

# Badanie polaryzowalności wyższych rzędów metodą indukowanego oddziaływaniemi rozpraszania światła

Tadeusz Bancewicz

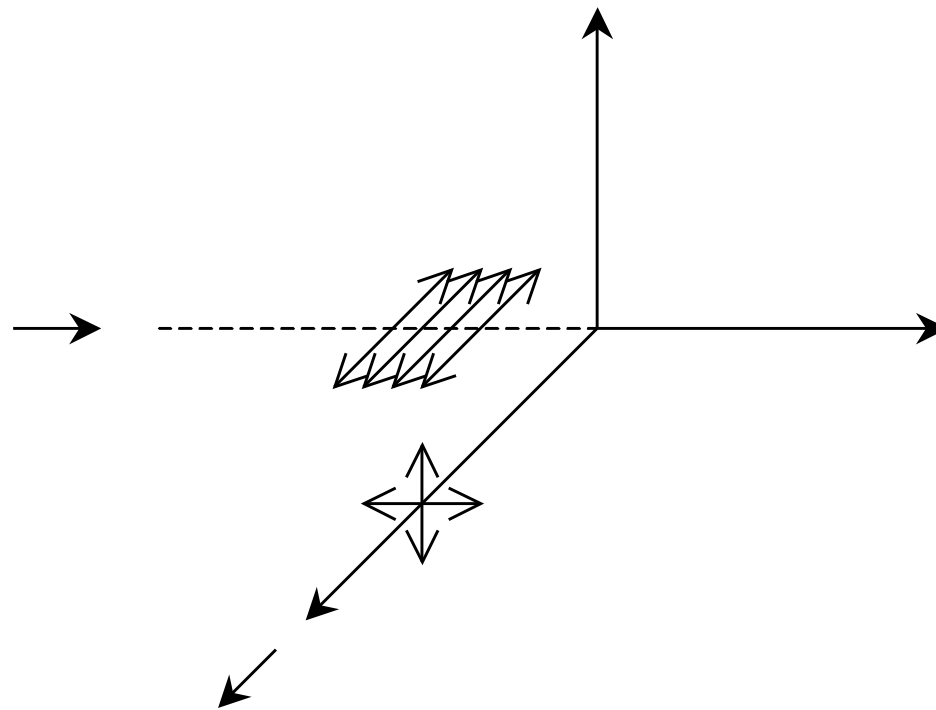
Zakład Optyki Nieliniowej, Wydział Fizyki UAM,  
Uniwersytet imienia Adama Mickiewicza, Poznań

## Plan

- Wiadomości wstępne
- Teoria
- Układ i metody eksperymentalne.
- Rejlejowskie oraz pełnosymetryczne ramanowskie pasma molekuly  $\text{CF}_4$ .  
Widmo anizotropowe oraz izotropowe.
- Rejlejowskie oraz pełnosymetryczne ramanowskie pasma molekuly  $\text{SF}_6$ .  
Widmo anizotropowe oraz izotropowe.
- Rejlejowskie pasmo molekuly  $\text{CH}_4$ . Widmo anizotropowe oraz izotropowe.
- Podsumowanie

## • Literatura

- Mc Tague and G. Birnbaum, *Phys. Rev. A*, **3**, 1376 (1971).
- W. Holzer and Y. Le Duff, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 205 (1974).
- A. D. Buckingham and G. C. Tabisz, *Mol. Phys.*, **36**, 583 (1978)
- D. P. Shelton and G. C. Tabisz, *Mol. Phys.*, **40**, 299 (1980)
- L. Frommhold, *Adv. Chem. Phys.*, **46**, 1 (1981).
- S. Kielich, *Proc. Indian Acad..Sci. (Chem. Sci.)*, **94**, 403 (1985).
- H. Posch, *Mol. Phys.*, **46**, 1213 (1982).
- S. M. El-Sheikh and G. C. Tabisz, *Mol. Phys.*, **68**, 1225 (1989).



Rys. 1: Horyzontalna polaryzacja światła padającego. Obserwacja bez analizatora w torze wiązki rozproszonej

Elektrodynamika klasyczna mówi nam, że średnia wartość natężenia promieniowania emitowanego w kierunku X przez oscylujący moment dipolowy  $\mathbf{M} = M_0 \cos 2\pi\nu t$  wynosi :

$$I_X = \frac{2\pi^3\nu^4}{c^3} (M_{0Y}^2 + M_{0Z}^2) \quad (1)$$

Zgodnie ze złotą regułą Fermiego, mamy następujące kwantowo–mechaniczne wyrażenie określające podwójnie różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \Delta \omega} = \frac{\omega_s^4}{c^4} \sum_{i,f} \rho_i |\langle i | \mathbf{n} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{e} | f \rangle|^2 \delta(\Delta \omega - \omega_{fi}) \quad (2)$$

gdzie  $\rho_i$  macierz gęstości stanu początkowego  $i$ .

- Obserwacja bez analizatora

$$I_H = (I_{\parallel}) = \left(\frac{\varepsilon}{c}\right)^4 \langle (\alpha_{YX}^2 + \alpha_{ZX}^2) \rangle I_0 \quad (3)$$

$$I_V = (I_{\perp}) = \left(\frac{\varepsilon}{c}\right)^4 \langle (\alpha_{YZ}^2 + \alpha_{ZZ}^2) \rangle I_0 \quad (4)$$

- Obserwacja z analizatorem

$$I_{VV} = \left(\frac{\varepsilon}{c}\right)^4 \langle \alpha_{ZZ}^2 \rangle I_0 \quad (5)$$

$$I_{VH} = \left(\frac{\varepsilon}{c}\right)^4 \langle \alpha_{ZX}^2 \rangle I_0 \quad (6)$$

## Nateżenie całkowite światła rozproszonego

$$I_H = (I_{\parallel}) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 N I_0 \frac{2\gamma^2}{15} \quad (7)$$

$$I_V = (I_{\perp}) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 N I_0 \frac{45\alpha^2 + 7\gamma^2}{45} \quad (8)$$

$$I_{iso} = I_{\perp} - \frac{6}{7} I_{\parallel} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 N I_0 \alpha^2 \quad (9)$$

$$\eta_n = \frac{I_H}{I_V} \quad \eta_n = \frac{6}{7} \quad \eta = \frac{3}{4} \quad (10)$$

## Reguły wyboru dla absorpcji i rozpraszania

### Absorpcja

Warunkiem koniecznym dopuszczającym przejścia absorpcyjne pomiędzy poziomami rotacyjnymi molekuly, jest posiadanie przez nią trwałego momentu dipolowego:  $\mu \neq 0$ .

