylko jedną składową niezależną b_{222} i może być wyrażony następująco:

$$b_{\alpha\beta\gamma}^{D_{3h}}=b_{222}(j_\alpha j_\beta j_\gamma-i_\alpha i_\beta j_\gamma-i_\beta i_\gamma j_\alpha-i_\gamma i_\alpha j_\beta). \tag{34}$$

Dla takich molekuł parametry nieliniowe (26) i (27) przyjmują postać:

$$b_{2\omega}^2=0, \tag{26a}$$

$$9b_{2\omega}^2\kappa_b^2=10(b_{222}^{2\omega})^2, \tag{27a}$$

zaś stopień depolaryzacji (32) upraszcza się do wartości $\frac{2}{3}$.

Dla molekuł o symetrii grupy punktowej C_{3v} (np. $CHCl_3$, CH_3Cl, NH_3) tensor nieliniowej polaryzowalności optycznej może być zapisany w postaci:

$$b_{\alpha\beta\gamma}^{C_{3v}}=b_{\alpha\beta\gamma}^{C_{\infty v}}+b_{\alpha\beta\gamma}^{D_{3h}}, \tag{35}$$

a więc jako suma tensorów (15) i (34).

Dla tego typu symetrii parametry nieliniowe (26) i (27) przyjmują postać:

$$b_{2\omega}^2=\{(b_{333}^{2\omega}+2b_{113}^{2\omega})^2+(b_{222}^{2\omega})^2\}/9, \tag{26b}$$

$$\kappa_b^2=\{2(b_{333}^{2\omega}-3b_{113}^{2\omega})^2+17(b_{222}^{2\omega})^2\}/18b_{2\omega}^2. \tag{27b}$$

W szczególnych przypadkach otrzymujemy stąd parametry dla grupy punktowej $C_{\infty v}$, jeśli $b_{222}=0$, lub grupy punktowej D_{3h}, gdy $b_{113}=b_{333}=0$.

3. ROZPRASZANIE HIPERRAMANOWSKIE

3.1. Rozszerzenie teorii Kramersa-Heisenberga

Weźmy pod uwagę mikroukład znajdujący się pod działaniem pola elektromagnetycznego z wektorem elektrycznym w postaci:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\tfrac{1}{2}\{\boldsymbol{E}^+(\boldsymbol{r})e^{i\omega t}+\boldsymbol{E}^-(\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}\}. \tag{36}$$

Hamiltonian mikroukładu

$$H(t)=H_0+W(t), \tag{37}$$

gdzie hamiltonian zaburzenia ma postać w elektrycznym przybliżeniu dipolowym:

$$W(t) = -d_i E_i(\boldsymbol{r}, t) = -\tfrac{1}{2}\{d_i E_i^{+}(\boldsymbol{r}) e^{i\omega t} + d_i E_i^{-}(\boldsymbol{r}) e^{-i\omega t}\}, \tag{37a}$$

przy czym d_i jest operatorem dipolowego momentu elektrycznego mikroukładu.

Interesuje nas teraz dipolowy moment elektryczny $\boldsymbol{d}(t)$ indukowany w mikroukładzie przez pole zaburzenia w postaci (36). Element macierzowy $\boldsymbol{d}(t)$ dla przejścia ze stanu kwantowego m do stanu kwantowego n definiujemy, w mechanice kwantowej następująco:

$$d_i^{mn}(t) = \int \psi_m^*(r, t)\, d_i \psi_n(r, t)\, d\tau - \int \psi_m^{(0)*}(r, t)\, d_i \psi_n^{(0)}(r, t)\, d\tau, \tag{38}$$

gdzie $\psi_m^{(0)}$ jest funkcją falową mikroukładu w nieobecności zaburzenia. W punkcie 5 rozdziału IV obliczyliśmy za pomocą kwantowo-mechanicznego rachunku zaburzeń funkcję falową $\psi_m(r, t)$ mikroukładu poddanego działaniu pola promieniowania (36). W wystarczającym przybliżeniu mamy rozwinięcie funkcji falowej zaburzenia:

$$\psi_m(r, t) = \psi_m^{(0)} + \psi_m^{(1)} + \psi_m^{(2)} + \psi_m^{(3)} + \ldots, \tag{39}$$

gdzie funkcja falowa zerowego przybliżenia ma postać:

$$\psi_m^{(0)} = \psi_m(r, 0) \exp(-i\omega_m t), \tag{39a}$$

co powoduje, że możemy element momentu dipolowego (38) zapisać w postaci:

$$d_i^{mn}(t) = d_i^{mn}(t)^{(1)} + d_i^{mn}(t)^{(2)} + d_i^{mn}(t)^{(3)} + \ldots \tag{38a}$$

Przybliżenie liniowe. W pierwszym przybliżeniu mamy:

$$d_i^{mn}(t)^{(1)} = \int \{\psi_m^{(0)*} d_i \psi_n^{(1)} + \psi_m^{(1)*} d_i \psi_n^{(0)}\}\, d\tau, \tag{40}$$

gdzie zaburzona funkcja falowa

$$\psi_m^{(1)}(r, t) = \sum_k c_{km}^{(1)}(t) \psi_k(r, 0) \exp(-i\omega_k t). \tag{41}$$

Tutaj współczynniki przejścia mają postać:

$$c_{km}^{(1)}(t) = \frac{\langle k | d_i E_i^{+} | m \rangle}{2\hbar(\omega_{km} + \omega)} \exp[i(\omega + \omega_{km})t] + \frac{\langle k | d_i E_i^{-} | m \rangle}{2\hbar(\omega_{km} - \omega)} \exp[-i(\omega - \omega_{km})t]. \tag{41a}$$

Wobec (39a) i (41) zapisujemy moment dipolowy (40) następująco:

$$d_i^{mn}(t)^{(1)} = \tfrac{1}{2} d_i^{mn}(+\omega) \exp[i(\omega + \omega_{mn})t] + \tfrac{1}{2} d_i^{mn}(-\omega) \exp[-i(\omega - \omega_{mn})t], \tag{40a}$$

gdzie wprowadziliśmy amplitudy momentu dipolowego indukowane przy częstościach $\pm\omega$:

$$d_i^{mn}(\pm\omega) = a_{ij}^{mn}(\pm\omega) E_j^{\pm}. \tag{40b}$$

Tutaj tensor polaryzowalności elektrycznej mikroukładu dla przejścia kwantowego $m \to n$ określony jest wzorem Kramersa–Heisenberga (1925):

$$a_{ij}^{mn}(\pm\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\langle m | d_i | r \rangle \langle r | d_j | n \rangle}{\omega_{rn} \pm \omega \pm i\Gamma_{rn}} + \frac{\langle m | d_j | r \rangle \langle r | d_i | n \rangle}{\omega_{rm} \mp \omega \mp i\Gamma_{rm}} \right\}. \tag{42}$$

Wprowadzimy tensor natężenia światła rozproszonego dla przejścia kwantowego $m \to n$:

$$I_{ij}^{mn} = \frac{N}{4c^4} \langle \ddot{d}_i^{mn}(t) \ddot{d}_j^{mn}(t)^* + \ddot{d}_i^{mn}(t)^* \ddot{d}_j^{mn}(t) \rangle_t , \tag{43}$$

wówczas wobec (40a) otrzymamy:

$$I_{ij}^{mn}(\omega) = \tfrac{1}{2}(I_{ij}^{\omega+\omega_{mn}} + I_{ij}^{\omega-\omega_{mn}}) , \tag{44}$$

gdzie

$$I_{ij}^{\omega \pm \omega_{mn}} = N \left(\frac{\omega \pm \omega_{mn}}{c} \right)^4 \langle a_{ik}^{mn}(+\omega) a_{jl}^{mn}(-\omega) \rangle I_{kl}, \tag{44a}$$

gdzie

$$I_{kl} = \tfrac{1}{2} E_k^+ E_l^- \tag{44b}$$

jest tensorem natężenia światła padającego.

Wzory (44) i (44a) określają liniowe rozpraszanie światła typu nieelastycznego (Ramana) z częstościami stokesowskimi $\omega_s = \omega - \omega_{mn}$ oraz antystokesowskimi $\omega_{as} = \omega + \omega_{mn}$.

Przybliżenie drugiego rzędu. W drugim przybliżeniu moment dipolowy przejścia $m \to n$ określony jest następująco:

$$d_i^{mn}(t)^{(2)} = \int \{ \psi_m^{(0)*} d_i \psi_n^{(2)} + \psi_m^{(1)*} d_i \psi_n^{(1)} + \psi_m^{(0)*} d_i \psi_n^{(2)} \} d\tau . \tag{45}$$

Tutaj oprócz funkcji falowych zerowego i pierwszego przybliżenia (39a) i (41) mamy funkcję falową drugiego przybliżenia:

$$\psi_m^{(2)}(\boldsymbol{r}, t) = \sum_k c_{km}^{(2)} \psi_k(r, 0) \exp(-i\omega_k t), \tag{46}$$

gdzie współczynniki przejścia $c_{km}^{(2)}$ określone są wzorami (106) w rozdz. IV. Uwzględniając funkcje falowe (39a), (41) i (46) otrzymujemy z (45):

$$\begin{aligned} d_i^{mn}(t)^{(2)} = \tfrac{1}{4} \{ & d_i^{mn}(2\omega) \exp[i(2\omega + \omega_{mn})t] + [d_i^{mn}(\omega - \omega) + \\ & + d_i^{mn}(-\omega + \omega)] \exp(i\omega_{mn} t) + d_i^{mn}(-2\omega) \exp[-i(2\omega - \omega_{mn})t] \} , \end{aligned} \tag{47}$$

gdzie amplitudy momentu dipolowego drugiego rzędu wynoszą:

$$d_i^{mn}(\pm 2\omega) = \tfrac{1}{2} b_{ijk}^{mn}(\pm 2\omega) E_j^{\pm} E_k^{\pm} , \tag{47a}$$

$$d_i^{mn}(\pm\omega \mp \omega) = \tfrac{1}{2} b_{ijk}^{mn}(\pm\omega \mp \omega) E_j^{\pm} E_k^{\mp} . \tag{47b}$$

Wprowadziliśmy tutaj tensory nieliniowej polaryzowalności drugiego rzędu przy częstościach $\pm 2\omega$ (Kielich 1964, Long 1971):

$$\begin{aligned} b_{ijk}^{mn}(\pm 2\omega) = \frac{2}{\hbar^2} \sum_{rs} \Bigg\{ & \frac{\langle m|d_i|r\rangle \langle r|d_j|s\rangle \langle s|d_k|n\rangle}{(\omega_{rn} \pm 2\omega \pm i\Gamma_{rn})(\omega_{sn} \pm \omega \pm i\Gamma_{sn})} + \frac{\langle m|d_j|r\rangle \langle r|d_i|s\rangle \langle s|d_k|n\rangle}{(\omega_{rm} \mp \omega \mp i\Gamma_{rm})(\omega_{sn} \pm \omega \pm i\Gamma_{sn})} + \\ & + \frac{\langle m|d_j|r\rangle \langle r|d_k|s\rangle \langle s|d_i|n\rangle}{(\omega_{rm} \mp \omega \mp i\Gamma_{rm})(\omega_{sm} \mp 2\omega \mp i\Gamma_{rm})} \Bigg\} , \end{aligned} \tag{48}$$

oraz przy częstościach $\pm\omega\mp\omega$:

$$b_{ijk}^{mn}(\pm\omega\mp\omega)=\frac{2}{\hbar^2}\sum_{rs}\left\{\frac{\langle m|d_i|r\rangle\langle r|d_j|s\rangle\langle s|d_k|n\rangle}{(\omega_{rn}+i\Gamma_{rn})(\omega_{sn}\mp\omega\mp i\Gamma_{sn})}+\frac{\langle m(|d_j|r\rangle\langle r|d_i|s\rangle\langle s|d_k|n\rangle}{(\omega_{rm}\pm\omega\pm i\Gamma_{rm})(\omega_{sn}\pm\omega\pm i\Gamma_{sn})}+\right.$$

$$\left.+\frac{\langle m|d_j|r\rangle\langle r|d_k|s\rangle\langle s|d_i|n\rangle}{(\omega_{rm}\mp\omega\mp i\Gamma_{rm})(\omega_{sm}\mp i\Gamma_{sm})}\right\}, \tag{49}$$

Równania (47) - (49) określają rozwinięcie liniowej teorii Kramersa–Heisenberga na przypadek kwadratowy, kiedy mikroukład poddany jest działaniu silnego pola elektromagnetycznego. Podstawiając dipolowy moment (47) do definicji (43), otrzymujemy na natężenia nieelastycznego rozpraszania światła z podwojoną częstością:

$$I_{ij}^{mn}(2\omega)=\tfrac{1}{2}(I_{ij}^{2\omega+\omega_{mn}}+I_{ij}^{2\omega-\omega_{mn}}), \tag{50}$$

gdzie oznaczyliśmy:

$$I_{ij}^{2\omega\pm\omega_{mn}}=\frac{N}{8}\left(\frac{2\omega\pm\omega_{mn}}{c}\right)^4\langle b_{iko}^{mn}(2\omega)\,b_{jlp}^{mn}(-2\omega)\rangle\, I_{kl}I_{op}. \tag{51}$$

Widzimy, że w drugim przybliżeniu kwantowo-mechanicznego rachunku zaburzeń pojawiło się nowe nieliniowe rozproszenie nieelastyczne z częstościami stokesowskimi $\omega_s=2\omega-\omega_{mn}$ oraz antystokesowskimi $\omega_{as}=2\omega+\omega_{mn}$ (Kielich 1964).

Przybliżenie trzeciego rzędu. Rozwijając kwantowo-mechaniczny rachunek zaburzeń do trzeciego przybliżenia włącznie, otrzymujemy na moment dipolowy przejścia:

$$d_i^{mn}(t)^{(3)}=\tfrac{1}{8}\{d_i^{mn}(3\omega)\exp[i(3\omega+\omega_{mn})t]+3d_i^{mn}(\omega)\exp[i(\omega+\omega_{mn})t]+$$

$$+3d_i^{mn}(-\omega)\exp[-i(\omega-\omega_{mn})t]+d_i^{mn}(-3\omega)\exp[-i(3\omega-\omega_{mn})t]\}, \tag{52}$$

gdzie odpowiednie amplitudy mają postać

$$d_i^{mn}(\pm3\omega)=\tfrac{1}{6}c_{ijkl}^{mn}(\pm3\omega)E_j^{\pm}E_k^{\pm}E_l^{\pm}, \tag{52a}$$

$$d_i^{mn}(\pm\omega)=\tfrac{1}{6}c_{ijkl}^{mn}(\pm\omega)E_j^{\pm}E_k^{\pm}E_l^{\mp}. \tag{52b}$$

Tensor nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu przy częstości $\pm3\omega$ wyraża się wzorem (Kielich 1964):

$$c_{ijkl}^{mn}(\pm3\omega)=\frac{6}{\hbar^3}\sum_{rsu}\left\{\frac{\langle m|d_i|r\rangle\langle r|d_j|s\rangle\langle s|d_k|u\rangle\langle u|d_l|n\rangle}{(\omega_{rn}\pm3\omega\pm i\Gamma_{rn})(\omega_{sn}\pm2\omega\pm i\Gamma_{sn})(\omega_{un}\pm\omega\pm i\Gamma_{un})}+\right.$$

$$+\frac{\langle m|d_j|r\rangle\langle r|d_i|s\rangle\langle s|d_k|u\rangle\langle u|d_l|n\rangle}{(\omega_{rm}\mp\omega\mp i\Gamma_{rm})(\omega_{sn}\pm2\omega\pm i\Gamma_{sn})(\omega_{un}\pm\omega\pm i\Gamma_{un})}+$$

$$+\frac{\langle m|d_j|r\rangle\langle r|d_k|s\rangle\langle s|d_i|u\rangle\langle u|d_l|n\rangle}{(\omega_{rm}\mp\omega\mp i\Gamma_{rm})(\omega_{sm}\mp2\omega\mp i\Gamma_{sm})(\omega_{sn}\pm\omega\pm i\Gamma_{sn})}+$$

$$\left.+\frac{\langle m|d_j|r\rangle\langle r|d_k|s\rangle\langle s|d_l|u\rangle\langle u|d_i|n\rangle}{(\omega_{rm}\mp\omega\mp i\Gamma_{rm})(\omega_{sm}\mp2\omega\mp i\Gamma_{sm})(\omega_{um}\mp3\omega\mp i\Gamma_{um})}\right\}. \tag{53}$$

Wobec (43) i (52) tensor natężenia światła rozproszonego nieelastycznie z częstością potrojoną ma postać:

$$I_{ij}^{mn}(3\omega)=\tfrac{1}{2}(I_{ij}^{3\omega+\omega_{mn}}+I_{ij}^{3\omega-\omega_{mn}}), \tag{54}$$

gdzie

$$I_{ij}^{3\omega\pm\omega_{mn}}=\frac{N}{288}\left(\frac{3\omega\pm\omega_{mn}}{c}\right)^4\langle c_{ikor}^{mn}(3\omega)\,c_{jlps}^{mn}(-3\omega)\rangle I_{kl}I_{op}I_{rs}. \tag{55}$$

Wyrażenia te określają nieelastyczne rozproszenie trzeciego rzędu z częstościami stokesowskimi $\omega_s=3\omega-\omega_{mn}$ oraz antystokesowskimi $\omega_{as}=3\omega+\omega_{mn}$.

3.2. Rozpraszanie wywołane drganiami jąder molekularnych

Liniowa teoria polaryzowalności Placzka. Placzek (1934) opracował teorię rozpraszania ramanowskiego wywołanego zmianami polaryzowalności molekuł.

Niech na molekułę pada fala świetlna z wektorem elektrycznym:

$$E(t)=E_A\cos\omega t \tag{36a}$$

indukującym moment dipolowy

$$d_i(t)=a_{ij}^{\omega}E_{Aj}\cos\omega t, \tag{56}$$

gdzie a_{ij}^{ω} jest tensorem polaryzowalności elektrycznej molekuły.

Na ogół polaryzowalność molekuły nie jest stała i może podlegać różnorodnym zmianom, wywołanym na przykład drganiami jąder molekuły. Jeśli przez Q_m ($m=1, 2, \ldots, 3N-6$) oznaczymy współrzędne normalne określające przesunięcia jąder względem położenia równowagi, to dla drgań harmonicznych z częstością ω_m i przesunięciem fazowym φ_m możemy napisać:

$$Q_m=Q_{Am}\cos(\omega_m t+\varphi_m), \tag{57}$$

gdzie Q_{Am} jest amplitudą m-tego drgania normalnego.

Założenie, że drgania jąder powodują deformację powłoki elektronowej molekuły, pociąga za sobą zależność tensora polaryzowalności od współrzędnych normalnych (57), $a_{ij}^{\omega}(Q)$. Dla małych drgań możemy $a_{ij}^{\omega}(Q)$ rozwinąć w szereg według potęg Q. Otrzymamy wtedy:

$$a_{ij}^{\omega}(Q)=a_{ij}^{\omega}(0)+\sum_{m=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial a_{ij}^{\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 Q_m+\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{3N-6}\sum_{n=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial^2 a_{ij}^{\omega}}{\partial Q_m\partial Q_n}\right)_0 Q_mQ_n+\ldots, \tag{58}$$

gdzie $a_{ij}(0)$ jest tensorem polaryzowalności molekuły w nieobecności drgań jąder.

Podstawiając rozwinięcie (58) do równania (56) oraz uwzględniając (57), otrzymujemy w przybliżeniu liniowym:

$$d_i(t)=d_i^{(0)}(t)+\Delta d_i(t), \tag{59}$$

gdzie

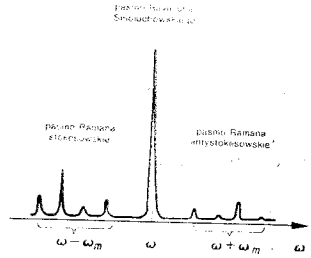
$$d_i^{(0)}(t)=a_{ij}^{\omega}(0)E_{Aj}\cos\omega t \tag{56a}$$

jest momentem dipolowym molekuły znajdującej się w stanie równowagi, natomiast

$$\Delta d_i(t)=\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial a_{ij}^{\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 E_{Aj}Q_{Am}\{\cos[(\omega+\omega_m)t+\varphi_m]+\cos[(\omega-\omega_m)t-\varphi_m]\}+\ldots \tag{60}$$

określa zmianę indukowanego momentu wywołaną drganiami harmonicznymi jąder.

Moment dipolowy (56a) prowadzi do rozproszenia elastycznego z częstością podstawową ω, natomiast zmiana indukowanego momentu dipolowego (60) powoduje rozproszenia nieelastyczne z częstościami stokesowskimi $\omega_s=\omega-\omega_m$ oraz częstościami antystokesowskimi $\omega_{as}=\omega+\omega_m$ (rys. X.2).



Rys. X.2. Widmo światła rozproszonego przez substancję molekularną
Pasmo centralne o niezmiennej częstości ω wynikające z rozpraszania Rayleigha–Smoluchowskiego oraz dwa pasma boczne Ramana o częstościach stokesowskich $\omega_s=\omega-\omega_m$ oraz antystokesowskich $\omega_{as}=\omega+\omega_m$. Natężenia linii ramanowskich są bardzo małe, około 10^3 razy mniejsze od natężenia linii Rayleigha

Definiując tensor natężenia światła rozproszonego analogicznie do (9), otrzymujemy na podstawie (60) na składniki nieelastycznego rozpraszania wywołanego drganiami jąder (piszemy tylko składnik niespójny) (patrz Wolkensztejn 1951):

$$I_{ij}^{\omega\pm\omega_m}=\frac{N}{2}\left(\frac{\omega\pm\omega_m}{c}\right)^4\left\langle\left(\frac{\partial a_{ik}^{\omega}}{\partial Q_m}\right)_0\left(\frac{\partial a_{jl}^{\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 Q_m^2\right\rangle_{\Omega} I_{kl}. \tag{61}$$

Widzimy, że warunkiem pojawienia się rozproszenia ramanowskiego z częstościami $\omega\pm\omega_m$ jest zmiana polaryzowalności molekuł wywołana drganiami normalnymi jąder. Przedstawiona teoria polaryzowalności Placzka stosuje się do przypadku, gdy częstość drgań oscylacyjnych jest znacznie mniejsza zarówno od częstości drgań światła ω, jak i częstości drgań elektronowych.