### Rozpraszanie światła

- Warunkiem koniecznym pojawienia się rotacyjnego widma ramanowskiego jest, aby polaryzowalność molekuly była anizotropowa:  $\gamma \neq 0$ .
- Warunkiem koniecznym pojawienia się widma hiperrejlejowskiego jest brak centrum symetrii molekuly  $\beta \neq 0$ .



## Zarys teorii:

Polaryzowalność pary molekuł A i B możemy zapisać jako:

$$A_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta}(A) + A_{\alpha\beta}(B) + \Delta A_{\alpha\beta}(AB) \quad (11)$$

Można wskazać przynajmniej dwie przyczyny polaryzowalności indukowanej oddziaływaniami  $\Delta A_{\alpha\beta}(AB)$  :

1. fluktuujące pole elektryczne wytwarzane przez sąsiednią molekułę różniące się od pola elektrycznego zewnętrznego źródła promieniowania (Silberstein, Yvon, Kirkwood)
2. oddziaływania krótkiego zasięgu

- *z pierwszych zasad*
- *model*

## Fizyczne skutki nadmiarowego tensora polaryzowalności $\Delta A_{\alpha\beta}$ :

- **Ślad** tensora  $\Delta A_{\alpha\beta}$  wnosi wkład do drugiego współczynnika wirialnego (dww) przenikalności dielektrycznej, dww współczynnika załamania światła oraz rototranslacyjnych skrzydeł pasm izotropowego rejlejowskiego i ramanowskiego rozpraszania światła.

$$B_{\epsilon}(T) = \frac{8 \pi^2}{3} \int_0^{\infty} a(r) \exp[-\beta V(r)] r^2 dr \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (12)$$

- **Anizotropia**  $\Delta A_{\alpha\beta}$  wnosi wkład do drugiego współczynnika wirialnego efektu Kerra, do drugiego współczynnika wirialnego elektrycznie indukowanej dwójłomności oraz do rototranslacyjnych skrzydeł zdepolaryzowanej składowej pasm rejlejowskiego i ramanowskiego rozpraszania światła.

$$B_K(T) = \frac{8 \pi^2 N_0 \beta}{405} \int_0^{\infty} \gamma(r) \gamma_0(r) \exp[-\beta V(r)] r^2 dr \quad (13)$$

## Dlaczego badamy molekuly globularne:

- Moment dipolowy molekuł globularnych (m. typu bąka sferycznego) jest równy zero. Równa zero jest też ich **anizotropia** tensora polaryzowalności dipolowej ( $\gamma=0$ ). Zatem ich widma są czysto kolizyjnie indukowane (czysto indukowane oddziaływaniami); brak jest linii rotacyjnych spowodowanych trwałym momentem dipolowym i/lub trwałą anizotropią.
- Potencjał wzajemnego oddziaływania takich molekuł, z dobrym przybliżeniem, możemy uznać za izotropowy.
- Potrafimy zarejestrować i odróżnić od szumów sygnały, w których średnio może występować tylko **1 foton/piksel/tydzień**.

## Polaryzowalności multipolowe i hiperpolaryzowalności.

$$\begin{aligned}
 m_\alpha = & a_{\alpha\beta} \mathcal{F}_\beta + \frac{1}{3} A_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{F}_{\beta\gamma} + \frac{1}{15} E_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{F}_{\beta\gamma\delta} + \frac{1}{3} B_{\alpha\beta\gamma\delta} \\
 & \mathcal{F}_\beta \mathcal{F}_{\gamma\delta} + \frac{1}{2} b_{\alpha\beta\gamma} \mathcal{F}_\beta \mathcal{F}_\gamma + \frac{1}{6} c_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathcal{F}_\beta \mathcal{F}_\gamma \mathcal{F}_\delta + \dots
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

gdzie  $\mathcal{F}$  oznacza całkowite pole w środku badanej molekuly.  $\mathcal{F}$  jest sumą pola lasera  $E$  i pola molekularnego  $F$ :

$$\mathcal{F}_\alpha = E_\alpha + F_\alpha
 \tag{15}$$

$$\Delta A = \alpha^2 T_2^{(AB)}
 \tag{16}$$

$$\Delta A = \frac{1}{3} \alpha \left( T_3^{(AB)} : A_3^{(B)} - A_3^{(A)} : T_3^{(AB)} \right)
 \tag{17}$$

- polaryzowalności multipolowe

$$\Delta A_{KM}^{(L)} = \sum_{\substack{j_A j_B x \\ l_A l_B}} f(j_A, j_B, x, l_A, N, K) \\ \times \left[ \mathbf{T}_N(\mathbf{R}_{AB}) \otimes \left( \alpha_{j_A}^{(1, l_A)} \otimes \alpha_{j_B}^{(1, N-l_A)} \right)_{(x)} \right]_{KM} \quad (18)$$

- hiperpolaryzowalności:

$$\Delta A_{KM}^{(NL)} = (1 + \mathcal{P}_{AB}) \sum_{J_A, l_A, l_B} g(j_A, x, l_A, N, K) \\ \times \left\{ \mathbf{T}_N(\mathbf{R}_{AB}) \otimes [\beta_{j_A}[(11)K l_A] \otimes \mathbf{Q}_{N-l_A}]_{(x)} \right\}_{KM} \quad (19)$$