Na podstawie (61) otrzymujemy na stopień depolaryzacji ramanowskiego rozpraszania światła dla m-tego drgania normalnego (Wolkensztejn 1951):

$$D_v^m=\frac{3\gamma_m^2}{45\alpha_m^2+4\gamma_m^2}, \tag{62}$$

gdzie wyprowadziliśmy średnią wartość polaryzowalności molekularnej oraz jej anizotropię:

$$\alpha_m=\frac{1}{3}\left\{\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial Q_m}\right)_0+\left(\frac{\partial a_{22}}{\partial Q_m}\right)_0+\left(\frac{\partial a_{33}}{\partial Q_m}\right)_0\right\}, \tag{63}$$

$$\gamma_m^2=\frac{1}{2}\left\{\left[\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial Q_m}\right)_0-\left(\frac{\partial a_{22}}{\partial Q_m}\right)_0\right]^2+\left[\left(\frac{\partial a_{22}}{\partial Q_m}\right)_0-\left(\frac{\partial a_{33}}{\partial Q_m}\right)_0\right]^2+\left[\left(\frac{\partial a_{33}}{\partial Q_m}\right)_0-\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial Q_m}\right)_0\right]^2\right\}+\frac{3}{2}\sum_{i\neq j}\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_m}\right)_0^2. \tag{64}$$

W przypadku klasycznym rozproszenia Rayleigha, polaryzowalności są dodatnie i różne od zera, co oznacza, że średnia polaryzowalność molekuły $a=(a_{11}+a_{22}+a_{33})/3$ jest zawsze różna od zera.

Różniczkowe zmiany poszczególnych składowych tensora polaryzowalności mogą być zarówno dodatnie jak i ujemne. A więc może się zdarzyć, że wartość wielkości (63) będzie równa zeru, wobec czego stopień depolaryzacji (62) osiągnie swoją wartość maksymalną 3/4. Dla zerowej anizotropii, $\gamma_m=0$, otrzymamy wartość minimalną $D_v=0$. A więc dla spolaryzowanego wertykalnie światła padającego stopień depolaryzacji rozpraszania nieelastycznego zawiera się w granicach:

$$0\leqslant D_v^{(m)}\leqslant\tfrac{3}{4}. \tag{62a}$$

W wielu przypadkach wartości D_v określają jednoznacznie rodzaj symetrii drgań. Mamy praktyczne reguły dla rozpraszania ramanowskiego (Placzek 1934, Wolkensztejn 1951, Kęcki 1972):

(1) Rozpraszanie ramanowskie jest zabronione, jeśli nie występuje zmiana polaryzowalności molekuły, $\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_m}\right)_0=0$.

(2) Jeśli $\alpha_m\neq 0$, ale $\gamma_m\to 0$, to $D_v\to 0$ i mamy do czynienia z dragniami całkowicie symetrycznymi. Symetria molekuły jest tym wyższa, im bardziej D_v jest bliskie zeru.

(3) Jeśli $\alpha_m\to 0$, ale $\gamma_m\neq 0$, to $D_v\to 3/4$, co odpowiada drganiom asymetrycznym lub zdegenerowanym.

Reguły wyboru dla rozpraszania ramanowskiego, $\left(\frac{\partial a_{ij}}{\partial Q_m}\right)_0\neq 0$, są różne od reguł wyboru dla widma w podczerwieni, gdzie aktywne są tylko te drgania, w czasie których zmienia się elektryczny moment dipolowy, $\left(\frac{\partial d_i}{\partial Q_m}\right)_0\neq 0$. Dzięki tym różnicom niektóre drgania nieaktywne w podczerwieni mogą być aktywne w widmie Ramana i na odwrót.

Nieliniowa teoria polaryzowalności. Liniowa teoria polaryzowalności Placzka (1934) może być bezpośrednio rozszerzona na przypadek nieliniowej polaryzowalności molekuł (Kielich 1964, Long 1971). Rozpatrzmy najpierw rozpraszanie dwuharmoniczne, które określone jest drugim członem (8a), z tensorem nieliniowej polaryzowalności $b_{ijk}^{2\omega}$ zmieniającym się z częstością podwojoną 2ω. Przyjmując założenia teorii Placzka, możemy napisać w przypadku małych drgań:

$$b_{ijk}^{2\omega}(Q)=b_{ijk}^{2\omega}(0)+\sum_{m=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial b_{ijk}^{2\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 Q_m+\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{3N-6}\sum_{n=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial^2 b_{ijk}^{2\omega}}{\partial Q_m\partial Q_n}\right)_0 Q_m Q_n+\ldots, \tag{65}$$

gdzie tensor $b_{ijk}^{2\omega}(0)$ opisuje nieliniowe własności molekuły w stanie równowagi, zaś dalsze wyrazy rozwinięcia odpowiadają zmianom wywołanym drganiami normalnymi jąder.

Podstawiając rozwinięcie (65) do (8a), otrzymujemy na zmianę momentu dipolowego drugiego rzędu:

$$d_i^{(2)}(t)=\frac{1}{8}\sum_{m=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial b_{ijk}^{2\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 E_{Aj}E_{Ak}Q_{Am}\{\cos[(2\omega+\omega_m)t+\varphi_m]+\cos[(2\omega-\omega_m)t-\varphi_m]. \quad (66)$$

A więc zmiana momentu dipolowego drugiego rzędu wywołana drganiami normalnymi powoduje nowe promieniowanie o częstości 2ω światła padającego modulowanej częstościami drgań normalnych ω_m. A więc oprócz zwykłego rozproszenia ramanowskiego (61) mamy teraz rozproszenie ramanowskie drugiego rzędu:

$$I_{ij}^{2\omega\pm\omega_m}=\frac{N}{8}\left(\frac{2\omega\pm\omega_m}{c}\right)^4\left\langle\left(\frac{\partial b_{iko}^{2\omega}}{\partial Q_m}\right)_0\left(\frac{\partial b_{jlp}^{2\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 Q_m^2\right\rangle_\Omega I_{kl}I_{op}. \quad (67)$$

Na podstawie tego wyrażenia możemy obliczyć stopień depolaryzacji podobnie jak to czyniliśmy w punkcie 2.2 dla dwuharmonicznego rozpraszania Rayleigha,

Podobnie postępujemy w przypadku rozproszeń wyższych rzędów, a mianowicie mamy dla momentu indukowanego trzeciego rzędu:

$$d_i^{(3)}(t)=\tfrac{1}{24}\{3c_{ijkl}^{\omega}\cos\omega t+c_{ijkl}^{3\omega}\cos 3\omega t\}E_{Aj}E_{Ak}E_{Al}, \quad (68)$$

gdzie c_{ijkl} jest czwartej rangi tensorem nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu.

Dla małych drgań normalnych możemy napisać analogicznie do (65):

$$c_{ijkl}(Q)=c_{ijkl}(0)+\sum_{m=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial c_{ijkl}}{\partial Q_m}\right)_0 Q_m+\ldots, \quad (69)$$

wobec czego, uwzględniając harmoniczne drgania (57), zapisujemy (68) w postaci:

$$d_i^{(3)}(t)=d_i^{(3)}(t)_{\text{rejl}}+d_i^{(3)}(t)_{\text{raman}}, \quad (70)$$

gdzie pierwszy składnik w nieobecności drgań jąder ma postać:

$$d_i^{(3)}(t)_{\text{rejl}}=\tfrac{1}{24}\{3c_{ijkl}^{\omega}(0)\cos\omega t+c_{ijkl}^{3\omega}(0)\cos 3\omega t\}E_{Aj}E_{Ak}E_{Al}. \quad (71)$$

Moment dipolowy trzeciego rzędu określa nieliniowe rozpraszanie Rayleigha przy częstości podstawowej ω oraz potrojonej częstości 3ω, dyskutowane w punkcie 2.1 dla gazu atomowego. Zgodnie z definicją (9) otrzymujemy wobec (71) dla potrojonej częstości:

$$I_{ij}^{3\omega}=\frac{N}{144}\left(\frac{3\omega}{c}\right)^4\langle c_{ikor}^{3\omega}(0)c_{jlps}^{3\omega}(0)\rangle_\Omega I_{kl}I_{op}I_{rs}. \quad (72)$$

Dla atomów lub molekuł izotropowo polaryzowalnych otrzymujemy stąd wynik (3b) (Kielich 1964). Dla molekuł o dowolnej symetrii tensor natężenia (72) został przedyskutowany przez Kozierowskiego (1971).

Druga część momentu (70) określa nieelastyczne rozpraszanie trójharmoniczne wywołane drganiami molekularnymi:

$$d_i^{(3)}(t)_{\text{raman}} = \frac{1}{16}\sum_{m=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial c_{ijkl}^{\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 \{\cos[(\omega+\omega_m)t+\varphi_m]+ \\ +\cos[(\omega-\omega_m)t-\varphi_m]\} E_{Aj}E_{Ak}E_{Al}+ \\ +\frac{1}{48}\sum_{m=1}^{3N-6}\left(\frac{\partial c_{ijkl}^{3\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 \{\cos[(3\omega+\omega_m)t+\varphi_m]+ \\ +\cos[(3\omega-\omega_m)t-\varphi_m]\} E_{Aj}E_{Ak}E_{Al}. \tag{73}$$

Pierwszy człon z częstościami $\omega\pm\omega_m$ określa tutaj nieliniową zmianę momentu dipolowego dla zwykłego rozproszenia ramanowskiego określoną wzorem (60). Drugi człon z częstościami $3\omega\pm\omega_m$ określa nieelastyczne rozproszenie trójharmoniczne (Kielich 1964), którego część niespójna określona jest tensorem natężenia:

$$I_{ij}^{3\omega\pm\omega_m} = \frac{N}{288}\left(\frac{3\omega\pm\omega_m}{c}\right)^4 \left\langle \left(\frac{\partial c_{ikor}^{3\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 \left(\frac{\partial c_{jlps}^{3\omega}}{\partial Q_m}\right)_0 \right\rangle_{\Omega} I_{kl}I_{op}I_{rs}. \tag{74}$$

3.3. Spektroskopia hiperramanowska

Tensor natężenia (51) wraz z tensorem nieliniowej polaryzowalności (48) określają dwuharmoniczne rozpraszanie nieelastyczne. Tensor hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (48) posiada różne od zera elementy macierzowe dla $m=n\pm1$ oraz $m=n$. W ten sposób mamy ogólne reguły wyboru dla rozpraszania światła:

(1) Dla $m=n$ mamy rozpraszanie hiperrejlejowskie pierwszego rzędu dyskutowane dla gazu w punkcie 2.3.

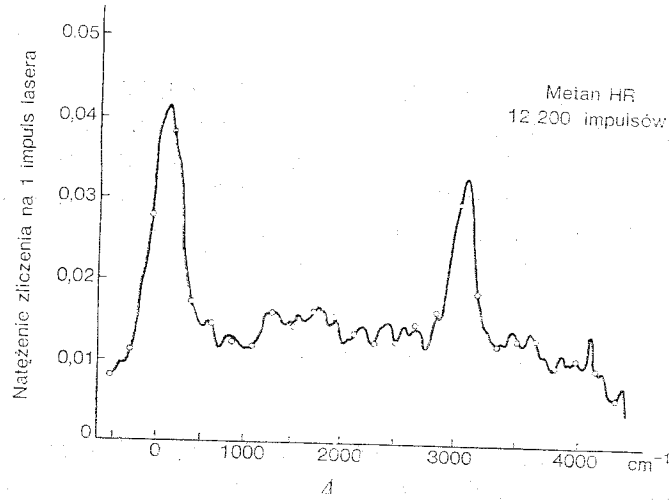
(2) Dla $m=n+1$ mamy rozpraszanie hiperramanowskie pierwszego rzędu typu stokesowskiego,

(3) Dla $m=n-1$ występuje rozpraszanie hiperramanowskie pierwszego rzędu typu antystokesowskiego. Reguły wyboru oraz własności symetrii tensora hiperpolaryzowalności (48) dla wszystkich grup punktowych zostały przedyskutowane przez Cyvina, Raucha i Deciusa (1965). Reguły wyboru rozpraszania hiperramanowskiego są zasadniczo różne (i raczej mniej restrykcyjne) od reguł wyboru widma podczerwieni i zwykłego rozpraszania ramanowskiego. Mianowicie wiele drgań nieaktywnych w podczerwieni lub w zwykłym rozpraszaniu ramanowskim może wykazywać aktywność w rozpraszaniu hiperramanowskim. A więc nowa spektroskopia hiperramanowska stanowi metodę badania tych drgań molekularnych, które są zabronione w podczerwieni, w zwykłym rozproszeniu ramanowskim lub w rozproszeniu hiperrejlejowskim (Long 1971). W tablicy X.2 pokazano na przykładzie kilku prostych molekuł aktywność poszczególnych drgań w podczerwieni oraz w rozproszeniach ramanowskim i hiperramanowskim.

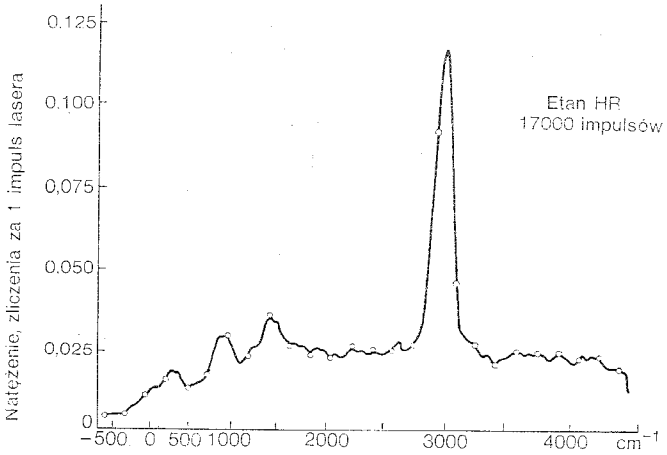
Już w pierwszym doświadczeniu Terhune i współpracownicy (1965) obserwowali nieliniowe rozpraszanie zarówno elastyczne jak i nieelastyczne. Rysunek X.1 przedstawia schemat aparatury stosowanej w Laboratorium Badawczym Forda. Tą metodą otrzymano widma nieliniowego rozpraszania światła dla wody i innych cieczy (Terhune 1965), a także

Aktywność drgań podstawowych w podczerwieni, rozproszeniu ramanowskim i hiperramanowskim (Cyvin 1965)

Grupa punktowa	Reprezentacja	Składowe tensorów: momentu dipolowego d_α	polaryzowalności $a_{\alpha\beta}$	hiperpolaryzowalności $b_{\alpha\beta\gamma}$
D_{3d} (C_2H_6)	A_{1g}		$a_{11}+a_{22}$, a_{33}	
	A_{2g}			
	E_g		$a_{11}-a_{22}$, a_{12} a_{23}, a_{31}	
	A^g_{1u}			$b_{111}-3b_{122}$
	A^g_{2u}	d_3		$b_{222}-3b_{112}$, $b_{223}+b_{311}$, b_{333}
	E_u	d_1, d_2		$b_{111}+b_{122}$, $b_{222}+b_{112}$, $b_{223}-b_{331}$, b_{123}, b_{331}, b_{233}
D_{6h} (C_6H_6)	A_{1g}		$a_{11}+a_{22}$, a_{33}	
	A_{2g}			
	B_{1g}			
	B_{2g}			
	E_{1g}		a_{23}, a_{31}	
	E_{2g}		$a_{11}-a_{22}$, a_{12}	
	A_{1u}			
	A_{2u}	d_3		$b_{223}+b_{311}$, b_{333}
	B^f_{1u}			$b_{111}-3b_{122}$
	B^f_{2u}			$b_{222}-3b_{112}$
	E_{1u}	d_1, d_2		$b_{111}+b_{122}$, $b_{222}+b_{112}$, b_{331}, b_{233}
	E_{2u}			$b_{223}-b_{311}$, b_{123}
$D_{\infty h}$ (CS_2)	Σ^+_g		$a_{11}+a_{22}$, a_{33}	
	Σ^-_g			
	π_g		a_{23}, a_{31}	
	Δ_g		$a_{11}-a_{22}$, a_{12}	
	Φ_g			
	Σ^+_u	d_1		$b_{223}+b_{311}$, b_{333}
	Σ^-_u			
	π_u	d_1, d_2		$b_{111}+b_{122}$, $b_{222}+b_{112}$, b_{331}, b_{233}
	Δ_u			$b_{223}-b_{311}$, b_{123}
	Φ_u			$b_{111}-3b_{122}$, $b_{222}-3b_{112}$
O_h (SF_6)	A_{1g}		$a_{11}+a_{22}+a_{33}$	
	A_{2g}			
	E_g		$a_{11}+a_{22}-2a_{33}$, $a_{11}-a_{22}$	
	F_{1g}			
	F_{2g}		a_{12}, a_{13}, a_{23}	
	A_{1u}			
	A_{2u}			b_{123}
	E_u			
	F_{1u}	d_1, d_2, d_3		b_{111}, b_{222}, b_{333}, $b_{122}+b_{331}$, $b_{223}+b_{112}$, $b_{311}+b_{223}$
	F_{2u}			$b_{122}-b_{331}$, $b_{233}-b_{112}$, $b_{311}-b_{223}$

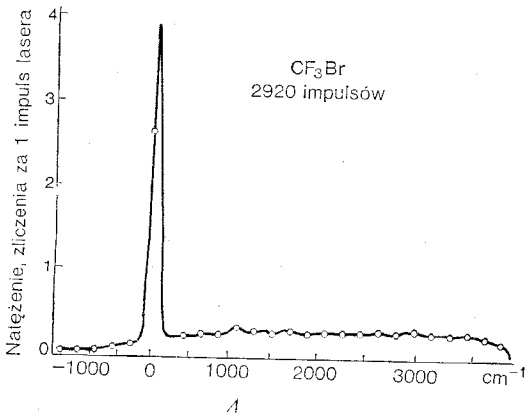


Rys. X.3. Widmo światła laserowego rozproszonego w metanie obserwowane przez Verdiecka, Petersona, Savage i Makera (1970). Pasmo w pobliżu linii o największym natężeniu, dla przesunięcia $\Delta = 2\omega_L - \omega_R = 100$ cm^{-1} (ω_L częstość światła laserowego, ω_R częstość światła rozproszonego), odpowiada elastycznemu rozpraszaniu dwuharmonicznemu. To przesunięcie obserwował Maker (1968), tłumacząc je rotacyjną strukturą widma światła rozproszonego przy 2ω. Rozpraszanie elastyczne dwuharmoniczne jest dozwolone, ponieważ molekuła metanu posiada symetrie grupy punktowej T_d. Drugie pasmo w pobliżu linii dla $\Delta - 3050$ cm^{-1} odpowiada rozproszeniu hipperramanowskiemu



Rys. X.4. Widmo rozpraszania hiperramanowskiego w etanie (C_2H_6) obserwowane przez Verdiecka, Petersona, Savage i Makera (1970)

Dwuharmoniczne rozpraszanie Rayleigha jest wzbronione, ponieważ molekuła etanu ma w stanie podstawowym symetrię grupy D_{3d}, a więc ma środek symetrii



Rys. X.5. Widmo dwuharmonicznego rozpraszania elastycznego obserwowane przez Petersona (1971) w CF_3Br

dla metanu poddanego ciśnieniu do 100 atmosfer (Maker 1966). Savage i Maker (1971) oraz French Long (1975) udoskonalili technikę rozpraszania hiperramanowskiego skracając czas ekspozycji. W ten sposób powstała nieliniowa spektroskopia molekularna, którą dla gazów rozwinęli Verdieck i Maker (1970) oraz Peterson (1971). Typowe widma hiperramanowskie dla metanu i etanu przedstawiono na rysunkach X.3 i X.4, zaś rysunek X.5 przedstawia widmo rozpraszania hiperrejlejowskiego dla CF_3Br.

4. TRÓJFOTONOWE ROZPRASZANIE ELASTYCZNE W ŚRODOWISKACH GĘSTYCH

Już pierwsze obserwacje Terhune i współpracowników (1965), a szczególnie późniejsze badania Makera (1966, 1970) wykazały wpływ zgęszczenia środowiska na nieliniowe rozpraszanie światła. Nieliniowe rozpraszanie światła w środowiskach gęstych było badane teoretycznie przez Kielicha (1962, 1964, 1968) oraz przez Bersohna, Pao i Frischa (1966, 1967), a także przez Kielicha i Kozierowskiego (1970, 1972). W ten sposób badania wieloharmonicznego rozpraszania światła dostarczają informacji nie tylko o nieliniowych własnościach atomów i molekuł, ale i o korelacjach statystycznych w środowiskach zgęszczonych.

Przedstawimy teraz półmakroskopowe ujęcie teorii nieliniowego elastycznego rozpraszania światła w podobny sposób, jak to uczyniliśmy w rozdziale V dla zwykłego rozpraszania Rayleigha. Takie półmakroskopowe ujęcie ma tę zaletę, że pozwala w prosty sposób otrzymać na ogólne wyrażenie I_{ij}^{zw} dla dowolnego gęstego ośrodka izotropowego i dowolnych warunków obserwacji. Wyrażenie to możemy następnie zastosować w ujęciu statystyczno-molekularnym do konkretnych przypadków ujawniających właściwy mikroskopowy mechanizm nieliniowego rozproszenia światła. Obok omówienia radialnych i kątowych korelacji molekularnych szczególną uwagę zwrócimy na rolę pól molekularnych, których istnienie w ośrodkach gęstych może przyczynić się do wystąpienia dwuharmonicznego rozpraszania elastycznego nawet w substancjach atomowych lub złożonych z molekuł posiadających środek inwersji.

Przebadamy również zależność natężenia światła nieliniowo rozproszonego od kąta obserwacji, przy czym wykażemy że, podobnie jak w liniowym rozpraszaniu światła, również w nieliniowym rozproszeniu spełniona jest relacja wzajemności Krishnana.

4.1. Półmakroskopowa teoria rozpraszania dwuharmonicznego

Obierzmy w izotropowym ciągłym ośrodku, o współczynniku załamania światła n_0, kulistą próbkę makroskopowych rozmiarów o objętości V i współczynniku załamania n. Niech z ośrodka otaczającego próbkę rozchodzi się fala świetlna z wektorem elektrycznym $E_0(r, t)=E_A \cos \omega t$ drgającym z częstością drgań kołowych ω. Na ogół panujące w kulistej próbce średnie pole makroskopowe $E(r, \omega)$ różni się od pola $E_0(r, \omega)$ na zewnątrz próbki – zgodnie ze związkiem:

$$E(r, \omega)=\frac{3n_0^2}{n_\omega^2+2n_0^2} E_0(r, \omega), \tag{75}$$

gdzie n_ω jest współczynnikiem załamania światła w kulistej próbce przy częstości ω.

Gdy na próbkę o objętości V pada fala świetlna o dostatecznie dużym natężeniu, wtedy oprócz liniowego rozpraszania z częstością światła padającego ω wystąpi, nieliniowe rozpraszanie z częstościami harmonicznymi 2ω, 3ω itd. Ograniczymy się teraz tylko do elastycznego rozpraszania dwuharmonicznego, dla którego tensor natężenia ma postać:

$$I_{ij}^{2\omega}=\frac{1}{2c^4}\left\langle\frac{d^2M_i^{2\omega}}{dt^2}\frac{d^2M_j^{-2\omega}}{dt^2}\right\rangle, \tag{76}$$

gdzie indukowany w objętości V dipolowy moment elektryczny przy częstości 2ω ma postać:

$$M_i^{2\omega}=\frac{1}{4}\left(\frac{n_{2\omega}^2+2n_0^2}{3n_0^2}\right)\left(\frac{n_\omega^2+2n_0^2}{3n_0^2}\right)^2 B_{ijk}^{2\omega}E_j^\omega E_k^\omega. \tag{77}$$

W wyrażeniu (77) tensor trzeciej rangi $B_{ijk}^{2\omega}=B_{ijk}(-2\omega,\omega,\omega)$ określa nieliniową polaryzowalność drugiego rzędu badanej próbki przy częstości 2ω.

Podstawiając (77) do (76), otrzymujemy na tensor natężenia światła rozproszonego elastycznie z częstością podwojoną 2ω:

$$I_{ij}^{2\omega}=\frac{L^{2\omega}}{8}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4\langle B_{ikm}^{2\omega}B_{jln}^{-2\omega}\rangle I_{kl}I_{mn}, \tag{76a}$$

gdzie oznaczyliśmy

$$L^{2\omega}=\left(\frac{n_{2\omega}^2+2n_0^2}{3n_0^2}\right)^2\left(\frac{n_\omega^2+2n_0^2}{3n_0^2}\right)^4. \tag{78}$$

W przypadku ciała izotropowego możemy po prawej stronie (76a) przeprowadzić najpierw izotropowe uśrednienie na wszystkie możliwe kierunki względem osi układu współrzędnych, które daje w rezultacie:

$$I_{ij}^{2\omega}=L^{2\omega}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(F_{2\omega}I\delta_{ij}+G_{2\omega}I_{ij})I, \tag{79}$$

gdzie wprowadziliśmy następujące wielkości:

$$F_{2\omega}=\frac{1}{1680}(7\delta_{ij}\sigma_{klmn}-\sigma_{ijklmn})\langle B_{ikm}^{2\omega}B_{jln}^{-2\omega}\rangle, \tag{80}$$

$$G_{2\omega}+F_{2\omega}=\frac{1}{840}\sigma_{ijklmn}\langle B_{ikm}^{2\omega}B_{jln}^{-2\omega}\rangle. \tag{81}$$

Przyjmijmy, że światło padające rozchodzi się wzdłuż osi Y układu laboratoryjnego XYZ związanego z objętością rozpraszającą V, przy czym jego wektor elektryczny drga w płaszczyźnie XZ pod kątem φ do płaszczyzny obserwacji XY (rys. V.8):

$$E_i=(x_i\sin\varphi+z_i\cos\varphi)E.$$

W ten sposób tensor natężenia światła padającego (44b) jest równy:

$$I_{ij}=\{x_ix_j\sin^2\varphi+(x_iz_j+z_ix_j)\cos\varphi\sin\varphi+z_iz_j\cos^2\varphi\}I. \tag{82}$$

Światło rozproszone obserwujemy w płaszczyźnie XY w kierunku osi Y' tworzącej z osią Y kąt rozpraszania θ. W ten sposób punkt obserwacji rozpraszania związany jest z układem

osi współrzędnych $X'Y'Z'$:

$$x_i'=x_i\cos\theta-y_i\sin\theta, \quad y_i'=x_i\sin\theta+y_i\cos\theta, \quad z_i'=z_i. \tag{83}$$

Składową horyzontalną H oraz wertykalną V tensora natężenia światła rozproszonego definiujemy następująco:

$$H^{2\omega}=I_{ij}^{2\omega}x_i'x_j', \quad V^{2\omega}=I_{ij}^{2\omega}z_i'z_j', \tag{84}$$

wobec czego, uwzględniając (82) i (83), otrzymujemy na podstawie ogólnego równania (79):

$$H^{2\omega}(\varphi,\theta)=L^{2\omega}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(F_{2\omega}+G_{2\omega}\sin^2\varphi\cos^2\theta)I^2, \tag{85}$$

$$V^{2\omega}(\varphi)=L^{2\omega}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(F_{2\omega}+G_{2\omega}\cos^2\varphi)I^2. \tag{86}$$

Wprowadzając tutaj dolne wskaźniki v i h, oznaczające wertykalną lub horyzontalną polaryzację światła padającego, otrzymujemy na zespół czterech możliwych składowych tensora natężenia rozpraszania dwuharmonicznego (Kielich 1968):

$$H_h^{2\omega}(\theta)=L^{2\omega}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(F_{2\omega}+G_{2\omega}\cos^2\theta)I_h^2, \tag{85a}$$

$$V_v^{2\omega}=L^{2\omega}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4(F_{2\omega}+G_{2\omega})I_v^2, \tag{86a}$$

$$\frac{H_v^{2\omega}}{I_v^2}=\frac{V_h^{2\omega}}{I_h^2}=L^{2\omega}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4F_{2\omega}. \tag{87}$$

Wzór (87) określa relację wzajemności Krishnana dla rozproszenia dwuharmonicznego. Jeśli w szczególności światło rozproszone obserwujemy prostopadle do kierunku propagacji światła padającego ($\theta=90°$), to otrzymujemy na podstawie tych wzorów relację symetrii Krishnana:

$$\frac{H_h^{2\omega}}{I_h^2}=\frac{H_v^{2\omega}}{I_v^2}=\frac{V_h^{2\omega}}{I_h^2}=L^{2\omega}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4F_{2\omega}. \tag{87a}$$

Na podstawie (85a), (86a) i (87) otrzymujemy stopnie depolaryzacji rozproszenia dwuharmonicznego dla obu polaryzacji światła padającego:

$$D_v^{2\omega}=\frac{H_v^{2\omega}}{V_v^{2\omega}}=\frac{F_{2\omega}}{F_{2\omega}+G_{2\omega}}, \tag{88}$$

$$D_h^{2\omega}=\frac{V_h^{2\omega}}{H_h^{2\omega}}=\frac{F_{2\omega}}{F_{2\omega}+G_{2\omega}\cos^2\theta}. \tag{89}$$

W przypadku niespolaryzowanego światła padającego stopień depolaryzacji wynosi:

$$D_n^{2\omega}=\frac{H_v^{2\omega}+H_h^{2\omega}}{V_v^{2\omega}+V_h^{2\omega}}=\frac{2F_{2\omega}+G_{2\omega}\cos^2\theta}{2F_{2\omega}+G_{2\omega}}. \tag{90}$$

W szczególności przy obserwacji pod kątem $\theta=90^\circ$ otrzymujemy stąd

$$D_h^{2\omega}=1, \tag{89a}$$

$$D_n^{2\omega}=\frac{2F_{2\omega}}{2F_{2\omega}+G_{2\omega}}. \tag{90a}$$

Wyrażenia (79) - (90) określają całkowicie problem ilościowej charakterystyki kątowej zależności dwuharmonicznego rozpraszania w dowolnym izotropowym ośrodku bez względu na jego stan skupienia i strukturę molekularną.

4.2. Rola radialnych i kątowych korelacji molekularnych

Przyjmijmy teraz, że w objętości V znajduje się N jednakowych molekuł, na które nie działają pola molekularne, co pozwala napisać:

$$B_{ijk}^{2\omega}=\sum_{p=1}^{N} b_{ijk}^{2\omega\,(p)}\exp\left[-i(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_p)\right], \tag{91}$$

gdzie $\Delta\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_{2\omega}-2\boldsymbol{k}_{\omega}$, przy czym $\boldsymbol{k}_{\omega}$ jest wektorem falowym światła padającego, zaś $\boldsymbol{k}_{2\omega}$ wektorem falowym światła rozproszonego z podwojoną częstością 2ω.

W przybliżeniu (91) możemy w nieobecności dyspersji i absorpcji przyjąć, że tensor $b_{ijk}^{2\omega(p)}$ jest całkowicie symetryczny, co oznacza, że również tensor $B_{ijk}^{2\omega}$ jest całkowicie symetryczny. W ten sposób możemy stałe (80) i (81) uprościć do postaci:

$$F_{2\omega}=\frac{1}{840}\langle 4B_{ijk}^{2\omega}B_{ijk}^{2\omega}-B_{ijj}^{2\omega}B_{ikk}^{2\omega}\rangle, \tag{80a}$$

$$G_{2\omega}+F_{2\omega}=\frac{1}{280}\langle 2B_{ijk}^{2\omega}B_{ijk}^{2\omega}+3B_{ijj}^{2\omega}B_{ikk}^{2\omega}\rangle \tag{81a}$$

albo wyrazić następująco:

$$L^{2\omega}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 F_{2\omega}=7S_{\mathrm{iz}}^{2\omega}+8S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega}, \tag{80b}$$

$$L^{2\omega}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4 (G_{2\omega}+F_{2\omega})=63S_{\mathrm{iz}}^{2\omega}+12S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega}, \tag{81b}$$

gdzie wprowadziliśmy stałe izotropowego i anizotropowego rozpraszania światła dwuharmonicznego:

$$S_{\mathrm{iz}}^{2\omega}=\frac{L^{2\omega}}{9N}Q_{2\omega}\langle B_{ijj}^{2\omega}B_{ikk}^{2\omega}\rangle, \tag{92}$$

$$S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega}=\frac{L^{2\omega}}{18N}Q_{2\omega}\langle 5B_{ijk}^{2\omega}B_{ijk}^{2\omega}-3B_{ijj}^{2\omega}B_{ikk}^{2\omega}\rangle. \tag{93}$$

Podstawiając tutaj (91) otrzymujemy:

$$S_{iz}^{2\omega}=\frac{L^{2\omega}}{9N}Q_{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}b_{ijj}^{2\omega(p)}b_{ikk}^{2\omega(q)}\exp\left[i(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\right]\Big\rangle, \tag{92a}$$

$$S_{aniz}^{2\omega}=\frac{L^{2\omega}}{18N}Q_{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}\{5b_{ijk}^{2\omega(p)}b_{ijk}^{2\omega(q)}-3b_{ijj}^{2\omega(p)}b_{ikk}^{2\omega(q)}\}\exp\left[i(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\right]\Big\rangle, \tag{93a}$$

gdzie $\boldsymbol{r}_{pq}=\boldsymbol{r}_q-\boldsymbol{r}_p$ jest wektorem łączącym środki dwóch molekuł rozpraszających p i q. Każdą z tych stałych możemy rozdzielić na dwie części:

$$S_{iz}^{2\omega}={}_{nsp}S_{iz}^{2\omega}+{}_{sp}S_{iz}^{2\omega}(\Delta\boldsymbol{k}), \tag{94}$$

$$S_{aniz}^{2\omega}={}_{nsp}S_{aniz}^{2\omega}+{}_{sp}S_{aniz}^{2\omega}(\Delta\boldsymbol{k}). \tag{95}$$

Stałe

$${}_{nsp}S_{iz}^{2\omega}=\frac{L^{2\omega}}{9N}Q_{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}b_{ijj}^{2\omega(p)}b_{ikk}^{2\omega(p)}\Big\rangle=L^{2\omega}Q_{2\omega}b_{2\omega}^{2}, \tag{94a}$$

$${}_{nsp}S_{aniz}^{2\omega}=\frac{L^{2\omega}}{18N}Q_{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\{5b_{ijk}^{2\omega(p)}b_{ijk}^{2\omega(p)}-3b_{ijj}^{2\omega(p)}b_{ikk}^{2\omega(p)}\}\Big\rangle=L^{2\omega}Q_{2\omega}b_{2\omega}^{2}K_{b}^{2} \tag{95a}$$

otrzymamy ze stałych (92a) i (93a) dla $p=q$. Stałe (94a) i (95a) określają niespójne rozpraszanie dwuharmoniczne przez układ N molekuł niezależnych statystycznie od siebie. Różnią się one od dyskutowanych poprzednio dla gazu stałych (29) i (30) tylko parametrem makroskopowym $L^{2\omega}$, który według (78) wynika z różnicy między polem makroskopowym w objętości rozpraszającej a polem na zewnątrz próbki.

Pozostałe stałe w (94) i (95) otrzymujemy z wyrażeń (92a) i (93a) dla $p\neq q$:

$${}_{sp}S_{iz}^{2\omega}(\Delta\boldsymbol{k})=\frac{L^{2\omega}}{9N}Q_{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{\substack{q=1\\q\neq p}}^{N}b_{ijj}^{2\omega(p)}b_{ikk}^{2\omega(q)}\exp\left[i(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\right]\Big\rangle, \tag{94b}$$

$${}_{sp}S_{aniz}^{2\omega}(\Delta\boldsymbol{k})=\frac{L^{2\omega}}{18N}Q_{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{\substack{q=1\\q\neq p}}^{N}\{5b_{ijk}^{2\omega(p)}b_{ijk}^{2\omega(q)}-3b_{ijj}^{2\omega(p)}b_{ikk}^{2\omega(q)}\}\exp\left[i(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\right]\Big\rangle. \tag{95b}$$

Stałe te określają spójne rozpraszanie dwuharmoniczne, które ma miejsce, kiedy położenie i orientacje molekuł są statystycznie zależne w obszarze bliskiego uporządkowania.

W celu przedyskutowania spójnych składników (94b) i (95b) weźmy pod uwagę transformacje tensora $b_{ijk}^{2\omega}$ z układu laboratoryjnego do układu molekularnego:

$$b_{ijk}^{2\omega}=c_{iz}^{(p)}c_{j\beta}^{(p)}c_{k\gamma}^{(p)}b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}, \tag{96}$$

wobec czego możemy napisać:

$${}_{sp}S_{iz}^{2\omega}(\Delta\boldsymbol{k})=\frac{L^{2\omega}}{9N}Q_{2\omega}b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega}b_{\beta\delta\delta}^{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{\substack{q=1\\q\neq p}}^{N}c_{\alpha\beta}^{(pq)}\cos\left(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq}\right)\Big\rangle, \tag{94c}$$

$${}_{sp}S_{aniz}^{2\omega}(\Delta\boldsymbol{k})=\frac{L^{2\omega}}{18N}Q_{2\omega}b_{\alpha\gamma\varepsilon}^{2\omega}b_{\beta\delta\eta}^{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{\substack{q=1\\q\neq p}}^{N}\{5c_{\gamma\delta}^{(pq)}c_{\varepsilon\eta}^{(pq)}-3\delta_{\gamma\varepsilon}\delta_{\delta\eta}\}c_{\alpha\beta}^{(pq)}\cos\left(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq}\right)\Big\rangle, \tag{95c}$$

gdzie $c_{\alpha\beta}^{(pq)}$ jest cosinusem kąta między osią α molekuły p oraz osią β molekuły q.

Postępując analogicznie jak w przypadku zwykłego izotropowego rozpraszania światła, dyskutowanego w punkcie 4.3 rozdziału V, możemy stałą (94c) zapisać w postaci:

$$ {}_{\mathrm{sp}}S_{\mathrm{iz}}^{2\omega}(\Delta \boldsymbol{k}) = \frac{\rho}{9} L^{2\omega} Q_{2\omega}\, b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega} b_{\beta\delta\delta}^{2\omega} \iiint c_{\alpha\beta}^{(pq)} \frac{\sin \Delta k\, r_{pq}}{\Delta k\, r_{pq}}\, g(r_{pq}, \Omega_p, Q_q)\, d\boldsymbol{r}_{pq}\, d\Omega_p\, d\Omega_q . \quad (97) $$

Widzimy, że w rozpraszaniu dwuharmonicznym przez molekuły bez środka symetrii, spójne izotropowe rozpraszanie światła ma zupełnie inny sens jak w zwykłym rozpraszaniu Rayleigha. Według (97) izotropowe dwuharmoniczne rozpraszanie spójne zależy bezpośrednio nie tylko od wzajemnych odległości r_{pq}, ale przede wszystkim od wzajemnej orientacji molekuł, określonej przez $c_{\alpha\beta}^{(pq)}$. Gdyby orientacje molekuł były statystycznie niezależne, wtedy

$$ \iint c_{\alpha\beta}^{(pq)}\, d\Omega_p\, d\Omega_q = 0 $$

i widzimy, że w rozpraszaniu dwuharmonicznym nie istnieje część izotropowa odpowiadająca izotropowemu rozpraszaniu Rayleigha:

$$ {}_{\mathrm{sp}}S_{\mathrm{iz}}^{\omega}(u) = N \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 a_\omega^2 \rho \int_0^\infty \frac{\sin u\, r_{pq}}{u\, r_{pq}}\, g(r_{pq})\, d\boldsymbol{r}_{pq} . \quad (98) $$

Rozpatrzmy jeszcze stałe (94c) i (95c) dla przypadku, gdy możemy zaniedbać czynniki interferencyjne, $\cos(\Delta \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_{pq}) = 1$. Możemy je wtedy zapisać w postaci:

$$ {}_{\mathrm{sp}}S_{\mathrm{iz}}^{2\omega}(0) = {}_{\mathrm{nsp}}S_{\mathrm{is}}^{2\omega} G_{\mathrm{K}} , \quad (99) $$

$$ {}_{\mathrm{sp}}S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega}(0) = {}_{\mathrm{nsp}}S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega} D_{\mathrm{K}} , \quad (100) $$

gdzie stałe rozpraszania niespójnego (94a) i (95a) pomnożone są przez parametry korelacji kątowych:

$$ G_{\mathrm{K}} = (9 b_{2\omega}^2)^{-1} b_{\alpha\gamma\gamma}^{2\omega} b_{\beta\delta\delta}^{2\omega} \rho \iiint c_{\alpha\beta}^{(pq)} g^{(2)}(r_{pq}, \Omega_p, \Omega_q)\, d\boldsymbol{r}_{pq}\, d\Omega_p\, d\Omega_q , \quad (101) $$

$$ D_{\mathrm{K}} = (18 b_{2\omega}^2 \kappa_b^2)^{-1} b_{\alpha\gamma\varepsilon}^{2\omega} b_{\beta\delta\eta}^{2\omega} \rho \iiint \{5 c_{\gamma\delta}^{(pq)} c_{\varepsilon\eta}^{(pq)} - 3\delta_{\gamma\varepsilon}\delta_{\delta\eta}) c_{\alpha\beta}^{(pq)} g^{(2)}(r_{pq}, \Omega_p, \Omega_q)\, d\boldsymbol{r}_{pq}\, d\Omega_p\, d\Omega_q \} . \quad (102) $$

Parametry te możemy obliczyć dla określonych symetrii grup punktowych. Dla przykładu zastosujemy (101) i (102) do molekuł o symetrii grupy punktowej C_{2v}. Dla takich molekuł tensor nieliniowej polaryzowalności ma postać (23a), wobec czego (101) redukuje się bezpośrednio do znanego parametru korelacji kątowych Kirkwooda (1939):

$$ G_{\mathrm{K}} = \rho \iiint \cos\theta_{pq}\, g(r_{pq}, \Omega_p, \Omega_q)\, d\boldsymbol{r}_{pq}\, d\Omega_p\, d\Omega_q , \quad (101a) $$

natomiast parametr (102) przyjmuje postać:

$$ D_{\mathrm{K}} = \tfrac{1}{2}\rho \iiint (5\cos^3\theta_{pq} - 3\cos\theta_{pq})\, g(r_{pq}, \Omega_p, \Omega_q)\, d\boldsymbol{r}_{pq}\, d\Omega_p\, d\Omega_q . \quad (102a) $$

Widzimy, że oba parametry korelacji kątowych są różne od zera tylko wtedy, gdy funkcja korelacji zależy od wzajemnych orientacji molekuł, bowiem mamy zawsze:

$$ \iint \cos^{2n+1}\theta_{pq}\, d\Omega_p\, d\Omega_q = 0 . $$

Analogicznie możemy stałe (99) i (100) przedyskutować dla innych przypadków szczególnych (Bersohn 1966, Kielich 1968).