## Kolizyjnie-indukowane rozpraszanie światła (CILS). Spektroskopia kształtu pasma

Dwójkowy podwójnie różniczkowy przekrój czynny na kolizyjnie indukowane rozpraszanie światła (teoretyczny i eksperymentalny):

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \Delta \omega} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \underbrace{\langle (\mathbf{n} \cdot \Delta \mathbf{A}(0) \cdot \mathbf{e})(\mathbf{n} \cdot \Delta \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{e}) \rangle}_{F(t)} \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \Delta \omega} = k_s^4 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) F(t) dt \quad (21)$$

gdzie

$$F(t) = \sum_{k=0,2} \Phi_{kk} \langle \Delta \mathbf{A}_k(0) \odot \Delta \mathbf{A}_k(t) \rangle \quad (22)$$

- Część anizotropowa rozpraszania (składowa zdepolaryzowana)

$$\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \Delta \omega} \right)_{ani} = \frac{3 + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2}{30} \left( \frac{\omega_s}{c} \right)^4 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F_{22}(t) \quad (23)$$

- Część izotropowa rozpraszania

$$\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \Delta \omega} \right)_{iso} = \frac{(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2}{3} \left( \frac{\omega_s}{c} \right)^4 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F_{00}(t) \quad (24)$$

**Nasz model. Obliczenia numeryczne** Do naszych badań wybraliśmy molekuly globularne. Dla takich molekuł  $\gamma = \mathbf{0}$  a ich potencjał wzajemnych oddziaływań jest 'prawie' izotropowy. Wówczas, z dobrym przybliżeniem, możemy traktować wzajemny ruch translacyjny i ruchy orientacyjne pary molekuł jako ruchy niezależne. Wówczas (AB  $\Rightarrow$  12):

$$F_{LL}(t) = \sum_{N,j_1,j_2} \varphi_{LL}^{N,j_1,j_2} S_N(t) R_{j_1}(t) R_{j_2}(t) \quad (25)$$

gdzie translacyjna i rotacyjne funkcje korelacji możemy wyrazić w postaci:

- $S_N(t) = \langle D_{00}^N(\delta\Omega_{12}(t)) R_{12}(0)^{-(N+1)} R_{12}(t)^{-(N+1)} \rangle$ ,  $\delta\Omega_{12}(t)$  oznacza kąty reorientacji wektora  $\mathbf{R}_{12}$  w czasie  $t$
- $R_j = \langle D_{nn}^j(\delta\Omega(t)) \rangle$ ,  $\delta\Omega(t)$  oznacza kąty reorientacji molekuly natomiast  $D_{nn}^j$  jest macierzą Wignera.



Transformata Fouriera iloczynu rotacyjnych funkcji korelacji  $R_{j_1}(t) R_{j_2}(t)$  wynosi:

$$\mathcal{F}_t [R_{j_1}(t) R_{j_2}(t)] = \frac{(2J_1 + 1) (2J_2 + 1) (2J'_1 + 1) (2J'_2 + 1)}{Z_1 Z_2} \times \exp \left[ -\frac{(E_{J_1} + E_{J_2})}{k_B T} \right] \delta(\omega - \omega_{J_1 J_2 J'_1 J'_2}) \quad (26)$$

$$\omega_{J_1 J_2 J'_1 J'_2} = - [J'_1 (J'_1 + 1) + J'_2 (J'_2 + 1) - J_1 (J_1 + 1) - J_2 (J_2 + 1)] B \quad (27)$$

gdzie  $B$  oznacza stałą rotacyjną a  $Z_i$  rotacyjną sumę stanów.

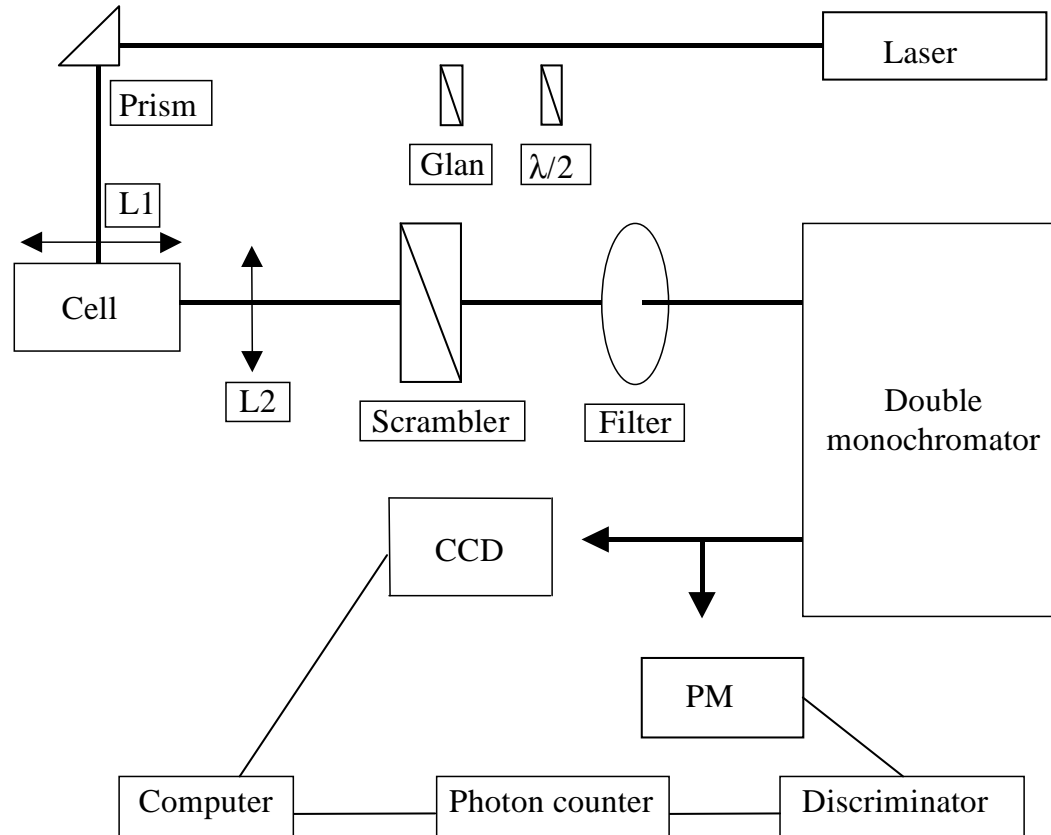
$$\Delta J_1 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm j_1 \quad J_1 + J'_1 \geq j_1 \quad (28)$$