5. KOOPERATYWNE ROZPRASZANIE DWUHARMONICZNE

5.1. Rola fluktuacji pól molekularnych

W wyrażeniu (91) tensor $b_{ijk}^{2\omega(p)}$ odnosił się do p-tej molekuły ośrodka, której optyczne własności naturalne nie ulegają zmianie. A zatem w przybliżeniu tym rozpraszanie dwuharmoniczne jest możliwe tylko wtedy, gdy molekuły w stanie podstawowym nie posiadają środka symetrii. Dla molekuł posiadających środek symetrii wszystkie składowe tensora $b_{ijk}^{2\omega}$ znikają, wobec czego w przybliżeniu (91) nie może wystąpić rozproszenie dwuharmoniczne. Jeśli jednak uwzględnimy fakt, że w obszarach bliskiego uporządkowania istnieją elektryczne pola molekularne $\boldsymbol{F}$ fluktuujące w czasie i przestrzeni, to wtedy przybliżenie (91) nie jest już wystarczające i należy sięgnąć do dalszych przybliżeń. Ograniczając się tylko do wkładu liniowego względem pola molekularnego, mamy:

$$B_{ijk}^{2\omega}=\sum_{p=1}^{N} c_{ijkl}^{2\omega(p)}F_l^{(p)}\exp\left[-i(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_p)\right], \tag{103}$$

gdzie $c_{ijkl}^{2\omega(p)}$ jest tensorem nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu, który określa zmianę tensora polaryzowalności $b_{ijk}^{2\omega(p)}$ p-tej molekuły wywołaną elektrycznym polem $\boldsymbol{F}^{(p)}$ sąsiednich $N-1$ molekuł ośrodka. W tablicy X.3 zestawione są niezerowe i niezależne składowe tensora c_{ijkl} przy założeniu jego całkowitej symetrii względem wszystkich wskaźników (Ożgo 1968). Widzimy, że tensor c_{ijkl} posiada różne od zera składowe dla wszystkich grup punktowych, a więc również dla atomów oraz molekuł posiadających środek symetrii.

Jeśli dla molekuł w stanie podstawowym $b_{ijk}^{2\omega}\neq 0$, to liniowe przybliżenie (103) daje dodatkowe do (91) rozpraszanie dwuharmoniczne wywołane fluktuacjami elektrycznego pola molekularnego. Zbadamy ten problem jednakże dla molekuł posiadających środek symetrii, kiedy $b_{ijk}^{2\omega}=0$, a więc kiedy nie występuje rozpraszanie dwuharmoniczne w zerowym przybliżeniu (91). W następnym, pierwszym przybliżeniu (103), elektryczne pole molekularne $\boldsymbol{F}$ obniża symetrię molekuły, to znaczy, jeśli posiadała ona w stanie podstawowym środek symetrii, to pod wpływem pola $\boldsymbol{F}$ traci ona środek symetrii, stając się zdolną do rozpraszania dwuharmonicznego. Ogólnie rzecz biorąc, pole molekularne zmienia nie tylko symetrię naturalną danej molekuły poprzez jej nieliniową deformację opisaną tensorem $c_{ijkl}^{2\omega}$ (którego składowe są niezerowe dla wszelkich symetrii z kulistą włącznie), ale indukuje równocześnie w obszarze bliskiego uporządkowania anizotropię elektryczną. W ten sposób molekuły oraz obszary bliskiego uporządkowania (o rozmiarach liniowych małych w porównaniu z długością fali λ) nie posiadają w rzeczywistości środka symetrii i stanowią tym samym źródło kooperatywnego rozpraszania dwuharmonicznego (Kielich 1966, 1967, Kielich i Lalanne 1973).

Gdy przyjmiemy dla prostoty, że tensor c_{ijkl} jest całkowicie symetryczny, wtedy symetryczny jest również tensor (103), który możemy podstawić do stałych molekularnych rozpraszania (92) i (93). Otrzymamy w ten sposób:

$$S_{\mathrm{iz}}^{2\omega}=\frac{[L^{2\omega}]}{9N}Q_{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}c_{ijjl}^{2\omega(p)}c_{ikkm}^{2\omega(q)}F_l^{(p)}F_m^{(q)}\exp\left[i(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\right]\Big\rangle, \tag{104}$$

$$S_{\mathrm{aniz}}^{2\omega}=\frac{L^{2\omega}}{18N}Q_{2\omega}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}\left\{5c_{ijkl}^{2\omega(p)}c_{ijkm}^{2\omega(q)}-3c_{ijjl}^{2\omega(p)}c_{ikkm}^{2\omega(q)}\right\}F_l^{(p)}F_m^{(q)}\exp\left[i(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\right]\Big\rangle. \tag{105}$$

Niezerowe i niezależne składowe całkowicie symetrycznego tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ dla wszystkich grup punktowych

Grupa punktowa	Liczba niezerowych składowych	Liczba niezależnych składowych	Składowe tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ oznaczone tylko wskaźnikami $\alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, 2, 3$
1	2	3	4
C_1 C_i	81	15	1111, 2222, 3333, 1122 = 1212 = 1221 = 2211 = 2121 = 2112, 1133 = 1313 = 1331 = 3311 = 3131 = 3113, 2233 = 2323 = 2332 = 3322 = 3232 = 3223, 1112 = 1121 = 1211 = 2111, 2221 = 2212 = 2122 = 1222, 1333 = 3133 = 3313 = 3331, 2333 = 3233 = 3323 = 3332, 1113 = 1131 = 1311 = 3111, 2223 = 2232 = 2322 = 3222, 1123 = 1213 = 1231 = 1132 = 1312 = 1321 = 2113 = 2131 = 2311 = 3112 = 3121 = = 3211, 2213 = 2123 = 2132 = 2231 = 2321 = 2312 = 1223 = 1232 = 1322 = 3221 = 3212 = = 3122, 1332 = 1323 = 1233 = 2133 = 2313 = 2331 = 3123 = 3213 = 3231 = 3132 = 3321 = = 3312
C_3 C_{3i}	53	5	3333, 1111 = 2222 = 1122 + 1212 + 1221, 1122 = 1212 = 1221 = 2211 = 2121 = 2112, 1133 = 1313 = 1331 = 3311 = 3131 = 3113 = 2233 = 2323 = 2332 = 3322 = 3232 = = 3223, 1113 = 1131 = 1311 = 3111 = −2123 = −2231 = −2321 = −2213 = −2312 = = −1223 = −1232 = −1322 = −3122 = −3212 = −3221 = −2132, 2223 = 2232 = 2322 = 3222 = −1213 = −1132 = −1312 = −1123 = −1231 = = −1321 = −2113 = −2131 = −2311 = −3211 = −3121 = −3112

cd. tabl. X.3

1	2	3	4
C_2 C_s C_{2h}	41	9	1111, 2222, 3333, 1122 = 1212 = 1221 = 2211 = 2121 = 2112, 1133 = 1313 = 1331 = 3311 = 3131 = 3113, 2233 = 2323 = 2332 = 3322 = 3232 = 3223
C_2 C_s C_{2h}	41	9	1112 = 1121 = 1211 = 2111, 2221 = 2212 = 2122 = 1222, 1332 = 1323 = 1233 = 2133 = 2313 = 2331 = 3123 = 3213 = 3231 = 3132 = 3321 = = 3312
C_{3v} D_{3d} D_3	37	4	3333, 1111 = 2222 = 1122 + 1212 + 1221, 1122 = 1212 = 1221 = 2211 = 2121 = 2112, 1133 = 1313 = 1331 = 3311 = 3131 = 3113 = 2233 = 2323 = 2332 = 3322 = 3232 = = 3223, 2223 = 2232 = 2322 = 3222 = −1213 = −1132 = −1312 = −1123 = −1231 = = −1321 = −2113 = −2131 = −2311 = −3121 = −3112 = −3211
C_4 S_4 C_{4h}	29	5	3333, 1111 = 2222, 1122 = 1212 = 1221 = 2211 = 2121 = 2112, 1133 = 1313 = 1331 = 3311 = 3131 = 3113 = 2233 = 2323 = 2332 = 3322 = 3232 = = 3223, 1112 = 1121 = 1211 = 2111 = −2221 = −2212 = −2122 = −1222
D_2 C_{2v} D_{2h}	21	6	1111, 2222, 3333, 1122 = 1212 = 1221 = 2211 = 2121 = 2112, 1133 = 1313 = 1331 = 3311 = 3131 = 3113, 2233 = 2323 = 2332 = 3322 = 3232 = 3223
D_4 C_{4v} D_{2d} D_{4h}	21	4	3333, 1111 = 2222, 1122 = 1212 = 1221 = 2211 = 2121 = 2112, 1133 = 1313 = 1331 = 3311 = 3131 = 3113 = 2233 = 2323 = 2332 = 3322 = 3232 = = 3223

cd. tabl. X.3

1		2	3	4
C_6 C_{3h} C_{6h} D_6 C_{6v} D_{3h} D_{6h}	D_{4d} C_∞ $C_{\infty v}$ $C_{\infty h}$ $D_{\infty h}$	21	3	3333, $1111=2222=1122+1212+1221$, $1122=1212=1221=2211=2121=2112$, $1133=1313=1331=3311=3131=3113=2233=2323=2332=3322=3232=$ $=3223$
T T_h O T_d O_h		21	2	$1111=2222=3333$, $1122=1212=1221=2211=2121=2112=3311=3131=3113=1133=1313=$ $=1331=2233=2323=3223=3322=3232=3223$
K Y	K_h Y_h	21	1	Składowe niezerowe jak dla grup tetraedrycznych z relacją $1111=1122+$ $+1212+1221$

Widzimy, że w rozpatrywanym teraz przybliżeniu teorii stałe molekularne rozpraszania (104) i (105) określają tylko i wyłącznie spójne rozpraszanie dwuharmoniczne. Składnik odpowiedzialny za niespójne rozpraszanie nie istnieje tutaj, gdyż stałe (104) i (105) znikają w nieobecności korelacji molekularnych.

5.2. Izotropowe rozpraszanie kooperatywne

W pierwszym przybliżeniu możemy przyjąć, że nieliniowe polaryzowalności molekuły mają charakter izotropowy, czyli

$$c_{ijkl}^{2\omega}=\tfrac{1}{3}c_{2\omega}(\delta_{ij}\delta_{kl}+\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{jk}), \tag{106}$$

gdzie

$$c_{2\omega}=c_{iijj}^{2\omega}/5=(c_{1111}^{2\omega}+c_{2222}^{2\omega}+c_{3333}^{2\omega}+2c_{1122}^{2\omega}+2c_{2233}^{2\omega}+2c_{3311}^{2\omega})/5 \tag{106a}$$

jest średnią wartością tensora nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu. W szczególności dla symetrii kulistej mamy z tablicy X.3:

$$c_{1111}=c_{2222}=c_{3333}=3c_{1122}=3c_{2233}=3c_{3311},$$

wobec czego średnia nieliniowa polaryzowalność (106a) wynosi:

$$c_{2\omega}=\tfrac{3}{5}(c_{3333}^{2\omega}+2c_{1133}^{2\omega})=c_{3333}^{2\omega}. \tag{106b}$$

Na podstawie (106) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} c_{ijjl}^{2\omega}c_{ikkm}^{2\omega}&=\tfrac{25}{9}c_{2\omega}^{2}\delta_{lm},\\ c_{ijkl}^{2\omega}c_{ijkm}^{2\omega}&=\tfrac{5}{3}c_{2\omega}^{2}\delta_{lm}, \end{aligned} \tag{106c}$$

wobec czego stała anizotropowa (105) znika, zaś stałą izotropową (104) możemy zapisać w postaci:

$$S_{iz}^{2\omega}=\frac{25}{81N}L^{2\omega}Q_{2\omega}c_{2\omega}^{2}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}\boldsymbol{F}_p\cdot\boldsymbol{F}_q\cos(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq})\Big\rangle. \tag{104a}$$

Zaniedbując tutaj interferencję ($\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_{pq}=0$), otrzymujemy:

$$S_{iz}^{2\omega}=\tfrac{25}{27}L^{2\omega}Q_{2\omega}c_{2\omega}^{2}\langle F^2\rangle, \tag{107}$$

gdzie wprowadziliśmy średnią statystyczną wartość kwadratu natężenia pola molekularnego:

$$\langle F^2\rangle=\frac{1}{3N}\Big\langle\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N}\boldsymbol{F}_p\cdot\boldsymbol{F}_q\Big\rangle, \tag{108}$$

który na ogół jest różny od zera w obszarze bliskiego uporządkowania.

Elektryczne pole panujące w środku molekuły p, ale wywołane momentami elektrycznymi sąsiednich $N-1$ molekuł, jest równe:

$$\boldsymbol{F}_p=\sum_{\substack{r=1\\ r\neq p}}^{N}\boldsymbol{F}_{pr}, \tag{109}$$

gdzie $\boldsymbol{F}_{pr}$ jest polem elektrycznym działającym na molekułę p ze strony sąsiedniej molekuły r.

Podstawiając pole (109) do (108) oraz ograniczając się następnie do korelacji dwójkowych, otrzymujemy:

$$\langle F^2\rangle=\frac{\rho}{6}\iiint(\boldsymbol{F}_{pq}\cdot\boldsymbol{F}_{pq}+2\boldsymbol{F}_{pq}\cdot\boldsymbol{F}_{qp}+\boldsymbol{F}_{qp}\cdot\boldsymbol{F}_{qp})\,g(r_{pq},\Omega_p,\Omega_q)\,d\boldsymbol{r}_{pq}\,d\Omega_p\,d\Omega_q. \tag{108a}$$

Pole to możemy obliczyć dla określonych symetrii molekularnych zarówno w obecności radialnych jak i orientacyjnych oddziaływań.

Molekuły kwadrupolowe. Dla p-tej molekuły kwadrupolowej, posiadającej symetrię względem osi 3 (wektor jednostkowy $\boldsymbol{k}_p$), pole elektryczne wytworzone w jej środku przez kwadrupolowy moment Q_p molekuły q ma postać:

$$\boldsymbol{F}_{pq}=\tfrac{3}{2}Q_q\{[5(\boldsymbol{r}_{pq}\cdot\boldsymbol{k}_q)^2-r_{pq}^2]\,\boldsymbol{r}_{pq}-2r_{pq}^2\boldsymbol{k}_q(\boldsymbol{r}_{pq}\cdot\boldsymbol{k}_q)\}\,r_{pq}^{-7}. \tag{110}$$

Ponieważ w tym przypadku $\boldsymbol{F}_{pq}=-\boldsymbol{F}_{qp}$, przeto otrzymujemy po podstawieniu (110) do (108a):

$$\langle F^2\rangle=Q^2\rho\iint f_{pq}\,r_{pq}^{-8}\,g(r_{pq},\Omega_p,\Omega_q)\,d\boldsymbol{r}_{pq}\,d\Omega_p\,d\Omega_q, \tag{111}$$

gdzie wprowadziliśmy funkcję określającą wzajemną orientację molekuł p i q:

$$f_{pq}=\tfrac{3}{8}\{5(\cos^2\theta_p-\cos^2\theta_q)^2+4(\cos^2\theta_p-2\cos\theta_p\cos\theta_q\cos\theta_{pq}+\cos^2\theta_q)\}. \tag{112}$$

Tutaj $\cos\theta_p=\boldsymbol{r}_{pq}\cdot\boldsymbol{k}_p/r_{pq}$ i $\cos\theta_q=\boldsymbol{r}_{pq}\cdot\boldsymbol{k}_q/r_{pq}$ są cosinusami kątów między osiami symetrii $\boldsymbol{k}_p$ i $\boldsymbol{k}_q$ a wektorem $\boldsymbol{r}_{pq}$ łączącym ich środki, zaś $\cos\theta_{pq}=\boldsymbol{k}_p\cdot\boldsymbol{k}_q$ jest cosinusem kąta między osiami symetrii obu molekuł p i q.

Niekiedy możemy z ogólnej funkcji korelacji $g(r_{pq},\Omega_p,\Omega_q)$ wydzielić część radialną $g(r_{pq})$:

$$g(r_{pq},\Omega_p,\Omega_q)=g(r_{pq})\,h(r_{pq},\Omega_p,\Omega_q), \tag{113}$$

gdzie $h(r_{pq},\Omega_p,\Omega_q)$ jest funkcją korelacji, która opisuje orientacje molekuł Ω_p i Ω_q. Gdy korelacje orientacji molekularnej są słabe, to jest kiedy $h(r_{pq},\Omega_p,\Omega_q)=1$, wówczas

$$g(r_{pq},\Omega_p,\Omega_q)\simeq g(r_{pq})/\Omega^2. \tag{113a}$$

W tym przypadku możemy w wyrażeniu (108b) wykonać najpierw średniowanie na wszystkie możliwe orientacje molekuł i wtedy otrzymamy:

$$\langle F^2\rangle=Q^2\langle r_{pq}^{-8}\rangle, \tag{111a}$$

ponieważ wobec (112) mamy:

$$\frac{1}{\Omega^2}\iint f_{pq}\,d\Omega_p\,d\Omega_q=1. \tag{112a}$$

Ponieważ znamy wartości momentów kwadrupolowych Q dla wielu molekuł (Stogryn 1966, Krishnaji 1966, Kielich 1972), przeto możemy obliczyć średni kwadrat natężenia pola molekularnego przy użyciu modelu Kirkwooda dla oszacowania parametru radialnego $\langle r_{pq}^{-6}\rangle$ (porównaj wzór (224) w rozdz. IX).

Molekuły heksadekapolowe. Następnym przykładem molekuły posiadającej środek symetrii może być molekuła oktaedryczna (np. SF_6), której pierwszym niezerowym momentem elektrycznym jest moment heksadekapolowy $H=H_{1133}$. Molekularne pole elektryczne, wytworzone przez heksadekapol H_q molekuły q w środku molekuły p, daje się wyrazić w postaci:

$$\boldsymbol{F}_{pq}=H_q\{3\boldsymbol{r}_{pq}[5-3(\cos^4\theta_{1q}+\cos^4\theta_{2q}+\cos^4\theta_{3q})]+ \\ +4\boldsymbol{r}_{pq}(\boldsymbol{i}_q\cos^3\theta_{1q}+\boldsymbol{j}_q\cos^3\theta_{2q}+\boldsymbol{k}_q\cos^3\theta_{3q})\}r_{pq}^{-7}, \tag{114}$$

gdzie θ_{1q}, θ_{2q}, θ_{3q} są kątami między wektorem $\boldsymbol{r}_{pq}$ a wektorami jednostkowymi $\boldsymbol{i}_q$, $\boldsymbol{j}_q$, $\boldsymbol{k}_q$ wzdłuż osi głównych 1, 2, 3 molekuły q.

Podstawiając pole (114) do (108a), otrzymujemy wobec (113a) dla słabych korelacji kątowych:

$$\langle F^2\rangle=\tfrac{80}{7}H^2\langle r_{pq}^{-12}\rangle. \tag{115}$$

Również dla molekuł oktaedrycznych znamy wartości momentu heksadekapolowego (np. dla SF_6, Rosenberg 1970), wobec czego możemy obliczyć wartość (115).

A więc widzimy, że również molekuły o bardzo wysokiej symetrii deformowane fluktuacjami pól molekularnych powodują rozpraszanie dwuharmoniczne. Podobnie rozpraszanie dwuharmoniczne mogą powodować ciecze atomowe, w których zachodzą fluktuacje pól dyspersyjnych Londona (Kielich 1967). Jednakże w tym przypadku należy brać pod uwagę trójkowe oddziaływania atomów (Gelbart 1973, Samson i Pasmanter 1974).

5.3. Anizotropowe rozpraszanie kooperatywne

W przypadku molekuł o niższej symetrii (np. D_{3h}, D_{6h}) nie możemy stosować tensora (106) w izotropowym przybliżeniu, które jest usprawiedliwione dla molekuł oktaedrycznych lub atomów. Uwzględnienie anizotropii tensora nieliniowej polaryzowalności c_{ijkl} powoduje pojawienie się anizotropowego rozpraszania dwuharmonicznego określonego przez stałą (105). Rozpatrzymy molekuły kwadrupolowe o dowolnej symetrii, dla których pole molekularne ma postać:

$$F_i^{(pq)}=\{5r_{pqi}r_{pqj}r_{pqk}Q_{jk}^{(q)}-2r_{pq}^2r_{pqj}Q_{ij}^{(q)}\}r_{pq}^{-7}, \tag{116}$$

gdzie tensor momentu kwadrupolowego q-tej molekuły jest zdefiniowany następująco:

$$Q_{ij}^{(q)}=\tfrac{1}{2}\sum_n e_{nq}(3r_{nqi}r_{nqj}-r_{nq}^2\delta_{ij}), \tag{116a}$$

przy czym e_{nq} jest n-tym ładunkiem elektrycznym q-tej molekuły, zaś r_{nq} jego promieniem wodzącym.