$$\Delta J_2 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm j_2 \quad J_2 + J'_2 \geq j_2 \quad (29)$$

Współczynniki  $\varphi_{LL}^{N,j_1,j_2}$  dla kolejnych operatorów rozpraszania:

CILS Mechanizm	Izotropowe $\varphi_{00}^{N,j_1,j_2}$	Anizotropowe $\varphi_{22}^{N,j_1,j_2}$
$\alpha T \alpha$	0	$24 \alpha^4$
$\alpha T A$	$\frac{160}{7} \alpha^2 A^2$	$\frac{192}{7} \alpha^2 A^2$
$\alpha T E$	$\frac{224}{9} \alpha^2 E^2$	$\frac{220}{9} \alpha^2 E^2$
$A T A$	$\frac{1408}{189} A^4$	$\frac{125824}{945} A^4$
$A T E$	$\frac{416}{21} A^2 E^2$	$\frac{9280}{21} A^2 E^2$
$E T E$	$\frac{55}{3} E^4$	$\frac{11330}{21} E^4$

## Układ eksperymentalny



## Metody eksperymentalne

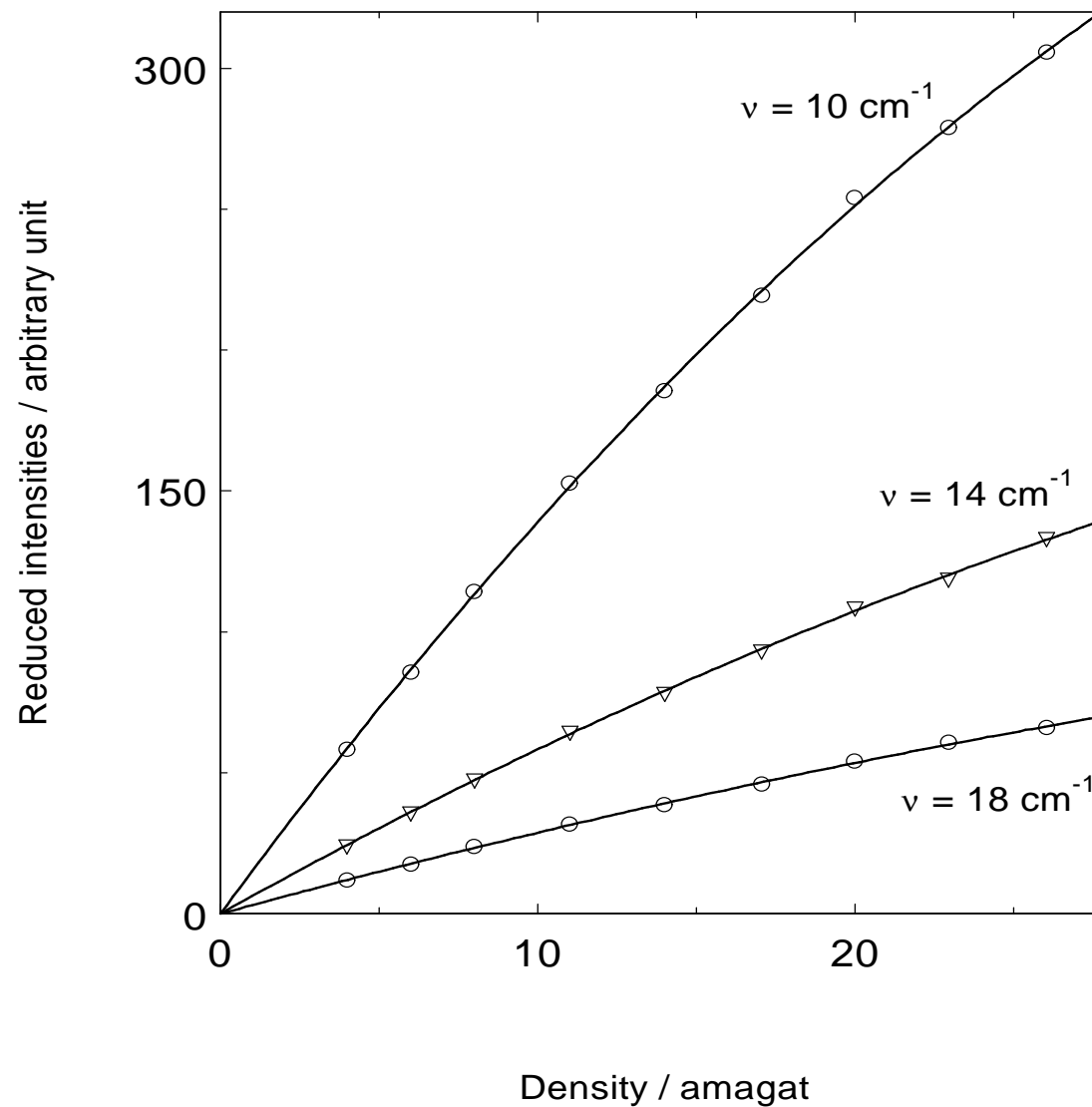
- Wyznaczanie intensywności dwójkowych  $I_2(\nu)$ :