Ograniczając się w stałej (105) tylko do dwójkowych korelacji oraz zaniedbując czynnik interferencyjny, otrzymujemy wobec (113a) i (116) dla słabych korelacji kątowych (Kielich 1968):

$$S_{\text{aniz}}^{2\omega}=\frac{L^{2\omega}Q_{2\omega}}{1323}\{245(5c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega}c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega}-c_{\alpha\beta\beta\delta}^{2\omega}c_{\alpha\gamma\gamma\delta}^{2\omega})Q_{\varepsilon\eta}Q_{\varepsilon\eta}-9c_{\alpha\beta\beta\gamma}^{2\omega}Q_{\alpha\gamma}c_{\delta\varepsilon\varepsilon\eta}^{2\omega}Q_{\delta\eta}\}\langle r_{pq}^{-8}\rangle. \tag{117}$$

Dla molekuł o symetrii grup punktowych C_{6h}, D_{6h} i $D_{\infty h}$ mamy:

$$Q_{\alpha\beta}=\tfrac{1}{2}Q(3k_\alpha k_\beta-\delta_{\alpha\beta}), \tag{116b}$$

$$c_{\alpha\beta\gamma\delta}=\tfrac{1}{5}c_{1111}\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}+\tfrac{1}{3}(3c_{3311}-c_{1111})(k_\alpha k_\beta\delta_{\gamma\delta}+k_\beta k_\gamma\delta_{\delta\alpha}+k_\gamma k_\delta\delta_{\alpha\beta}+$$
$$+k_\delta k_\alpha\delta_{\beta\gamma}+k_\beta k_\delta\delta_{\alpha\gamma}+k_\gamma k_\alpha\delta_{\beta\delta})+(c_{1111}-6c_{3311}+c_{3333})k_\alpha k_\beta k_\gamma k_\delta, \tag{118}$$

wobec czego stała rozpraszania (117) przyjmuje postać:

$$S^{2\omega}_{\text{aniz}}=\frac{L^{2\omega}Q_{2\omega}}{270}(17\gamma^2_{2\omega}-105\gamma_{2\omega}\delta_{2\omega}+525\delta^2_{2\omega})Q^2\langle r_{pq}^{-8}\rangle. \tag{117a}$$

Tutaj wprowadziliśmy oznaczenia:

$$\gamma_{2\omega}=\tfrac{2}{7}(3c^{2\omega}_{3333}-4c^{2\omega}_{1111}+3c^{2\omega}_{3311}),$$
$$\delta_{2\omega}=\tfrac{2}{7}(c^{2\omega}_{3333}-6c^{2\omega}_{3311}+c^{2\omega}_{1111}). \tag{119}$$

W nieobecności dyspersji elektronowej możemy przyjąć w wystarczającym przybliżeniu:

$$c_{3311}=\tfrac{1}{6}(c_{3333}+c_{1111}), \tag{120}$$

wobec czego parametry nieliniowe (119) redukują się do postaci:

$$\gamma_{2\omega}=c^{2\omega}_{3333}-c^{2\omega}_{1111}=3c_{2\omega}\kappa_c, \quad \delta_{2\omega}=0, \tag{119a}$$

a stała rozpraszania (117a) przyjmuje postać:

$$S^{2\omega}_{\text{aniz}}=\tfrac{17}{270}L^{2\omega}Q_{2\omega}(c^{2\omega}_{3333}-c^{2\omega}_{1111})^2Q^2\langle r_{pq}^{-8}\rangle=$$
$$=\tfrac{17}{30}L^{2\omega}Q_{2\omega}c^2_{2\omega}\kappa_c^2Q^2\langle r_{pq}^{-8}\rangle, \tag{117b}$$

gdzie

$$c_{2\omega}=(c_{3333}+2c_{1111})/3. \tag{106d}$$

Ta średnia polaryzowalność wynika bezpośrednio z (106a), jeśli podstawimy tam relację (120) oraz $c_{1111}=c_{2222}=3c_{1122}$, $c_{3311}=c_{2233}$.

Przy dyskusji stałej anizotropowej (105) można się uwolnić od przybliżenia (113a) i obliczyć wpływ korelacji kątowych, podobnie jak to zrobiliśmy dla izotropowego rozpraszania określonego przez (111) i (112).

5.4. Doświadczalne badania rozpraszania dwuharmonicznego

Z dyskusji przeprowadzonej w punkcie 2, wynika, że wartość stopnia depolaryzacji $D^{2\omega}_v$ zawiera się w granicach

$$0{,}11=\tfrac{1}{9}\leqslant D_v^{2\omega}\leqslant\tfrac{2}{3}=0{,}66, \tag{121}$$

zależnie od rodzaju symetrii molekularnej. W tych granicach zawiera się również wartość $5/11\simeq 0{,}45$ dla symetrii D_{3h} oraz wartość $1/5=0{,}2$, która wynika ze wzoru (18) lub (32), jeśli założymy $\kappa_b=1$. Maksymalną wartość anizotropii hiperpolaryzowalności otrzymamy, jeśli molekuła deformuje się nieliniowo tylko wzdłuż osi symetrii 3. Wtedy $b_{113}=0$ i anizotropia (15b) wynosi $\kappa_b=1$.

Górna wartość stopnia depolaryzacji (121) odpowiada symetrii T_d. Jak widzimy z tablicy X.4, w której zestawione są zmierzone wartości $D_v^{2\omega}$ dla CCl_4, doświadczenie daje wartości mniejsze od 2/3. Rozbieżność ta wynika z tego, że wzór (17) dający 2/3 stosuje

Tablica X.4

Eksperymentalne wartości stopnia depolaryzacji dla liniowego rozproszenia D_v^{ω} i dwuharmonicznego rozproszenia $D_v^{2\omega}$ w cieczach molekularnych

Ciecz		Grupa punktowa molekuły	D_v^{ω}	$D_v^{2\omega}$	Autor	
Woda	(H_2O)	C_{2v}	0,057	0,116	Terhune	(1965)
Czterochlorek węgla	(CCl_4)	T_d	0,02	0,345	Terhune	(1965)
				0,51	Maker	(1970)
				0,45	Lalanne	(1971, 1972)
Chloroform	($CHCl_3$)	C_{3v}	0,11	0,65	Maker	(1970)
Dwuetyloeter	($C_4H_{10}O$)		0,038	0,16	Maker	(1970)
Metylocykloheksan	(C_7H_{14})	C_s	0,058	0,10	Maker	(1970)
Metanol	(CH_3OH)	C_{3v}	0,025	0,17	Maker	(1970)
n-propanol	(C_3H_7OH)	C_s	0,025	0,45	Maker	(1970)
Isopropanol	(C_3H_7OH)		0,02	0,21	Maker	(1970)
Cykloheksan	(C_6H_{12})	D_{3d}	0,025	0,12	Lalanne	(1971 (1972)
Czterochloroetylen	(C_2Cl_4)	D_{2h}		0,20	Lalanne	(1971, 1972)
Trans-1,2-dwuchloroetylen	($C_2H_2Cl_2$)	C_{2h}	0,25	0,24	Lalanne	(1971, 1972)
Benzen	(C_6H_6)	D_{6h}	0,27	0,17	Lalanne	(1971, 1972)
Dwusiarczek węgla	(CS_2)	$D_{\infty h}$	0,48	0,21	Lalanne	(1971, 1972)
Acetonitryl	(CH_3CN)	$C_{\infty v}$		0,10	Terhune	(1965)

się tylko do substancji, w której nie występują żadne korelacje molekularne. Przyjmując, że w CCl_4 korelacje typu radialnego dominują nad korelacjami typu kątowego, otrzymujemy zamiast (17) następujący wzór (Kielich 1968):

$$D_v^{2\omega}=\frac{72(b_{123}^{2\omega})^2+35c_{2\omega}^2\langle F^2\rangle}{9\{12(b_{123}^{2\omega})^2+35c_{2\omega}^2\langle F^2\rangle\}}, \tag{122}$$

gdzie dla molekuł tetraedrycznych posiadających elektryczny moment oktopolowy O_{123} średni kwadrat natężenia pola molekularnego wynosi:

$$\langle F^2\rangle=\tfrac{16}{5}O_{123}^2\langle r_{pq}^{-10}\rangle. \tag{123}$$

Dla CCl_4 mamy dane: $b_{123}^{2\omega}=0{,}35\cdot10^{-30}$ cm$^{9/2}\cdot$erg$^{-1/2}$ (Terhune 1965), $c_{2\omega}=3{,}3\cdot10^{-36}$ cm$^6\cdot$erg^{-1} (Kielich, Lalanne 1971), $O_{123}=15\cdot10^{-34}$ cm^{3}jES (Kielich 1968). Na podstawie wzoru (224) z rozdz. IX mamy:

$$\langle r_{pq}^{-10}\rangle=\frac{4\pi\rho}{7}\cdot\left(\frac{\pi}{6v}\right)^{7/3}. \tag{123a}$$

Podstawiając tutaj $\rho=6{,}22\cdot10^{21}\ \mathrm{cm}^{-3}$ oraz przyjmując $\rho v=0{,}6$, otrzymujemy $\langle r_{pq}^{-10}\rangle=6\cdot10^{72}\ \mathrm{cm}^{-10}$. Dla tych wartości uwzględnienie przyczynku z $\langle F^2\rangle$ zmniejsza stopień depolaryzacji zaledwie o 2%.

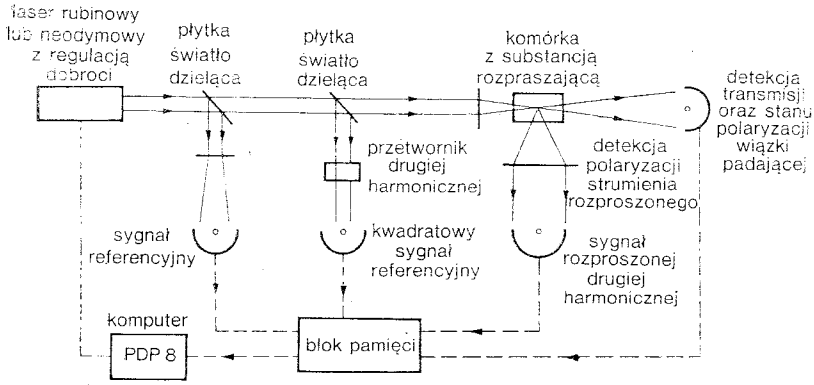
Uwzględnienie wpływu fluktuacji translacyjnych modyfikuje wzór (122) do następującej postaci:

$$D_v^{2\omega}=\frac{2}{3}\,\frac{(b_{123}^{2\omega})^2\left(1+\frac{31}{2}a_\omega^2\langle r_{pq}^{-6}\rangle+\ldots\right)+\frac{14}{9}c_{2\omega}^2O_{123}^2\langle r_{pq}^{-10}\rangle}{(b_{123}^{2\omega})\left(1+\frac{74}{5}a_\omega^2\langle r_{pq}^{-6}\rangle+\ldots\right)+\frac{28}{3}c_{2\omega}^2O_{123}^2\langle r_{pq}^{-10}\rangle}. \tag{124}$$

Stąd otrzymujemy przybliżony wzór (Kozierowski 1971):

$$D_v^{2\omega}=\frac{2}{3}\left(1+\frac{7}{10}\,a_\omega^2\langle r_{pq}^{-6}\rangle-\frac{70}{9}\left(\frac{c_{2\omega}}{b_{123}^{2\omega}}\right)^2O_{123}^2\langle r_{pq}^{-10}\rangle\right), \tag{124a}$$

który pokazuje, że fluktuacje translacyjne (redystrybucja molekularna proporcjonalna do $\langle r_{pq}^{-6}\rangle$) powiększają gazową wartość stopnia depolaryzacji (17), zaś fluktuacje pól molekularnych pomniejszają wartość 2/3.



Rys. X.6. Schemat blokowy aparatury do obserwacji kooperatywnego elastycznego rozpraszania światła w cieczach, stosowanej przez Lalanne i Martina (1971)

W przypadku kooperatywnego rozpraszania światła dwuharmonicznego stała izotropowa ma postać (107), wobec czego stopień depolaryzacji (32) przyjmuje wartość:

$$D_v^{2\omega}=\tfrac{1}{9}. \tag{125}$$

Uwzględniając również anizotropowe rozpraszanie światła, które dla substancji kwadrupolowych określone jest wzorem (117a), otrzymamy na stopień depolaryzacji:

$$D_v^{2\omega}=\frac{1}{9}\,\frac{c_{2\omega}^2+\frac{1}{1575}(191\gamma_{2\omega}^2-315\gamma_{2\omega}\delta_{2\omega}+2457\delta_{2\omega}^2)}{c_{2\omega}^2+\frac{1}{1575}(89\gamma_{2\omega}^2+315\gamma_{2\omega}\delta_{2\omega}-693\delta_{2\omega}^2)}. \tag{126}$$

W wystarczającym przybliżeniu otrzymujemy stąd

$$D_v^{2\omega}=\frac{1}{9}\left\{1+\frac{2}{525c_{2\omega}^2}(17\gamma_{2\omega}^2-105\gamma_{2\omega}\delta_{2\omega}+525\delta_{2\omega}^2)\right\}. \tag{126a}$$

Jeśli dla prostoty przyjmiemy relację (120), to wzory te dają:

$$D_v^{2\omega}=\frac{1}{9}\,\frac{1+\frac{191}{175}\kappa_c^2}{1+\frac{89}{175}\kappa_c^2}\simeq\frac{1}{9}\left(1+\frac{102}{175}\,\kappa_c^2\right). \tag{126b}$$

Zgodnie z tymi wzorami anizotropia nieliniowej polaryzowalności powiększa stopień depolaryzacji, co potwierdzają wyniki pomiarów Lalanne (1971, 1972) zestawione w tablicy X.4. Aparatura do badania kooperatywnego rozpraszania światła dwuharmonicznego przedstawiona jest na rysunku X.6. Widzimy, że relację teoretyczną (121) dobrze potwierdzają dotychczasowe badania doświadczalne wykonane zarówno w substancjach złożonych z molekuł bez środka symetrii, jak też w substancjach, których molekuły posiadają środek symetrii.

6. WPŁYW OPTYCZNEJ REORIENTACJI MOLEKULARNEJ NA DWUHARMONICZNE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA

W dotychczasowych rozważaniach przy obliczaniu tensora natężenia światła rozproszonego z częstościami 2ω lub 3ω nie uwzględniliśmy tego, że w dostatecznie silnym polu elektrycznym fali świetlnej wystąpi pewna reorientacja molekuł. Ta reorientacja optyczna molekuł będzie zmieniać składowe natężenia światła dla rozproszeń wieloharmonicznych zależnie od stopnia uporządkowania molekuł w polu elektrycznym silnego światła. Rozpatrzymy to zagadnienie najpierw dla słabej reorientacji molekularnej, a następnie dla silnej reorientacji z nasyceniem optycznym włącznie.

6.1. Słaba reorientacja optyczna molekuł

Przy obliczaniu składowych natężenia światła rozproszonego z podwojoną częstością drgań (20) wykonaliśmy uśrednienie na wszystkie możliwe orientacje z jednakowym prawdopodobieństwem określone wzorami (20a). Jeśli jednak pole elektryczne fali świetlnej jest dostatecznie silne, to powinniśmy przeprowadzić średniowanie statystyczne z odpowiednią funkcją rozkładu uwzględniającą proces reorientacji molekuł, wobec czego we wzorach (10a) będziemy mieli w tym przypadku:

$$\begin{aligned} \langle (b_{yzz}^{2\omega})^2 \rangle_I &= \int (b_{yzz}^{2\omega})^2 f(\Omega, I)\, d\Omega, \\ \langle (b_{zzz}^{2\omega})^2 \rangle_I &= \int (b_{zzz}^{2\omega})^2 f(\Omega, I)\, d\Omega, \end{aligned} \tag{127}$$

gdzie $f(\Omega, I)$ jest funkcją statystycznego rozkładu molekuł w obecności silnego światła o natężeniu I:

$$f(\Omega, I) = \frac{\exp\{-\beta u(\Omega, I)\}}{\int \exp\{-\beta u(\Omega, I)\}\, d\Omega}, \tag{128}$$

przy czym energia potencjalna molekuły w polu elektrycznym fali świetlnej o natężeniu I wynosi:

$$u(\Omega, I) = u(\Omega, 0) - \tfrac{1}{2} a_{ij}^{\omega} I_{ij}. \tag{129}$$

W przypadku niezbyt silnej reorientacji molekularnej otrzymujemy z (128) w pierwszym przybliżeniu:

$$\begin{aligned} f(\Omega, I) &= f(\Omega, 0)\{1 - \beta[u(\Omega, I) - \langle u(\Omega, I)\rangle_\Omega] + \ldots\} = \\ &= f(\Omega, 0)(1 + \tfrac{1}{2}\beta D_{ij}^{\omega} I_{ij}), \end{aligned} \tag{128a}$$

gdzie wprowadziliśmy dewiator tensora polaryzowalności:

$$D_{ij}^{\omega}=a_{ij}^{\omega}-a_{\omega}\delta_{ij}. \tag{130}$$

Uwzględniając (128a), otrzymujemy na składowe natężenia (127):

$$\begin{aligned}\langle(b_{yzz}^{2\omega})^2\rangle_I&=\langle(b_{yzz}^{2\omega})^2\rangle_{\Omega}+\tfrac{1}{2}\beta\langle(b_{yzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}I_{zz},\\ \langle(b_{zzz}^{2\omega})^2\rangle_I&=\langle(b_{zzz}^{2\omega})^2\rangle_{\Omega}+\tfrac{1}{2}\beta\langle(b_{zzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}I_{zz}.\end{aligned} \tag{127a}$$

W porównaniu z wzorami (10a) lub (20) pojawiły się tutaj dodatkowe człony zależne od temperatury, $\beta=(kT)^{-1}$, które wobec prawa transformacji tensorów (11) możemy napisać:

$$\begin{aligned}\langle(b_{yzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}&=b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega}b_{\beta\varepsilon\eta}^{2\omega}D_{\lambda\mu}^{\omega}\langle y_{\alpha}y_{\beta}z_{\gamma}z_{\delta}z_{\varepsilon}z_{\eta}z_{\lambda}z_{\mu}\rangle_{\Omega},\\ \langle(b_{zzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}&=b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega}b_{\beta\varepsilon\eta}^{2\omega}D_{\lambda\mu}^{\omega}\langle z_{\alpha}z_{\beta}z_{\gamma}z_{\delta}z_{\varepsilon}z_{\eta}z_{\lambda}z_{\mu}\rangle_{\Omega}.\end{aligned} \tag{131}$$

Występujące tutaj uśrednienia na wszystkie możliwe orientacje molekuł wynoszą (Kozierowski 1970):

$$\langle z_{\alpha}z_{\beta}z_{\gamma}z_{\delta}z_{\varepsilon}z_{\eta}z_{\lambda}z_{\mu}\rangle_{\Omega}=\frac{1}{945}\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta\lambda\mu},$$

$$\langle y_{\alpha}y_{\beta}z_{\gamma}z_{\delta}z_{\varepsilon}z_{\eta}z_{\lambda}z_{\mu}\rangle_{\Omega}=\frac{1}{1890}(9\delta_{\alpha\beta}\sigma_{\gamma\delta\varepsilon\eta\lambda\mu}-\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta\lambda\mu}),$$

gdzie $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta}$ określone jest przez (20c), zaś $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta\lambda\mu}$ wyraża się przez 7 składników postaci $\delta_{\alpha\beta}\sigma_{\gamma\delta\varepsilon\eta\lambda\mu}$ wynikających z permutacji wskaźników $\alpha, \beta, \ldots, \mu$.

Uwzględniając (131) otrzymujemy:

$$\begin{aligned}\langle(b_{yzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}&=\frac{1}{1890}b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega}b_{\beta\varepsilon\eta}^{2\omega}D_{\lambda\mu}^{\omega}(9\delta_{\alpha\beta}\sigma_{\gamma\delta\varepsilon\eta\lambda\mu}-\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta\lambda\mu}),\\ \langle(b_{zzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}&=\frac{1}{945}b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega}b_{\beta\varepsilon\eta}^{2\omega}D_{\lambda\mu}^{\omega}\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\eta\lambda\mu}.\end{aligned} \tag{131a}$$

Przy założeniu całkowitej symetrii tensorów $b_{\alpha\beta\gamma}$ i $D_{\lambda\mu}$ otrzymujemy stąd:

$$\begin{aligned}\langle(b_{yzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}&=\frac{1}{105}(2b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega}-b_{\alpha\alpha\gamma}^{2\omega}b_{\beta\beta\delta}^{2\omega})D_{\gamma\delta}^{\omega},\\ \langle(b_{zzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}&=\frac{2}{105}(2b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}b_{\alpha\beta\delta}^{2\omega}+2b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega}b_{\alpha\gamma\delta}^{2\omega}+b_{\alpha\alpha\gamma}^{2\omega}b_{\beta\beta\delta}^{2\omega})D_{\gamma\delta}^{\omega}.\end{aligned} \tag{131b}$$

W szczególności dla symetrii grupy punktowej $C_{\infty v}$ tensor $b_{\alpha\beta\gamma}$ ma postać (15), zaś dewiator (130) ma postać:

$$D_{ij}^{\omega}=\gamma_{\omega}(k_ik_j-\tfrac{1}{3}\delta_{ij}), \tag{130a}$$

wobec czego otrzymujemy z (131b):

$$\begin{aligned}\langle(b_{yzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}&=-\frac{2}{125}b_{2\omega}^2\gamma_{\omega}\left(1-\frac{24}{7}\kappa_b-\frac{8}{7}\kappa_b^2\right),\\ \langle(b_{zzz}^{2\omega})^2D_{zz}^{\omega}\rangle_{\Omega}&=\frac{36}{125}b_{2\omega}^2\gamma_{\omega}\left(1+\frac{6}{7}\kappa_b+\frac{8}{63}\kappa_b^2\right),\end{aligned} \tag{131c}$$

gdzie $\gamma_{\omega}=a_{33}-a_{11}$ oznacza anizotropię liniowej polaryzowalności.

6.2. Silna reorientacja optyczna molekuł

Jeśli w badaniach harmonicznego rozpraszania światła występuje samoogniskowanie wiązki, to w obszarze ogniska gęstość energii może być tak duża, że kwadrat amplitudy pola elektrycznego E_A^2 będzie rzędu 10^{10} erg/cm^3. W takich warunkach (jeśli nie nastąpi wcześniej przebicie optyczne) wystąpi silna reorientacja optyczna molekuł, która nie może być już opisana funkcją rozkładu pierwszego przybliżenia (128a). Jednakże obliczenie średnich statystycznych (127) z funkcją rozkładu w postaci ogólnej (128) jest wykonalne efektywnie tylko dla molekuł osiowosymetrycznych, kiedy energię potencjalną (129) możemy zapisać następująco:

$$u(\Omega, I)=u(\Omega, 0)-\tfrac{1}{2}a_\omega I-\tfrac{1}{2}(a_{33}^\omega-a_{11}^\omega)(\cos^2\vartheta-\tfrac{1}{3})I_{zz}. \tag{129a}$$

W tym przypadku funkcja rozkładu (128) przyjmuje postać:

$$f(\vartheta, I)=\frac{\exp(\pm q\cos^2\vartheta)}{2\pi\int_0^\pi \exp(\pm q\cos^2\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta}, \tag{128b}$$

gdzie parametr reorientacji q określony jest wzorem (176) w rozdz. IX.