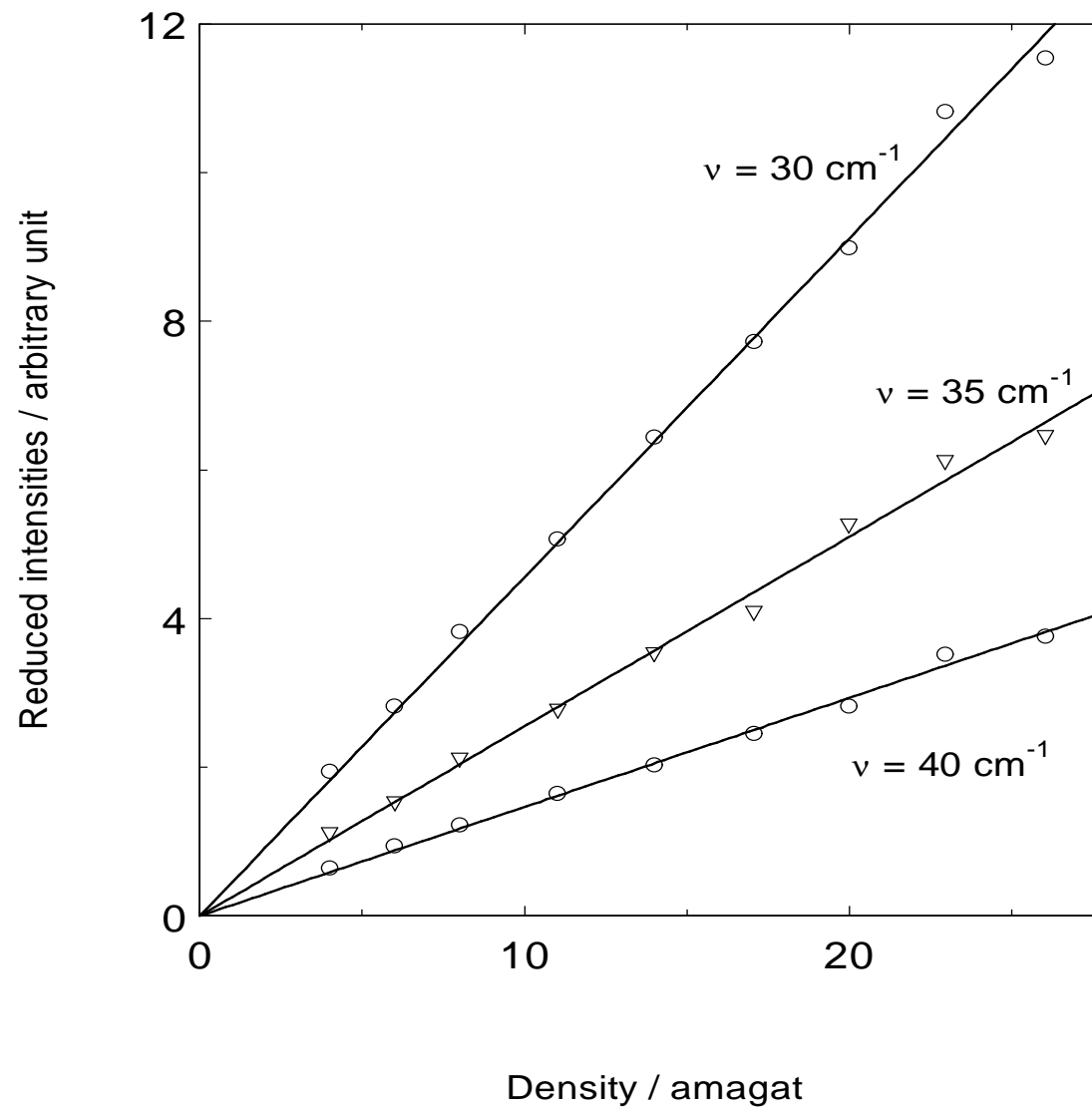
$$I(\nu) = I_0(\nu) + I_1(\nu) \rho + I_2(\nu) \rho^2 + I_3(\nu) \rho^3 + \dots \quad (30)$$

- 'Kalibracja' w *jednostkach absolutnych* w stosunku do wybranej linii rotacyjnej molekuly służącej jako 'standard' (rotacyjnej linii wodoru  $S_0$  (J=1))
- Skończony kąt bryłowy obserwacji–poprawki
- Następnie obliczamy

$$I_{dep}(\nu) = I'_{\parallel}(\nu) \quad (31)$$

$$I_{iso}(\nu) = I'_{\perp}(\nu) - \frac{7}{6} I'_{\parallel}(\nu). \quad (32)$$

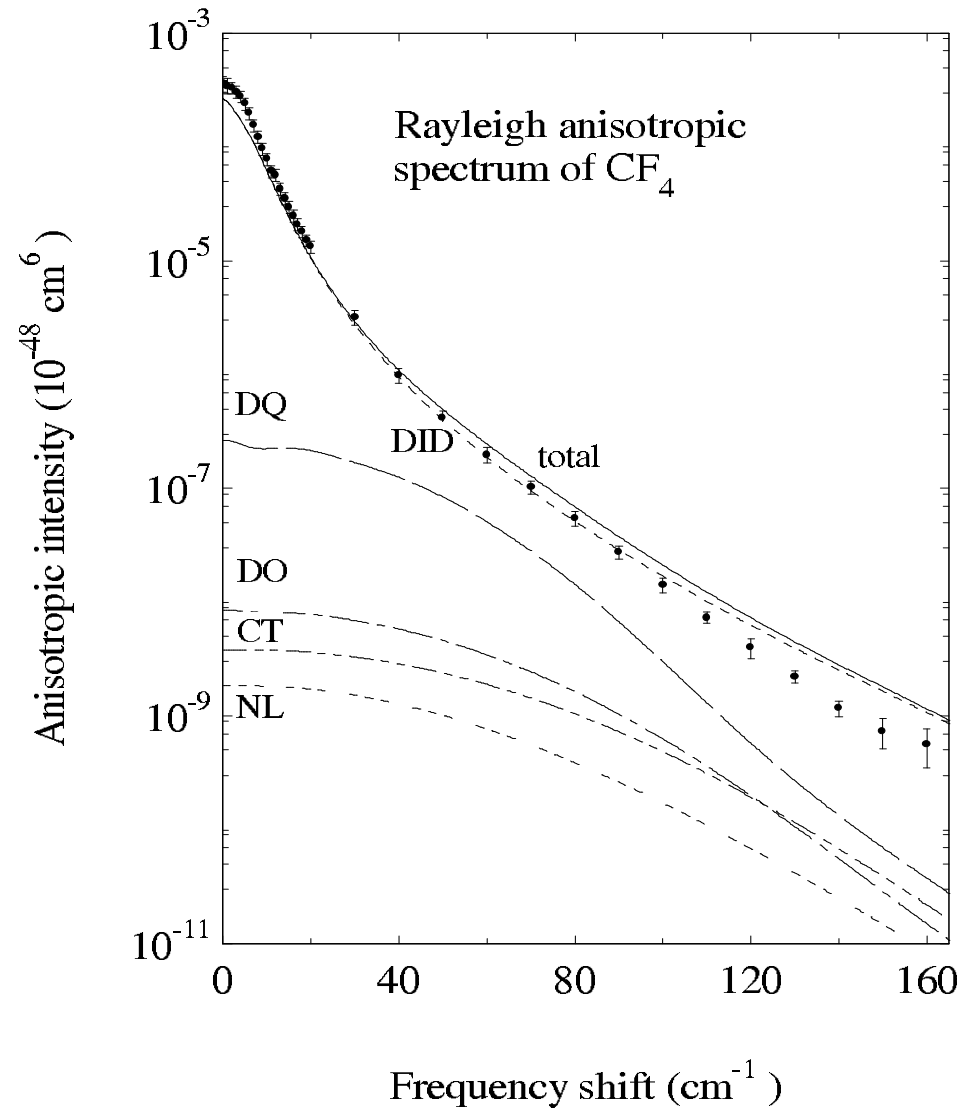




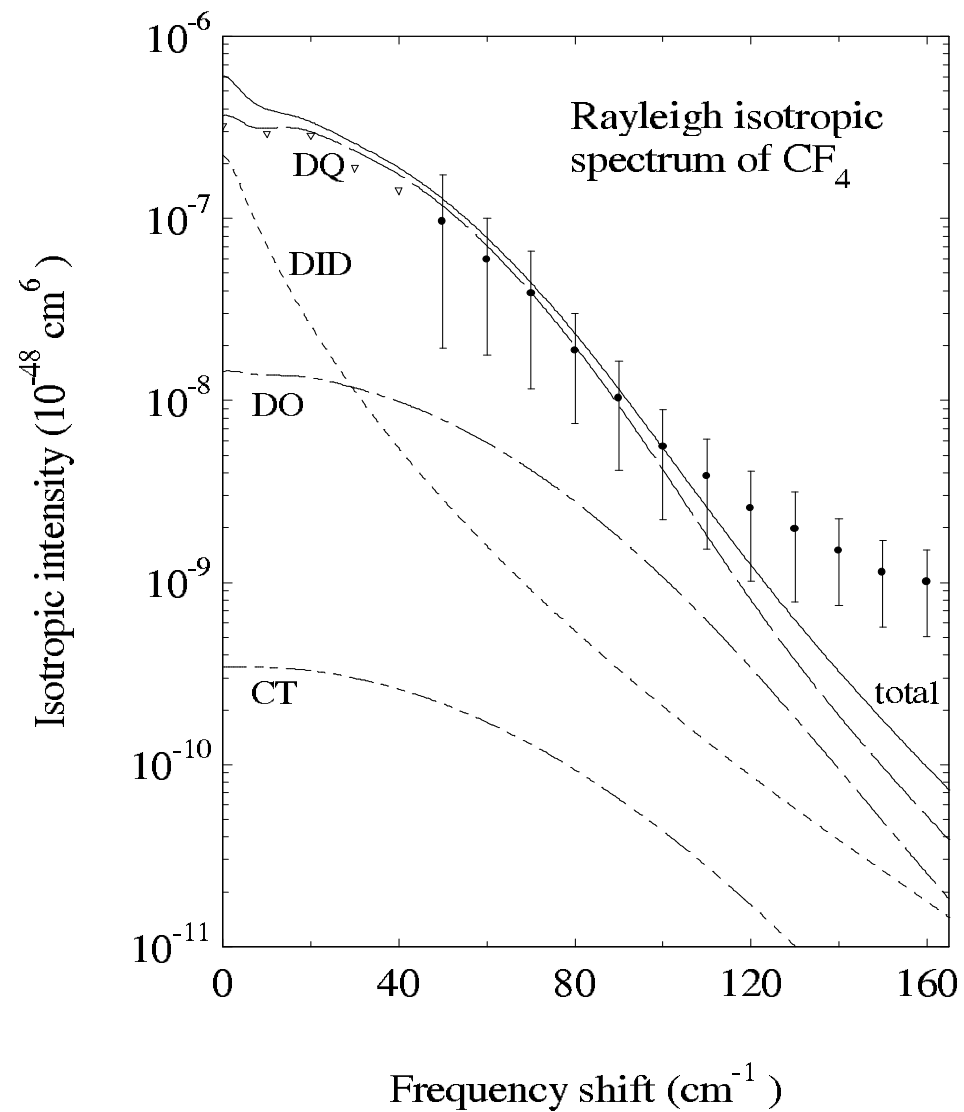
## Pasmo rejlejowskie oraz pasmo ramanowskie drgania $\nu_1$ molekuly $\text{CF}_4$