Dla molekuł o symetrii osiowej składowe tensorów nieliniowej polaryzowalności drugiego rzędu określone są wzorami (11b), które piszemy teraz w postaci:

$$\begin{aligned} b_{yzz}&=\tfrac{3}{5}b\{1+\kappa_b(5\cos^2\vartheta-1)\}\sin\vartheta\sin\varphi,\\ b_{zzz}&=\tfrac{3}{5}b\{3+\kappa_b(5\cos^2\vartheta-3)\}\cos\vartheta, \end{aligned} \tag{132}$$

gdzie ϑ oznacza kąt między osią symetrii molekuły a kierunkiem drgań pola elektrycznego E_z.

Podstawiając składowe (132) do definicji (127) oraz uwzględniając funkcję rozkładu (128b), otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \langle(b_{yzz}^{2\omega})^2\rangle_I&=\frac{3}{25}b_{2\omega}^2\left\{1+\frac{8}{7}\kappa_b^2+P(\pm q)\right\},\\ \langle(b_{zzz}^{2\omega})^2\rangle_I&=\frac{27}{25}b_{2\omega}^2\left\{1+\frac{4}{21}\kappa_b^2+R(\pm q)\right\}, \end{aligned} \tag{133}$$

gdzie wprowadziliśmy funkcję reorientacji optycznej molekuł:

$$\begin{aligned} P(\pm q)=&\tfrac{1}{2}\{1-3L_2(\pm q)+6\kappa_b[6L_2(\pm q)-5L_4(\pm q)-1]+\\ &+3\kappa_b^2[35L_4(\pm q)-25L_6(\pm q)-11L_2(\pm q)+\tfrac{5}{21}]\}, \end{aligned} \tag{134}$$

$$\begin{aligned} R(\pm q)=&\tfrac{1}{3}\{9L_2(\pm q)-3+6\kappa_b[5L_4(\pm q)-3L_2(\pm q)]+\\ &+\kappa_b^2[25L_6(\pm q)-30L_4(\pm q)+9L_2(\pm q)-\tfrac{4}{7}]\}. \end{aligned} \tag{135}$$

Występujące tutaj uogólnione funkcje Langevina parzystego rzędu określone są wzorem (51) w rozdz. VII.

W nieobecności reorientacji optycznej ($q=0$) funkcje Langevina redukują się do postaci:

$$L_{2k}(0)=\frac{1}{2k+1}, \tag{136}$$

wobec czego funkcje reorientacji (134) i (135) znikają:

$$P(0)=0, \quad R(0)=0, \tag{137}$$

zaś wyrażenia (133) upraszczają się do postaci:

$$\begin{aligned}\langle(b_{yzz}^{2\omega})^2\rangle_0&=\frac{3}{175}\,b_{2\omega}^2(7+8\kappa_b^2),\\ \langle(b_{zzz}^{2\omega})^2\rangle_0&=\frac{9}{175}\,b_{2\omega}^2(21+4\kappa_b^2).\end{aligned} \tag{133a}$$

Jeśli te składowe podstawimy do natężeń (10a), otrzymamy wzory (16).

Jeśli parametr reorientacji q nie jest zbyt duży, $q<1$, to funkcje Langevina wyrażają się szeregiem potęgowym (59) w rozdz. VII, wobec czego funkcje reorientacji (134) i (135) przyjmują postać w liniowym przybliżeniu względem q:

$$P(\pm q)=\mp\frac{2q}{15}\left(1-\frac{24}{7}\,\kappa_b-\frac{8}{7}\,\kappa_b^2\right), \tag{134a}$$

$$R(\pm q)=\pm\frac{4q}{15}\left(1+\frac{6}{7}\,\kappa_b+\frac{8}{63}\,\kappa_b^2\right). \tag{135a}$$

W przypadku bardzo dużej wartości parametru reorientacji ($q\to\infty$) funkcje Langevina $L_{2k}(+\infty)\to 1$, wobec czego funkcje reorientacji (134) i (135) przyjmują wartość dla molekuł o dodatniej anizotropii:

$$P(+\infty)=-\left(1+\frac{8}{7}\,\kappa_b^2\right), \tag{134b}$$

$$R(+\infty)=1+4\kappa_b+\frac{8}{7}\,\kappa_b^2. \tag{135b}$$

Podobnie dla molekuł o anizotropii ujemnej otrzymujemy w przypadku nasycenia optycznego reorientacji:

$$P(-\infty)=\frac{1}{2}\left(1-2\kappa_b+\frac{5}{7}\,\kappa_b^2\right), \tag{134c}$$

$$R(-\infty)=-\left(1+\frac{4}{21}\,\kappa_b^2\right). \tag{135c}$$

Definiując analogicznie do (10a) składowe natężenia dla rozpraszania dwuharmonicznego w obecności reorientacji optycznej molekuł, otrzymujemy wobec (133):

$$\begin{aligned}I_{yy}^{2\omega}&=Q_{2\omega}\,b_{2\omega}^2\{7+8\kappa_b^2+7P(\pm q)\}\,I_{zz}^2,\\ I_{zz}^{2\omega}&=Q_{2\omega}\,b_{2\omega}^2\{63+12\kappa_b^2+63R(\pm q)\}\,I_{zz}^2.\end{aligned} \tag{138}$$

Widzimy, że wzory te różnią się od otrzymanych poprzednio wzorów (28) obecnością funkcji reorientacji optycznej molekuł (134) i (135). Ponieważ funkcje te zależą nie tylko od κ_b^2, ale również od pierwszej potęgi anizotropii nieliniowej polaryzowalności κ_b, przeto badania wpływu reorientacji optycznej na dwuharmoniczne rozpraszanie światła może stanowić metodę określania wartości i znaku κ_b (Wołejko 1975).

7. ROZPRASZANIA ELASTYCZNE WYŻSZYCH RZĘDÓW W ŚRODOWISKACH STATYSTYCZNIE NIEJEDNORODNYCH

Przedstawimy teraz ogólną teorię wieloharmonicznego rozpraszania intensywnego światła na indywidualnych molekułach oraz na statystycznych fluktuacjach pól molekularnych w obszarach bliskiego uporządkowania ciał izotropowych. Wykażemy, że parzyste harmoniki światła rozproszonego są czułe na rodzaj naturalnej symetrii molekularnej lub symetrii indukowanej przez fluktuacyjne pola molekularne, zaś harmoniki nieparzyste mogą wystąpić we wszelkich substancjach zarówno molekularnych jak i atomowych.

Dotychczas zaobserwowano dwuharmoniczne rozpraszanie światła w cieczach i gazach z molekułami bez środka symetrii (Terhune 1965, Maker 1970) oraz w cieczach złożonych z molekuł centrosymetrycznych (Lalanne 1971, 1972). Badania te mają ważne znaczenie dla nieliniowej spektroskopii molekularnej, zarówno Rayleigha jak i ramanowskiej (Long 1971), i dostarczają wiele cennych informacji, których nie można otrzymać z badań innych nieliniowych zjawisk optycznych. Aczkolwiek rozważano teoretycznie trójharmoniczne rozpraszanie światła (Kielich 1964, Kozierowski 1971), to jednak dotąd nie udało się go zaobserwować w substancjach molekularnych. Powinno być ono obserwowalne w substancjach makromolekularnych (Bersohn 1964) lub w molekularnych na fluktuacjach w pobliżu punktu krytycznego (Freund 1968). Yu i Alfano (1975) obserwowali trój- i czterofotonowe rozproszenia w krysztale diamentu zaś Vogt (1976) — trójfotonowe w krysztale Cs J. Dlatego wydaje się celowe rozwijanie badań wieloharmonicznego rozpraszania światła w środowiskach statystycznie niejednorodnych (Kielich i Kozierowski 1974, 1975).

7.1. Elektryczne dipolowe rozpraszanie wyższych rzędów

Rozważać będziemy rozpraszanie światła typu elektrycznego dipolowego, którego natężenie określone jest tensorem.

$$I_{ij}^{R}=\frac{1}{c^4}\langle \dot{M}_i \dot{M}_j \rangle_t, \tag{139}$$

gdzie M_i jest i-tą składową momentu dipolowego indukowanego w ośrodku izotropowym, zaś symbol $\langle\ \rangle$ oznacza uśrednienie statystyczne klasyczne lub kwantowe. W przypadku, gdy na ośrodek pada silne światło o natężeniu I i częstości drgań ω, pojawia się nie tylko liniowe rozproszenie, ale również rozpraszanie wyższych rzędów, co pozwala tensor (139)

przedstawić w postaci szeregu (Kielich 1968):

$$I_{ij}^{R}=\sum_{n=1}^{\infty} I_{ij}^{(n)}, \tag{140}$$

w którym tensor

$$I_{ij}^{(n)}=\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{k\omega}{c}\right)^{4}\{F_{k\omega}^{(n)} I\delta_{ij}+G_{k\omega}^{(n)} I_{ij}\} I^{n-1} \tag{141}$$

określa rozproszenie elastyczne n-tego rzędu. Czynniki $F_{k\omega}^{(n)}$ i $G_{k\omega}^{(n)}$ charakteryzują optyczne własności izolowanych drobin oraz strukturę i stan termodynamiczny ośrodka rozpraszającego, przy czym w ogólności zależą w sposób uwikłany od częstości harmonicznych ω, 2ω, 3ω. Dla $k=n$ tensor (141) określa rozpraszanie n-harmoniczne, które można oddzielić od pozostałych rozproszeń nieliniowych dla $k<n$ badaniami nie tylko zależności od częstości, ale również od temperatury, ponieważ czynniki k-harmoniczne $F_{k\omega}^{(k)}$ i $G_{k\omega}^{(k)}$ zależą w o wiele mniejszym stopniu od temperatury jak czynniki $F_{k\omega}^{(n)}$ i $G_{k\omega}^{(n)}$, przy $k<n\leqslant 2$.

Tensor (141) określa w ujęciu kwantowym procesy wielofotonowe, w których uczestniczy w ogólności $n+1$ fotonów, przy czym składa się w ogólności z części niezależnej od stanu polaryzacji wiązki padającej o natężeniu I oraz części zależnej od tego, jaka jest polaryzacja tej wiązki dana tensorem natężenia I_{ij}.

Rozpraszanie pierwszego rzędu. W szczególności otrzymujemy z (141) na rozpraszanie pierwszego rzędu wzór:

$$I_{ij}^{(1)}=\left(\frac{\omega}{c}\right)^{4}\{F_{\omega}^{(1)} I\delta_{ij}+G_{\omega}^{(1)} I_{ij}\}, \tag{142}$$

który opisuje znane (liniowe) rozpraszanie Rayleigha z częstością podstawową ω. Czynniki $F_{\omega}^{(1)}$ i $G_{\omega}^{(1)}$ zależą od liniowych własności optycznych atomów lub molekuł oraz od ich korelacji w ośrodkach zgęszczonych i były dokładnie dyskutowane w rozdziale V.

Rozpraszanie drugiego rzędu. Na rozproszenie drugiego rzędu otrzymujemy z (141) wyrażanie:

$$I_{ij}^{(2)}=\left(\frac{\omega}{c}\right)^{4}\{F_{\omega}^{(2)} I\delta_{ij}+G_{\omega}^{(2)} I_{ij}\} I+\left(\frac{2\omega}{c}\right)^{4}\{F_{2\omega}^{(2)} I\delta_{ij}+G_{2\omega}^{(2)} I_{ij}\} I, \tag{143}$$

które wskazuje, że mamy w tym przypadku w ogólności do czynienia z nieliniowym rozproszeniem, składającym się, oprócz rozpraszania z częstością podstawową ω, również z rozproszenia z drugą harmoniczną 2ω. Mikroskopowy mechanizm obu tych rozproszeń w gazach jest w gruncie rzeczy różny; mianowicie pierwsze z nich jest związane głównie z optyczną orientacją molekuł anizotropowych liniowo polaryzowalnych (Kielich 1963), natomiast dwuharmoniczne rozpraszanie wywołane jest bezpośrednią nieliniową polaryzacją drugiego rzędu, która może powstać tylko w molekułach bez środka symetrii. W ośrodkach zgęszczonych rozproszenie drugiego rzędu zależy w znacznym stopniu od korelacji dwu- i trójmolekularnych typu radialnego lub kątowego, przy czym dzięki tym korelacjom może powstać rozpraszanie dwuharmoniczne również w substancjach złożo-

nych z molekuł centrosymetrycznych. Dokładna, statystyczno-molekularna analiza czynników $F_{2\omega}^{(2)}$ i $G_{2\omega}^{(2)}$ wykazała ponadto, że dwuharmoniczne rozpraszanie jest bardziej czułe na rodzaj symetrii molekuł izolowanych oraz strukturę ośrodka, aniżeli liniowe rozproszenie (142).

Rozpraszanie trzeciego rzędu. Na podstawie (141) rozproszenie trzeciego rzędu określa tensor natężenia:

$$I_{ij}^{(3)}=\left(\frac{\omega}{c}\right)^4\{F_{\omega}^{(3)}I\delta_{ij}+G_{\omega}^{(3)}I_{ij}\}I^2+\left(\frac{2\omega}{c}\right)^4\{F_{2\omega}^{(3)}I\delta_{ij}+ \\ +G_{2\omega}^{(3)}I_{ij}\}I^2+\left(\frac{3\omega}{c}\right)^4\{F_{3\omega}^{(3)}I\delta_{ij}+G_{3\omega}^{(3)}I_{ij}\}I^2, \qquad (144)$$

składający się w ogólności z trzech rodzajów rozproszeń. Rozproszenia z częstościami ω i 3ω w mniejszym stopniu zależą od symetrii molekularnej niż rozproszenie dwuharmoniczne, przy czym istotne jest to, że mogą być wywołane przez izolowane atomy lub izotropowe molekuły w wyniku nieliniowej polaryzacji trzeciego rzędu. Jednakże rozproszenia trzeciego rzędu prowadzą do mniejszych zmian w natężeniu niż rozproszenia drugiego rzędu, bowiem jeśli zmiana $I^{(2)}/I^{(1)}$ jest rzędu $(10^{-11}-10^{-12})$ I i jest mierzalna obecną techniką laserową, to $I^{(2)}/I^{(1)}$ jest rzędu $(10^{-22}-10^{-24})I^2$. Ta ostatnia zmiana może być ujawniona eksperymentalnie dopiero za pomocą skupionej wiązki laserowej o natężeniu rzędu 10^8-10^9 jES. Ale są to już warunki prawie progowe, przy których powstaje fotojonizacja wielokwantowa (Delone 1975), a następnie przebicie optyczne (Morgan 1975) lub powstawanie i kompresja plazmy (Kaliski 1975).

Analogicznie można na podstawie (141) przedyskutować rozproszenia rzędów wyższych niż trzeci, których prawdopodobieństwo wystąpienia jest niezmiernie małe, bowiem w przybliżeniu $I^{(n+1)}/I^{(1)}$ jest rzędu $(10^{11}-10^{-12})^n I^n$. Jak pokazuje kwantowo-mechaniczna teoria te wielofotonowe procesy mogą być ujawnione w pobliżu obszarów rezonansowych, gdzie powinny wystąpić znaczne nieliniowe zmiany tensora (141). Jest oczywiste, że wszechstronne badania rozproszeń wyższych rzędów pozwolą na głębsze wniknięcie w subtelniejsze szczegóły elektromagnetycznej budowy atomów i molekuł, ich nieliniowych własności oraz ich wzajemnych korelacji w stanach zgęszczonych, aniżeli to było możliwe w ramach liniowej spektroskopii molekularnej.

7.2. Wieloharmoniczne rozpraszanie dipolowe

Rozważmy wyłącznie rozpraszanie elastyczne w przybliżeniu dipolowym, co słuszne jest, jeśli wymiary liniowe centrów rozpraszających są małe w porównaniu z długością padającej fali świetlnej $\lambda=2\pi c/\omega$. Tensor całkowitego natężenia światła rozproszonego określony jest wzorami (140) i (141), gdzie część rzeczywista i symetryczna tensora $I_{ij}^{(k)}$ k-harmonicznie rozproszonego światła jest określona w postaci wyraźnej (Kielich i Kozierowski 1972):

$$I_{ij}^{k\omega}=\frac{L^{k\omega}}{2^{2k-1}(k!)^2}\left(\frac{k\omega}{c}\right)^4\langle A_{ii_1\ldots i_k}^{k\omega}A_{jj_1\ldots j_k}^{-k\omega}E_{i_1}^{\omega}E_{j_1}^{\omega}\ldots E_{i_k}^{\omega}E_{j_k}^{\omega}\rangle. \qquad (145)$$

Tutaj $A^{k\omega}_{ii_1\ldots i_k}$ jest $(k+1)$-rangi tensorem określającym k-tego rzędu polaryzowalność optyczną objętości V ośrodka rozpraszającego przy częstości $k\omega$, zaś parametr pola makroskopowego ma postać:

$$L^{k\omega}=\left(\frac{n^2_{k\omega}+2n^2_0}{3n^2_0}\right)^2\left(\frac{n^2_{\omega}+2n^2_0}{3n^2_0}\right)^{2k}. \tag{146}$$

Dla ciał izotropowych należy we wzorze (145) przeprowadzić uśrednienie tensorów na wszystkie możliwe kierunki wektora elektrycznego. Procedura ta została rozwiązana ogólnie (Kielich 1961) dla $k=1$ (tensor 4 rangi) i $k=2$ (tensor 6 rangi) i staje się niesłychanie skomplikowana począwszy od $k=3$. Jednakże zagadnienie upraszcza się, jeśli zamiast średniowania w (145) iloczynu tensorów polaryzowalności będziemy średniowali iloczyny wektorów jednostkowych $\boldsymbol{e}$ w kierunku wektora $\boldsymbol{E}$. W tym przypadku otrzymuje się ogólny rezultat (Kozierowski i Kielich 1972):

$$\langle c_{i\alpha}c_{j\beta}e_{i_1}e_{j_1}\ldots e_{i_k}e_{j_k}\rangle\frac{1}{2(2k+3)!!}\{(2k+3)(\delta_{ij}-e_ie_j)\delta_{\alpha\beta}\sigma_{i_1j_1\ldots i_kj_k}+$$
$$+(3e_ie_j-\delta_{ij})\sigma_{\alpha\beta i_1j_1\ldots i_kj_k}\}, \tag{146}$$

gdzie $c_{i\alpha}$ oznacza cosinus kąta między osią i układu laboratoryjnego a osią α układu ruchomego związanego z pewnym punktem rozpraszającej objętości. Tensor $\sigma_{\alpha\beta i_1j_1\ldots i_kj_k}$ stanowi $(2k+1)$ kombinacji typu $\delta_{\alpha\beta}\sigma_{i_1j_1\ldots i_kj_k}$, zaś $\sigma_{i_1j_1\ldots i_kj_k}$ $(2k-1)$ kombinacji typu $\sigma_{i_1j_1\ldots i_kj_k}$ itd.

Wobec 145) i (146) otrzymujemy na tensor natężenia światła rozproszonego z częstością $k\omega$:

$$I^{k\omega}_{ij}=L^{k\omega}\left(\frac{k\omega}{c}\right)^4(F_{k\omega}I\delta_{ij}+G_{k\omega}I_{ij})I^{k-1}, \tag{147}$$

który jest uogólnieniem równania (79) na dowolną k-tą harmoniczną.

W równaniu (147) czynniki rozpraszania mają postać

$$F_{k\omega}=\langle A^{k\omega}_{\alpha i_1\ldots i_k}A^{-k\omega}_{\beta j_1\ldots j_k}f_{\alpha\beta i_1j_1\ldots i_kj_k}\rangle,$$
$$G_{k\omega}=\langle A^{k\omega}_{\alpha i_1\ldots i_k}A^{-k\omega}_{\beta j_1\ldots j_k}g_{\alpha\beta i_1j_1\ldots i_kj_k}\rangle, \tag{148}$$

gdzie wprowadziliśmy operatory tensorowe:

$$f_{\alpha\beta i_1j_1\ldots i_kj_k}=C_k\{(2k+3)\delta_{\alpha\beta}\sigma_{i_1j_1\ldots i_kj_k}-\sigma_{\alpha\beta i_1j_1\ldots i_kj_k}\},$$
$$g_{\alpha\beta i_1j_1\ldots i_kj_k}=C_k\{3\sigma_{\alpha\beta i_1j_1\ldots i_kj_k}-(2k+3)\delta_{\alpha\beta}\sigma_{i_1j_1\ldots i_kj_k}\}, \tag{149}$$

przy czym

$$C_k^{-1}=2^k(k!)^2(2k+3)!!$$

Czynniki rozpraszania w półmakroskopowej postaci (148) mogą być przedyskutowane w mikroskopowej skali, jeśli napiszemy na k-tego rzędu tensor polaryzowalności objętości rozpraszającej V zawierającej N molekuł:

$$A^{k\omega}_{\alpha i_1\ldots i_k}=\sum_{p=1}^{N}\{a^{k\omega(p)}_{\alpha i_1\ldots i_k}+b^{k\omega(p)}_{\alpha i_1\ldots i_k,\gamma}F^{(p)}_{\gamma}+\tfrac{1}{2}c^{k\omega(p)}_{\alpha i_1\ldots i_k,\gamma\delta}F^{(p)}_{\gamma}F^{(p)}_{\delta}+\ldots\}\exp[i(\Delta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_p)], \tag{150}$$

gdzie $a^{k\omega(p)}_{\alpha i_1 \ldots i_k}$ jest tensorem polaryzowalności k-tego rzędu, zaś zmiany tego tensora wywołane polami molekularnymi $F^{(p)}_\gamma$ lub $F^{(p)}_\gamma F^{(p)}_\delta$ określone są tensorami $b^{k\omega(p)}_{\alpha i_1 \ldots i_k, \gamma}$ i $c^{k\omega(p)}_{\alpha i_1 \ldots i_k, \gamma\delta}$. Rozwinięcie (150) może zawierać w ogólności również przyczynki wywołane statystycznymi fluktuacjami translacyjnymi molekuł. Pole molekularne $F^{(p)}$ może obniżyć symetrię molekuły (np. usunąć centrum symetrii), a także indukować lokalną anizotropię w obszarze bliskiego sąsiedztwa powodując powstanie kooperatywnego rozpraszania.