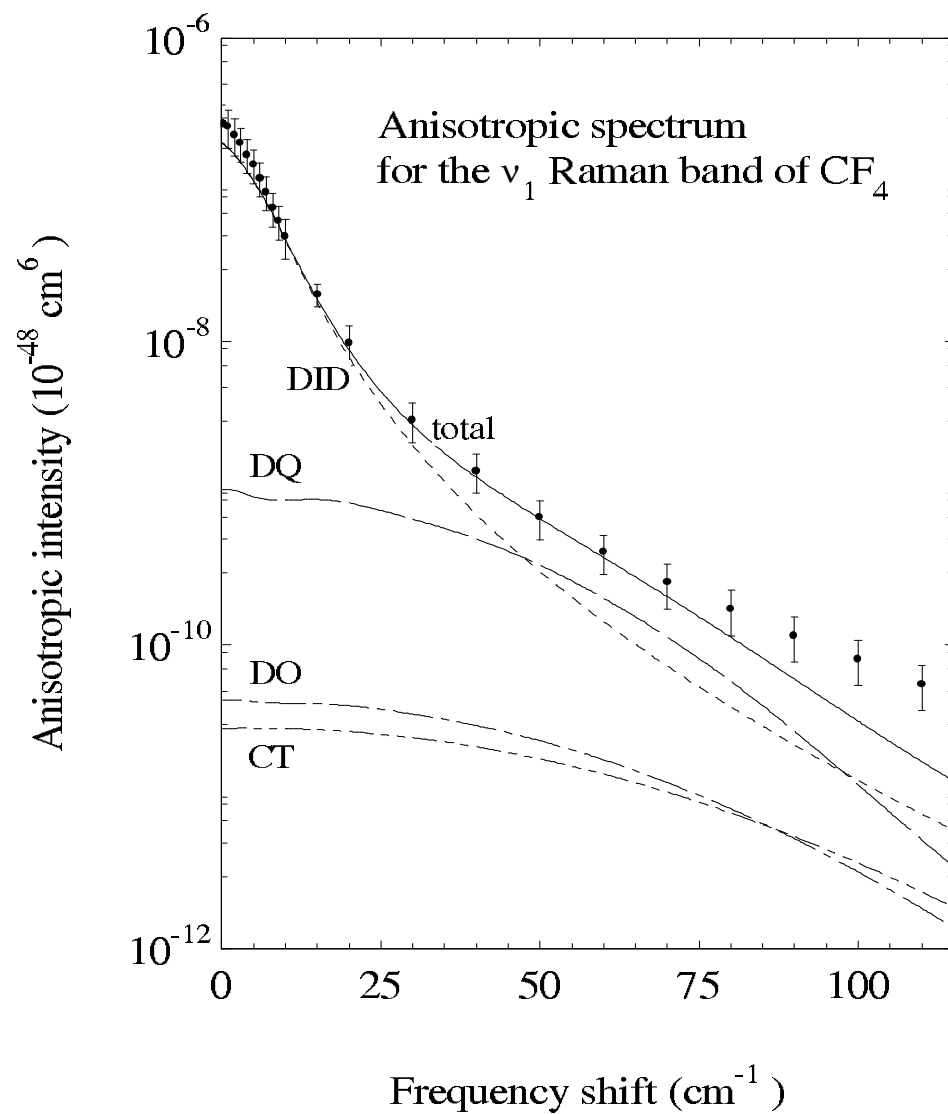
- symetria tetraedryczna  $T_d \Rightarrow$  jedna niezależna składowa tensora multipolaryzowalności dipolowo-kwadropolowej  $\mathbf{A}$  ( $A$ ) oraz multipolaryzowalności dipolowo-oktopolowej  $\mathbf{E}$  ( $E$ ).
- Niedawne obliczenia numeryczne *ab initio* George Maroulisa wykonane metodami chemii kwantowej dostarczyły wartości odniesienia  $A$  ( $0.97\text{\AA}^4$ ) i  $E$  ( $1.15\text{\AA}^5$ ) oraz ich pochodnych względem długości wiązań  $R$  ( $A' = 4.09\text{\AA}^3$  and  $E' = 5.53\text{\AA}^4$ ) (G. Maroulis, Chem. Phys. Lett. **259**, 654 (1996) & J. Chem. Phys. **105**, 8467 (1996)).

$$(\text{RAM})\Delta A_{\alpha\beta} = \frac{\partial \Delta A_{\alpha\beta}}{\partial Q_1^A} Q_1^A + \frac{\partial \Delta A_{\alpha\beta}}{\partial Q_1^B} Q_1^B \quad (33)$$