W substancjach rozrzedzonych, kiedy nie występują fluktuacje statystyczne, rozproszenia z harmonikami parzystymi ($k=2$, 4) mogą dać tylko molekuły, które nie mają centrum symetrii w stanie podstawowym. Dla harmonik nieparzystych ($k=1$, 3, 5, ...) symetria molekularna nie odgrywa tak decydującej roli, gdyż możliwe są rozproszenia przez centra o symetrii sferycznej (np. atomy w stanie podstawowym). Jeśli natomiast w ośrodku złożonym z molekuł centrosymetrycznych istnieją fluktuacyjne pola molekularne, to przy uwzględnieniu drugiego członu w (150) wystąpią kooperatywne rozproszenia również z parzystymi harmonikami, co zaobserwowano dla drugiej harmoniki (Kielich, Lalanne 1971). W ten sposób na podstawie (148) - (150) możemy otrzymać w szczególności dla $k=2$ wzory dla rozproszenia dwuharmonicznego w gazach (punkt 2) oraz cieczach złożonych z molekuł bez centrum symetrii (punkt 4), a także w cieczach z molekułami centrosymetrycznymi (punkt 5). Dla $k=3$ otrzymujemy podobnie wyniki dla trójharmonicznego rozproszenia w gazach oraz cieczach (Kielich i Kozierowski 1970).

7.3. Dwuharmoniczne rozproszenie kwadrupolowe

W poprzednich rozważaniach pokazaliśmy, że indywidualne atomy lub molekuły posiadające środek symetrii nie powodują rozproszenia światła z podwojoną częstością. Tego rodzaju rozproszenie jest zabronione w elektrycznym przybliżeniu dipolowym w nieobecności dyspersji przestrzennej. Jeśli w ośrodku rozpraszającym występuje dyspersja przestrzenna, to w elektrycznym przybliżeniu kwadrupolowym atomy lub molekuły z centrum symetrii stają się źródłem rozproszenia dwuharmonicznego. W tym przypadku indukowane w molekule przy częstości 2ω momenty dipolowy i kwadrupolowy mają postać:

$$d_i^{2\omega} = \{\tfrac{1}{4} b^{2\omega}_{ijk} E_j(r) E_k(r) + \tfrac{1}{6} q^{2\omega}_{ij,kl} E_j(r) E_{kl}(r) + \ldots\} \cos 2\omega t, \tag{151}$$

$$Q^{2\omega}_{ij} = \tfrac{1}{4} q^{2\omega}_{kl,ij} E_k(r) E_l(r) \cos 2\omega t, \tag{152}$$

gdzie pojawił się nowy tensor czwartej rangi $q^{2\omega}_{ij,kl}$ określający kwadrupolową polaryzowalność drugiego rzędu.

Dla molekuł bez środka symetrii składowe tensora $b^{2\omega}_{ijk}$ są różne od zera i wtedy pierwszy człon (151) daje dipolowe elektryczne rozpraszanie światła z podwojoną częstością, dyskutowane szczegółowo w punkcie 2. Dla molekuł posiadających środek symetrii w stanie podstawowym wszystkie składowe tensora dipolowej polaryzowalności $b^{2\omega}_{ijk}$ znikają, wobec czego w elektrycznym dipolowym przybliżeniu rozproszenie dwuharmoniczne niespójne jest wzbronione. Jednakże dla molekuł posiadających środek symetrii tensor polaryzowalności kwadrupolowej $q^{2\omega}_{ij,kl}$ posiada różne od zera składowe, wobec czego w tym przy-

padku będzie dozwolone rozproszenie dwuharmoniczne elektryczne kwadrupolowe, opisane drugim członem (151) oraz momentem kwadrupolowym (152).

Na podstawie definicji (9) tensor natężenia dipolowego rozproszenia z częstością podwojoną 2ω przez N molekuł izolowanych jest równy:

$$ {}_dI_{ij}^{2\omega}=\frac{N}{c^4}\langle \ddot{d}_i^{2\omega}\ddot{d}_j^{2\omega}\rangle_{\Omega,t}. \tag{153}$$

Podstawiając tutaj człon kwadrupolowy (151) oraz biorąc pod uwagę, że gradient pola elektrycznego wynosi:

$$E_{kl}(r)=\nabla_l E_k(r)=i\left(\frac{\omega}{c}\right)s_l^0 E_k(r), \tag{154}$$

otrzymujemy na natężenie dipolowego rozproszenia w przybliżeniu kwadrupolowym:

$$ {}_dI_{ij}^{2\omega}=\frac{N}{72}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^6\langle q_{ik,mo}^{2\omega}q_{jl,np}^{2\omega}s_o^0 s_p^0\rangle_\Omega I_{kl}I_{mn}, \tag{155}$$

gdzie s^0 jest wektorem jednostkowym w kierunku propagacji fali padającej.

Oprócz rozpraszania elektrycznego dipolowego (153), należy uwzględnić rozproszenie elektryczne kwadrupolowe, dla którego tensor natężenia określamy następująco:

$$ {}_QI_{ij}^{2\omega}=\frac{N}{9c^6}\langle \ddot{Q}_{ik}^{2\omega}\ddot{Q}_{jl}^{2\omega}s_k s_l\rangle_{\Omega,t}, \tag{156}$$

gdzie s oznacza wektor jednostkowy w kierunku propagacji fali rozproszonej.

Podstawiając tutaj (152) otrzymujemy:

$$ {}_QI_{ij}^{2\omega}=\frac{N}{72}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^6\langle q_{ik,mo}^{2\omega}q_{jl,np}^{2\omega}s_k s_l\rangle I_{mn}I_{op}. \tag{157}$$

Ponieważ zgodnie z (154)

$$\delta_{kl}E_{kl}(r)=E_{kk}(r)=i\left(\frac{\omega}{c}\right)s_0\cdot E(r)=0, \tag{154a}$$

przeto tensor kwadrupolowej polaryzowalności ma takie własności, że $\delta_{kl}\,q_{ij,kl}=q_{ij,kk}=0$. Niezerowe i niezależne składowe tensora $q_{ij,kl}$ dla wszystkich grup punktowych zestawione są w tablicy X.5. Rozpatrzymy tutaj najprostszy przykład grup o najwyższej symetrii (Y, Y_h, K, K_h), dla których mamy:

$$q_{ij,kl}^{2\omega}=\tfrac{1}{4}q_{2\omega}(3\delta_{ik}\delta_{jl}+3\delta_{il}\delta_{jk}-2\delta_{ij}\delta_{kl}), \tag{158}$$

wobec czego tensory natężenia (155) i (157) przyjmują postać słuszną dla atomów w stanie podstawowym (Kielich 1967):

$$ {}_dI_{ij}^{2\omega}=\frac{N}{128}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^6 q_{2\omega}^2 s_i^0 s_j^0 I_{kl}I_{kl}, \tag{155a}$$

$$ {}_QI_{ij}^{2\omega}=\frac{N}{576}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^6 q_{2\omega}^2\{9(I_{ik}I_{jl}+I_{ij}I_{kl})s_k s_l- $$

$$-6(I_{il}I_{kl}s_j s_k+I_{jk}I_{lk}s_i s_l)+2s_i s_j I_{kl}I_{kl}\}. \tag{157a}$$

Tablica X.5

Niezerowe i niezależne składowe tensora kwadrupolowej polaryzowalności drugiego rzędu $q_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ dla wszystkich grup punktowych (Kielich, Kozierowski, Ożgo, Zawodny 1974)

Grupa punktowa	Liczba składowych niezerowych	Liczba składowych niezależnych	Składowe tensora $q_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ oznaczone przez wskaźniki $\alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, 2, 3$
1	2	3	4
C_1, $C_i(S_2)$	81	30	$A = 1111 = -(1122+1133)$, $2222 = -(2211+2233)$, $3333 = -(3311+3322)$, $1221 = 1212 = 2121 = 2112$, $1331 = 1313 = 3131 = 3113$, $2332 = 2323 = 3232 = 3223$; $B = 1233 = 2133 = -(1222+211)$, $1222 = 2122$, $2111 = 1211$, $2221 = 2212$, $1112 = 1121$, $3321 = 1312$, $1332 = 1323 = 3132 = 3123$, $2331 = 2313 = 3231 = 3213$; $C = 1322 = 3122 = -(1333+3111)$, $2311 = 3211 = -(2333+3222)$, $1333 = 3133$, $3111 = 1311$, $2333 = 3233$, $3222 = 2322$, $1123 = 1132$ $3331 = 3313$, $1113 = 1131$, $3332 = 3323$, $2223 = 2232$, $2213 = 2231$ $1223 = 1232 = 2123 = 2132$, $3221 = 3212 = 2321 = 2312$, $2113 = 2131 = 1213 = 1231$, $3112 = 3121 = 1321 = 1323$
C_2, C_s, C_{2h}	41	16	Zespół składowych A i B
C_{2v}, D_2, D_{2h}	21	9	Zespół składowych A
C_4, S_4, C_{4h}	37	8	$D = 1111 = 2222 = -(1122+1133)$, $3333 = -(3311+3322)$, $1122 = 2211$, $1133 = 2233$, $3311 = 3322$, $1221 = 1212 = 2121 = 2112$, $1331 = 1313 = 3131 = 3223 = 2323 = 2332 = 3232 = 3223$; $E = 1112 = 1121 = -2221 = -2212$, $1222 = 2122 = -2111 = -1211$, $1332 = 1323 = 3132 = 3123 = -2331 = -2313 = -3231 = -3213$;
C_{4v}, D_4 D_{2d}, D_{4h}	21	5	Zespół składowych D

C_3, S_6	69	10	$F=1111=2222=-(1122+1133)$, $3333=-(3311+3322)$, $1133=2233=$ $=-2(1122+1221)$; $1122=2233$, $3311=3322$, $1221=1212=2121=2112$, $1331=1313=3131=3113=2332=2323=3232=3223$; $G=1112=1121=-2221=-2212=1222=2122=-2111=-1211$, $1332=1323=3132=3123=-2331=-2313=-3231=-3213$; $H=1322=3122=3221=2321=2312=-3111=-1311=3212$, $2213=2231=1223=1232=2123=2132=-1113=-1131$; $J=2311=3211=3112=3121=1312=1321=-3222=-2322$, $1123=1132=2113=2131=1213=1231=-2223=-2232$
C_{3v}, D_3, D_{3d}	37	6	Zespół składowych F i J
C_6, C_{3h}, C_{6h} C_∞, $C_{\infty h}$	37	6	Zespół składowych F i G
C_6, C_{6v} D_{3h}, D_{6h} $D_{\infty v}$, $D_{\infty h}$	21	4	Zespół składowych F
T, T_h	21	3	$1111=2222=3333=-(1122+1133)$, $1122=2233=3311$, $1133=3322=2211$, $1221=1212=2121=2112=1331=1313=3131=3113=2332=2323=3232=$ $=3223$
T_d, O, O_h	21	2	$1111=2222=3333=-(1122+1133)$, $1122=2233=3311=1133=3322=2211$, $1221=1212=2121=2112=1331=1313=3131=3113=2332=2323=3232=$ $=3223$
Y, Y_h K, K_h	21	1	$1111=2222=3333=-(1122+1133)$, $1221=1212=2121=2112=1331=1313=3131=3113=2332=2323=3232=$ $=3223=(-3/2)\,1122=(-3/2)\,2211=(-3/2)\,1133=(-3/2)\,3311=$ $=(-3/2)\,2233=(-3/2)\,3322$

Oszacujemy teraz stosunek natężenia dwuharmonicznego kwadrupolowego $I_Q^{2\omega}$ do natężenia liniowego dipolowego I_d^{ω}, na który otrzymujemy dla gazów atomowych w przybliżeniu:

$$\frac{I_Q^{2\omega}}{I_d^{\omega}} \approx \frac{1}{4}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^2\left(\frac{q_{2\omega}}{a_{\omega}}\right)^2 I. \tag{159}$$

Dla ksenonu mamy $a_{\omega}=4{,}11\cdot 10^{-24}$ cm^3 oraz $q=-1{,}08\cdot 10^{-38}$ jES (Buckingham 1971), wobec czego otrzymujemy:

$$\left(\frac{I_Q^{2\omega}}{I_d^{\omega}}\right)_{\text{ksenon}} \approx 10^{-27}\lambda^{-2} I. \tag{159a}$$

Dla światła lasera rubinowego ($\lambda=6943$ Å) stosunek natężeń (159a) jest rzędu $10^{-19}I$, a więc zbyt mały, aby go ujawnić eksperymentalnie. Nadzieję na ujawnienie tego efektu w gazach atomowych należy wiązać tylko z silnymi laserami ultrafioletowymi lub przyszłymi laserami w zakresie widma promieni X.

Oszacujemy jeszcze stosunek dwuharmonicznego rozpraszania kwadrupolowego $I_Q^{2\omega}$ do rozproszenia typu dipolowego $I_d^{2\omega}$, który w szczególnym przypadku molekuł o symetrii tetraedrycznej wynosi w przybliżeniu:

$$\frac{I_Q^{2\omega}}{I_d^{2\omega}} \approx \frac{35}{192}\left(\frac{2\omega}{c}\right)^2\left(\frac{q_{2\omega}}{b_{123}^{2\omega}}\right)^2. \tag{160}$$

Dla metanu mamy $b_{123}^{2\omega}=3\cdot 10^{-32}$ jES (Maker 1966) oraz $q=-1{,}2\cdot 10^{-38}$ jES (Buckingham 1968), wobec czego wzór (160) daje:

$$\left(\frac{I_Q^{2\omega}}{I_d^{2\omega}}\right)_{\text{metan}} \approx 10^{-11}\lambda^{-2}. \tag{160a}$$

Dla światła widzialnego stosunek ten jest rzędu procentów i wartość jego wzrasta dla światła ultrafioletowego lub krótszego.

8. ZNACZENIE NIELINIOWEJ SPEKTROSKOPII OPTYCZNEJ

Fizyka współczesna dysponuje różnorodnymi metodami spektroskopowymi obejmującymi obszar widmowy od promieni X, ultrafioletu poprzez promieniowanie widzialne, podczerwień, mikrofale aż do krótkich fal radiowych. Metody spektroskopowe stały się potężnym narzędziem badań właściwości atomów, molekuł, biomakromolekuł itd., a także struktury materii wszystkich stanów skupienia: gazowego, ciekłego i stałego, a także plazmy. Spektroskopia atomowa i molekularna wyszła poza obręb fizyki i znalazła szerokie zastosowanie w chemii, biologii, medycynie, technice oraz wielu innych kierunkach międzydyscyplinarnych.

Technika laserowa umożliwiła powstanie nowej, nieliniowej spektroskopii atomowej i molekularnej, obejmującej procesy rozpraszania Rayleigha, Ramana i Brillouina, a także generacji harmonicznych.

Jeśli atom lub molekuła znajdą się w polu elektrycznym $E(\omega_1)$ fali świetlnej o niezbyt dużym natężeniu, to indukowany moment dipolowy przejścia $m \to n$ przy częstości ω_2 jest

$$d_i^{mn}(\omega_2) = a_{ij}^{mn}(-\omega_2, \omega_1) E_j(\omega_1), \tag{161}$$

gdzie a_{ij}^{mn} jest tensorem liniowej polaryzowalności molekularnej, którego zależność od częstości drgań określona jest dla przypadku klasycznego ($m=n$) teorią elektronową Lorentza (1909), zaś w kwantowym ujęciu teorią Kramersa-Heisenberga (1925). Równanie (161) opisuje liniową spektroskopię Rayleigha dla $m=n$ lub ramanowską, jeśli $m \neq n$.

Jeśli układy molekularne znajdują się w dostatecznie silnym polu elektrycznym, to prócz liniowego momentu dipolowego (161) indukowane są momenty wyższych rzędów, które w teorii klasycznej Lorentza wynikają z anharmoniczności drgań elektronów, zaś w kwantowej teorii z wyższych rzędów kwantowo-mechanicznego rachunku zaburzeń. W szczególności jeśli molekuła oddziałuje równocześnie z dwoma fotonami o częstościach ω_1 i ω_2, to dipolowy moment przejścia indukowany przy nowej częstości $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ zapisujemy formalnie:

$$d_i^{mn}(\omega_3) = \beta(\omega_3) b_{ijk}^{mn}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2), \tag{162}$$

gdzie trzeciej rangi tensor $b_{ijk}^{mn}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2)$ opisuje nieliniową polaryzowalność molekularną drugiego rzędu (lub pierwszą hiperpolaryzowalność). Własności permutacyjne tego tensora przedyskutował Cyvin i współpracownicy (1965).

Przy oddziaływaniu atomu lub molekuły z trzema fotonami o częstościach drgań, $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ dipolowy moment przejścia indukowany przy nowej częstości $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$:

$$d_i^{mn}(\omega_4) = \gamma(\omega_4) c_{ijkl}^{mn}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3), \tag{163}$$

gdzie czwartej rangi tensor $c_{ijkl}^{mn}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ określa nieliniową polaryzowalność molekularną trzeciego rzędu (lub drugą hiperpolaryzowalność). Własności permutacyjne tego tensora badali Christie i Lockwood (1971) oraz Ożgo i Zawodny (1971).

Przy odpowiednio dobranych warunkach eksperymentalnych możemy określić wartości składowych tensorów nieliniowych polaryzowalności b_{ijk} i c_{ijkl}. Do nowych metod eksperymentalnych należą tu badania rozpraszania nieliniowego sprężystego i hiperramanowskiego, dwójłomności optycznej oraz generowania harmonicznych w gazach i cieczach (Mayer 1968, 1971; Ward 1969, 1971, Shimoda 1970, Harris 1971, Toop 1971, Auston 1971) oraz w układach biologicznych (Fine 1971). Dla atomów oraz molekuł wykonano obliczenia tensorów b_{ijk} i c_{ijkl} różnymi metodami kwantowo-mechanicznymi (Sitz 1968, Liebman 1971, Hush 1972, Rustagi 1974). Szczególną uwagę zwrócono na obliczenie nieliniowych polaryzowalności atomów gazów szlachetnych (Klingbeil 1971, 1973; Tripathi 1971, 1972; Devin 1970, 1972, Manakov i Rapoport 1975).

Zapoczątkowana obserwacjami Terhune i Makera (1965) nieliniowa spektroskopia rozpraszania Rayleigha i Ramana została rozszerzona na przypadek uwzględnienia struktury rotacyjnej widma (Maker 1966, 1970; Bancewicz, Kielich i Ożgo 1973, 1975; Alexiewicz 1975, Ożgo 1975) oraz translacyjnych i rotacyjnych ruchów molekularnych w cieczach (Alexiewicz, Bancewicz, Kielich i Ożgo 1974, Bancewicz i Kielich 1975). Opracowano również spektralną teorię wielofotonowego rozpraszania z dokładnością do drugiego

rzędu funkcji korelacji tensora natężenia światła rozproszonego (Kielich, Kozierowski i Tanaś 1975). Prócz tej nieliniowej spektroskopii gazów i cieczy rozwija się również nieliniowa spektroskopia ciała stałego (Bloembergen 1971, Wynne 1972, Burns 1971, Yu i Alfano 1975, Bancewicz, Kielich i Ożgo 1975, Zaworotnew i Owander 1975). Informacje otrzymane za pomocą metod nieliniowej spektroskopii uzupełniają dane uzyskiwane metodami pompowania optycznego (Skaliński 1967, Skrotskij 1967, Nowikow 1970, Happer 1972).

Szczególnie ważny jest fakt, że reguły wyboru dla rozpraszania hiperramanowskiego różnią się od reguł wyboru dla absorpcji w podczerwieni i zwykłego rozproszenia ramanowskiego. W ten sposób możemy obserwować wiele nowych linii, które są wzbronione zarówno w podczerwieni, jak i dla rozproszenia ramanowskiego.

Pełne opisanie procesów rozproszeniowych wymaga równoczesnego uwzględnienia statystyki materii oraz statystyki promieniowania elektromagnetycznego (Atkins i Wilson 1972, Kujawski 1973). Różnorodne procesy statystyczno-fluktuacyjne mają duży wpływ na przebieg zjawisk nieliniowych, a niekiedy są jedynym ich źródłem, jak to ma miejsce w przypadku kooperatywnego rozproszenia trójfotonowego. Szczególnego znaczenia nabierają zapoczątkowane przez Smoluchowskiego (1908) badania rozpraszania światła na niejednorodnościach w pobliżu punktu krytycznego materii, rozszerzone na przypadek krytycznego rozproszenia dwuharmonicznego (Lajzerowicz 1965, Freund 1968). Takie badania dają informacje o przejściach fazowych w ciałach stałych (Luban 1970, Freund i Kopf 1970, Nissila 1972) oraz o strukturze domenowej ferroelektryków (Dolino 1970, 1972). A więc nieliniowa spektroskopia stała się skuteczną metodą badania struktury molekuł i statystycznych własności materii z krytycznymi stanami włącznie.

LITERATURA DO ROZDZIAŁU X

Achmanow, S. A., Klyszko, D. N., Ż.E.T.F. Pisma, 1965, **2**, 171.

Achmanow, S. A., Czirkin, A. S., *Statistical Effects in Nonlinear Optics*, Izd. Mosk. Univ., Moskwa 1971.

Ajai, Prakash, H., Z. Phys, 1974, **271**, 211.

Akhiezer, A. I., Berestetzkii, V. B. *Quantum Electrodynamics*, Interscience, New York 1965.

Alexiewicz, W., Bancewicz, T., Kielich, S., Ożgo, Z., J. Raman Spectroscopy, 1974, **2**, 529.

Alexiewicz, W., Acta Phys. Polon., 1975, **A47**, 657.

Alexiewicz, W., Ożgo, Z., Kielich, S., Acta Phys. Polon., 1975, **A48**, 243.

Alfano, R. R., Łempicki, A., Shapiro, S. L., IEEE J. Quantum Electronics, 1971, **QE-7**, 416.

Armstrong, J. A., Bloembergen, N., Ducuing, J., Pershan, P. S., Phys. Rev., 1962, **127**, 1918.

Ashkin, A., Dziedzic, J. M., Phys. Rev. Lett., 1973, **30**, 139.

Atkins, P. W., Wilson, A. D., Mol. Phys., 1972, **24**, 33.

Auston, D. H., Optics Comm., 1971, **3**, 272.

Bali, L. M., Dutt, J., Nuovo Cimento, 1965, **36**, 805.

Bancewicz, T., Ożgo, Z., Kielich, S., J. Raman Spectroscopy, 1973, **1**, 177; Phys. Lett., 1973, **A44**, 407.

Bancewicz, T., Kielich, S., Mol. Phys., 1976, **31**, 615.

Bancewicz, T., Kielich, S., Ożgo, Z. Third International Conference on Light Scattering in Solids, Sao Paule, Brasil, July 28-August **1**, 1975.

Bancewicz, T., Ożgo, Z., Kielich, S., Acta Phys. Polon., 1975, **A47**, 171.

Barker, A. S., Loudon, R., Rev. Mod. Phys., 1972, **44**, 18.
Bersohn, R., J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, 3505.
Bersohn, R., Pao, Y. H., Frisch, H. L., J. Chem. Phys., 1966, **45**, 3184; Int. J. Quantum Chem., 1967, **S1**, 829.
Białynicki-Birula, I., Białynicka-Birula, Z., *Elektrodynamika kwantowa*, PWN, Warszawa 1974.
Białynicki-Birula, I., Białynicka-Birula, Z., Phys. Rev., 1970, **D2**, 2341; 1976, **A14**, 1101.
Blaton, J., Z. Phys., 1931, **69**, 835.
Bloembergen, N., Burns, W. K., Tang, C. L., Int. J. Quantum Chem., 1971, **5**, 555.
Bogaard, M. P., Orr, B. J. *M.T.P. Review of Molecular Structure and Properties*, Series II, Butterworth, London 1975, s. 150.
Boncz-Brujewicz, A. M., Chodowoj, W. A., Usp. Fiz. Nauk, 1965, **85**, 3.
Born, M., *Optik*, Springer, Berlin 1933.
Boyle, L. L., J. Quantum Chem., 1969, **3**, 231.
Brandmüller, J., Schrätter, H. W., Fortschritte Chem. Forschung, 1973, **36**, 85.
Brewer, R. G., Science, 1972, **178**, 247.
Brown, L. S., Kibble, T.W.B., Phys. Rev., 1964, **A133**, 705.
Buckingham, A. D., Orr, B. J., Quart. Rev., 1967, **21**, 195.
Buckingham, A. D., Disch, R. L., Dunmur, D. A., J. Am. Chem., Soc., 1968, **90**, 3104.
Buckingham, A. D., Jamieson, M. J., Mol. Phys., 1971, **22**, 117.
Bunkin, F. B., Kazakow, A. E., Fedorow, M. V., Usp. Fiz. Nauk, 1972, **107**, 559.
Burns, W. K., Bloembergen, N., Phys. Rev., 1971, **B4**, 3437.
Chang, C. S., Phys. Rev., 1974, **A9**, 1769.
Chang, C. S., Stehle, P., Phys. Rev., 1971, **A4**, 641.
Chiu, Y. N., J. Chem. Phys., 1968, **48**, 5702; 1970, **52**, 3641, 4950.
Christie, J. H., Lockwood, D. J., J. Chem. Phys., 1971, **54**, 1141.
Clausen, H., Acta Phys. Austriaca, 1966, **22**, 311.
Cyvin, S. J., Rauch, J. E., Decius, J. C., J. Chem. Phys., 1965, **43**, 4083.
Delone, N. B., Usp. Fiz. Nauk, 1975, **115**, 361.
Devin, E., Locqueneux, R., Comp. Rend., 1970, **B270**, 981.
Dewar, R. L., Phys. Rev., 1974, **A10**, 2107.
Dirac, P.A.M., Proc. Roy. Soc., 1927, **A114**, 242, 710.
Dirac, P.A.M., *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford 1948.
Dolino, G., Phys. Rev., 1972, **B6**, 4025.
Dolino, G., Lajzerowicz, J., Vallade, Phys. Rev., 1970, **B2**, 2194.
Ducuing, J., Bloembergen, N., Phys. Rev., 1964, **A133**, 1493.
Ehlotzky, F., Acta Phys. Austriaca, 1969, **31**, 18; 1970, **31**, 18, 31; 1972, **36**, 243.
Einstein, A., Phys. Z., 1917, **18**, 21.
Ernst, K., Postępy Fiz., 1975, **26**, 303.
Fabielinskij, I. L. *Molekularnoje rassiejanie swieta*, Izd. Nauka, Moskwa 1965.
Fanconi, B., Tomlinson, B., Nafie, L. A., Small, W., Peticolas, W. L., J. Chem. Phys., 1969, **51**, 3993.
Fanconi, B., Peticolas, W. L., J. Chem. Phys., 1969, **50**, 2244.
Fine, S., Hansen, W. P., Appl. Optics, 1971, **10**, 2350.
Finn, R. S., Ward, J. F., Phys. Rev. Lett., 1971, **26**, 285.
French, M. J., Long, D. A., J. Raman Spectroscopy, 1975, **3**, 391.
Freund, I., Phys. Rev. Lett., 1967, **19**, 1288; 1968, **21**, 1404; Chem. Phys. Lett., 1968, **1**, 551; Optics Comm., 1972, **6**, 421.
Freund, I., Levine, H. B., Phys. Rev. Lett., 1968, **23**, 854; 1970, **25**, 1241.
Freund, I., Kopf, L., Phys. Rev. Lett., 1970, **24**, 1017.
Fried, Z., Baker, A., Korff, D., Phys. Rev., 1966, **151**, 1040.
Gardner, J. W., Nuclear Energy, 1965, **8**, 241, 254.
Gelbart, W. M., Chem. Phys. Lett., 1973, **23**, 53.
Gilson, T. R., Hendra, P. J., *Laser Raman Spectroscopy*, Wiley, London 1970.
Goeppert-Mayer, M., Ann. Phys., 1931, **9**, 273.

Goyal, R., Prakash, H., Nuovo Cimento, 1969, **63**, 185; Physica, 1971, **53**, 109.
Gupta, N. D. S., Phys. Lett., 1966, **21**, 14.
Gush, R., Gush, H. P., Phys. Rev., 1972, **A6**, 129.
Güttinger, P., Helv. Phys. Acta, 1932, **5**, 237.
Happer, W., Rev. Mod. Phys., 1972, **44**, 169.
Harris, S. E., Miles, R. B., Appl. Phys. Lett., 1971, **19**, 385.
Hauchecorne, G., Kerhervé, F., Mayer, G., J. Physique, 1971, **32**, 47.
Heitler, W. *Kwantowa teoria promieniowania*, PWN, Warszawa 1959.
Hennenberger, W. C., Phys. Rev., 1965, **A140**, 1864.
Hush, N. S., Williams, M. L., Theoret. Chim. Acta, 1972, **25**, 346.
Ilinsky, Yu. A., Khokhlov, R. V., Z. E. T. F., 1973, **64**, 1216.
Ilinsky, Yu. A., Taranukhin, V. D., Quantum Electronics, 1974, **1**, 1799; 1975, **2**, 1742
Inoue, K., Ferroelectrics, 1974, **7**, 107.
Iveleva, L. D., Karagodova, T. Ja., Optika i Spektroskopia, 1967, **32**, 991.
Jha, S. S., Woo, J.W.F., Nuovo Cimento, 1971, **B2**, 167; 1972, **10B**, 229; Phys. Rev., 1972, **B5**, 4210
Kaliski, S., *Lasery i synteza jądrowa*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1975.
Karplus, R., Neuman, M., Phys. Rev., 1950, **80**, 380; 1951, **83**, 776.
Kęcki, Z. *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 1972.
Kielich, S., Bull. Soc. Amis. Sci. Lett., Poznań, 1960/61, **B16**, 69; 1962/1963, **B17**, 43; Bull. Acad. Polon Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys., 1964, **12**, 53.
Kielich, S., Acta Phys. Polon., 1961, **20**, 433; 1963, **23**, 321; 1964, **24**, 135; **25**, 85; 1966, **30**, 393; 1967, **32**, 297; 1968, **33**, 89, 141.
Kielich, S., Chem. Phys. Lett., 1967, **1**, 441; J. Physique, 1967, **28**, 519.
Kielich, S., Physica, 1964, **30**, 1717; Proc. Phys. Soc., 1965, **86**, 709; IEEE J. Quantum Electronics, 1968, **QE-4**, 744.
Kielich, S., Kozierowski, M., Acta Phys. Polon., 1970, **A38**, 271; Optics Comm., 1972, **4**, 395; Acta Phys Polon., 1974, **A45**, 231.
Kielich, S., Lalanne, J. R., Martin, F. B., Phys. Rev. Lett., 1971, **26**, 1295; Acta Phys. Polon., 1972, **A41**, 479; J. Raman Spectroscopy, 1973, **1**, 119.
Kielich, S., Kozierowski, M., Ożgo, Z., Zawodny, R., Acta Phys. Polon., 1974, **A45**, 9.
Kielich, S., Ożgo, Z., Optics Comm., 1973, **8**, 417.
Kielich, S., Kozierowski, M., Tanaś, R., Optics Comm., 1975, **15**, 131.
Kielich, S., Kozierowski, M., Lalanne, J. R., J. Physique, 1975, **36**, 1015.
Kirkwood, J. G., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 911.
Klauder, J. R., Sudarshan, E. C. G. *Fundamentals of Quantum Optics*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1968.
Klimontowicz, J. L., Usp. Fiz. Nauk, 1970, **101**, 577.
Klingbeil, R., Kaveeshwar, V. G., Hurst, R. P., Phys. Rev., 1971, **4**, 1760.
Klingbeil, R., Phys. Rev., 1973, **A7**, 48, 376.
Köningstein, J. A. *Introduction to the Theory of Raman Effect*, Reidel, Dordrecht 1972.
Kovarsky, V. A. *Mnogokwantowyje perechody*, Izd. Sztinca, Kisziniew 1974.
Kozierowski, M., Bull. Soc. Amis. Sci. Lett., Poznań, Série B, 1970, **22**, 5, Acta Phys. Polon., 1974, **A46**, 115.
Kremer, H. F., Phys. Rev., 1965, **B139**, 254.
Kramers, H. A., Heisenberg, W., Z. Phys., 1925, **31**, 681.
Krishnaji, Prakash, V., Rev. Mod. Phys., 1966, **38**, 690.
Kujawski, A. *Radiospektroskopia i elektronika kwantowa*, PWN, Warszawa 1973, s. 125.
Lajzerowicz, J., Solid State Comm., 1965, **3**, 369.
Lalanne, J. R., Piaud, J. J., Rev. Phys. Appl., 1971, **6**, 143.
Lalanne, J. R., Martin, F. B., Kielich, S., Chem. Phys. Lett., 1975, **30**, 73.
Lallemand, P. *The Raman Effect* (Ed. A. Anderson), Vol. 1, Dekker, New York 1971, s. 287.
Lambropoulos, P., Phys. Rev., 1974, **A9**, 1992.
Leuliette-Devin, E., Locqueneux, R., Chem. Phys. Lett., 1973, **19**, 497; Nuowo Cimento, 1975, **29**, 18

Li, Y. Y., Acta Phys. Sinica, 1964, **20**, 164.
Liebman, S. P., Moskowitz, J. W., J. Chem. Phys., 1971, **54**, 3622.
Long, D. A. *Essays in Structural Chemistry*, Macmillan, London 1971.
Long, D. A., Chem. Britain, 1971, **7**, 108.
Long, D. A., Stanton, L., Proc. Roy. Soc., 1970, **A318**, 441; Mol. Phys., 1972, **24**, 57.
Lorentz, H. A. *The Theory of Electrons*, Teubner, Leipzig 1909.
Luban, M., Wiser, N., Greenfield, A. J., J. Phys. Chem. Solid St. Phys., 1970, **3**, 1.
Łukaszewski, M., Postępy Fiz., 1967, **18**, 287.
Maier, M., Kaiser, W., Giordmaine, J. A., Phys. Rev., 1969, **177**, 580.
Maker, P. D. *Physics of Quantum Electronics*, McGraw–Hill, New York 1966.
Maker, P. D., Phys. Rev., 1970, **A1**, 923.
Maker, P. D., Terhune, R. W., Phys. Rev., 1965, **A137**, 801.
Manakov, N. L., Ovsyannikov, V. D., Rapoport, L. P., Quantum Electronics, 1975, **2**, 43.
Mandel, L., Wolf, E., Rev. Mod. Phys., 1965, **37**, 231.
Mayer, G., Comp. Rend., 1968, **B267**, 54.
McKenna, J., Platzman, P. M., Phys. Rev., 1963, **129**, 2354.
Mizushima, M., Phys. Rev., 1963, **132**, 951.
Morgan, C. G., Rep. Prog. Phys., 1975, **38**, 621.
Neugebauer, T., Z. Phys., 1959, **155**, 380; Acta Phys. Hung., 1963, **16**, **217**, 227; 1959, **10**, 221; 1962, **14**, 77.
Nissilä, P., Pöyhönen, J., Phys. Lett., 1970, **A33**, 345; 1972, **A39**, 197.
Novikov, L. N., Pokazancev, V. G., Skrotskij, G. V., Usp. Fiz. Nauk, 1970, **101**, 273.
Orr, B. J., Ward, J. F., Mol. Phys., 1971, **20**, 513.
Ożgo, Z., Acta Phys. Polon., 1968, **34**, 1087; 1975, **A48**, 253.
Ożgo, Z., Zawodny, R., Bull. Soc. Amis. Sci. Lett., Poznań, 1970/71, **22**, 5.
Ożgo, Z., Kielich, S., Physica, 1974, **72**, 191.
Parzyński, R., Praca doktorska, Poznań 1974.
Peticolas, W. L., Ann. Rev. Phys. Chem., 1967, **18**, 233; 1972, **23**, 93.
Peterson, S. H., Ph. D. Thesis, University of Michigan 1971.
Piekara, A. *Nowe oblicze optyki*, PWN, Warszawa 1976.
Placzek, G. *Handbuch der Radiologie*, Vol. 6, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934.
Pokazancev, V. G., Skrotskij, G. V., Usp. Fiz. Nauk, 1972, **107**, 623.
Prakash, H., Phys. Lett., 1967, A24, 492.
Rajzer, W. I., Usp. Fiz. Nauk, 1965, **87**, 23; 1972, **103**, 429.
Rastogi, N. C., Vachaspati, Indian J. Pure Appl. Phys., 1964, **2**, 373.
Ready, J. F. *Effect of High-Power Laser Radiation*, Academic Press, New York 1971.
Rosen, G., Whitmore, F. C., Phys. Rev., 1965, **B137**, 1357; Phys. Lett., 1965, **14**, 201.
Rosenberg, A., Birnbaum, G., J. Chem. Phys., 1970, **52**, 683.
Rosenfeld, L. *Theory of Electrons*, North-Holland, Amsterdam 1951.
Rustagi, K. G., Ducuing, J., Optics Comm., 1974, **10**, 258.
Salat, A., Z. Naturforschg., 1965, **A20**, 659; 1967, **A22**, 662.
Samson, R., Pasmanter, R. A., Chem. Phys. Lett., 1974, **25**, 405.
Samson, R., Pasmanter, R. A., Ben-Reuven, A., Phys. Rev. 1976, **A14**, 1224, 1238.
Savage, C. M., Maker, P. D., J. Appl. Optics, 1971, **10**, 965.
Shen, Y. R., Phys. Rev., 1967, **155**, 921.
Shimoda, K., Z. Phys., 1970, **234**, 293.
Shimoda, K., Shimizu, T., Prog. Quantum Electronics, 1972, **2**, 45.
Shorygin, P. P., Usp. Fiz. Nauk, 1973, **109**, 293.
Sitz, P., Yaris, R., J. Chem. Phys., 1968, **49**, 3546.
Skaliński, T., Postępy Fiz., 1967, **18**, 131.
Skaliński, T. *Radiospektroskopia i elektronika kwantowa*, PWN, Warszawa 1973, s. 91.
Skrotskij, G. V., Izjumowa, T. G., Usp. Fiz. Nauk, 1961, **73**, 423.
Stanton, L., Mol. Phys., 1972, **23**, 601; J. Raman Spectroscopy, 1973, **1**, 53.

Stogryn, D. E., Stogryn, A. P., Mol. Phys., 1966, **11**, 371.
Striżewski, W. L., Klimienko, W. M., Ż.E.T.F., 1967, **53**, 244.
Striżewski, W. L., Obuchowski, W. W., Ż.E.T.F., 1970, **58**, 929.
Suszczinski, M. M. *Spektry kombinacjonnogo rassiejanija molekuł i kristałłow*, Izd. Nauka, Moskwa 1969.
Takuma, H., Jennings, D. A., Proc. IEEE, 1965, **53**, 146.
Tanaś, R., Kielich, S., Optics Comm., 1975, **33**, 79.
Tanaś, R., Praca doktorska, Poznań 1975.
Topp, M. R., Jones, R. P., Rentzepis, P. M., Optics Comm., 1971, **3**, 264.
Terhune, R. W., Maker, P. D., Savage, C. M., Phys. Rev. Lett., 1965, **14**, 681.
Tripathi, B. P., Laroraya, R. K., Srivastava, S. L., Phys. Rev., 1971, **A4**, 2076; 1972, **A5**, 1565.
Ueda, Y., Shimoda, K., J. Phys. Soc. Japan, 1970, **28**, 196.
Vachaspati, Phys. Rev., 1962, **128**, 644; 1963, **130**, 2598.
Verdieck, J. F., Peterson, S. H., Savage, C. M., Maker, P. D., Chem. Phys. Lett., 1970, **7**, 219.
Vogt, H., Appl. Phys., 1974, **5**, 85; Vogt, H., Neumann, G., Optics Comm. 1976, **19**, 108.
Ward, J. F., New, G. H. C., Phys. Rev., 1969, **185**, 57.
Weinmann, D., Vogt, H., Phys. Stat. Solidi, 1974, **A23**, 463.
Wolkensztejn, M. W. *Molekularnaja optika*, Gostekhizdat, Moskwa 1951.
Wołejko, L., Kielich, S., Acta. Phys. Polon., 1975, **A47**, 367.
Wynne, J. J., Phys. Rev. Lett., 1972, **29**, 650; Phys. Rev., 1972, **B6**, 534.
Yu, W., Alfano, R. R., Phys. Rev., 1975, **A11**, 188.
Zavorotnev, Yu. D., Ovander, L. N., Phys. Stat. Solidi, 1975, **B68**, 443.
Zwanzig, R., J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, 3489.

ERRATA

Stronica i wiersz lub wzór	Jest	Powinno być
66 wzór (17)	$F_i(\ )$	$F_i(\mathbf{R})$
111 wzór (41)	$\dot{\mathrm{r}}$	$\dot{\mathbf{r}}$
128 wiersze 11, 18 i 25	(104)	(102a)
129 wiersze 3 i 29	(104)	(102a)
142 wzór 25a	$(\omega_s^2-\omega^2-i\gamma_s\,\omega)$	$m_s(\omega_s^2-\omega^2-i\gamma_s\,\omega)$
147 wzór 32a	r	r_3
207 wiersz 10	1974	1976
214 wzór (9a)	$P_i(a, \mathbf{k})$	$P_i(\omega, \mathbf{k})$
249 wzór (59)	H_k	H_m
275 wzór (24)	$V_v=I_v^R(\varphi_e=0°),\ V_v=I_v^R(\varphi_e=90°)$ $H_v=I_v^R(\varphi_e=0°),\ H_v=I_v^R(\varphi_e=90°)$	$V_v=I_{\perp}^R(\varphi_e=0°),\ V_h=I_{\perp}^R(\varphi_e=90°),$ $H_v=I_{\parallel}^R(\varphi_e=0°),\ H_h=I_{\parallel}^R(\varphi_e=90°),$
275 wzór (24b)	$V_v=H_v=$	$V_h=H_v=$
275 wzór (24c)	$H_v(\theta)=$	$H_h(\theta)=$
364 wzór (63a)	c_{333}	c_{3333}
386 Tablica IX.2	$\left(\frac{\partial n}{\partial \tau}\right)_p$	$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p$
423	Voight	Voigt
447 wzór (73)	E_{A1}	$E_{\mathrm{A1}}\,Q_{\mathrm{Am}}$
447 wzór (74)	$>$	$Q_m^2>$
450 wiersz 19	I_{ij}^{zw}	$I_{ij}^{2\omega}$
455 wzór (102)	dr	$d\mathbf{r}$

Stanisław KIELICH — MOLEKULARNA OPTYKA NIELINIOWA