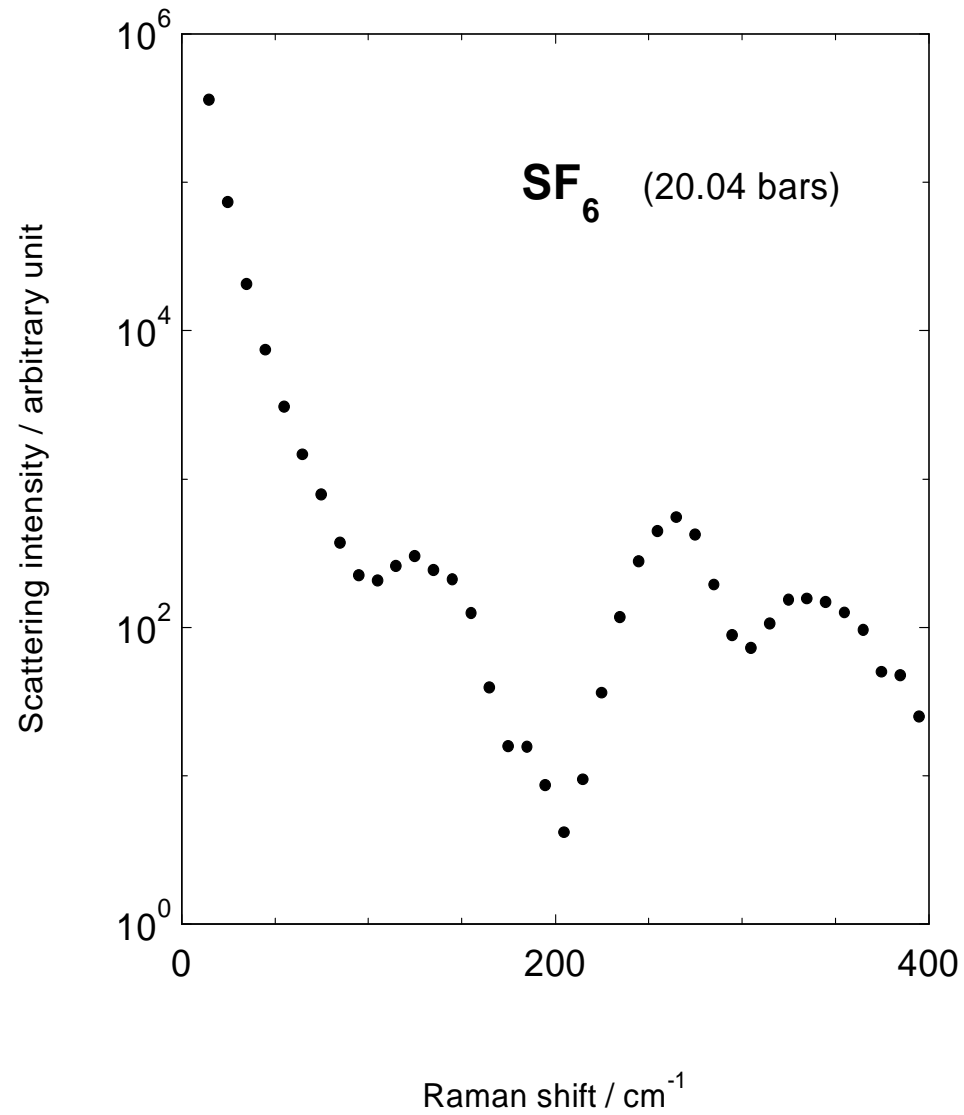


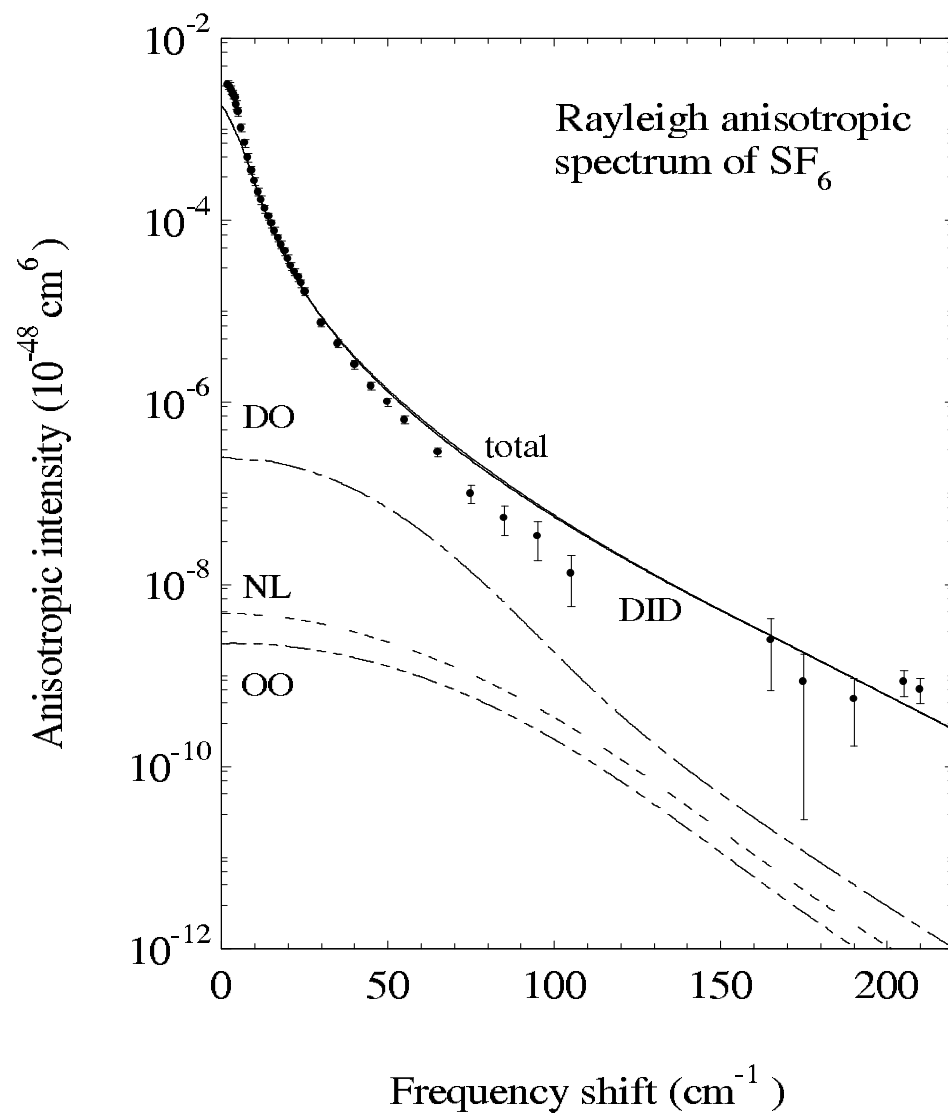


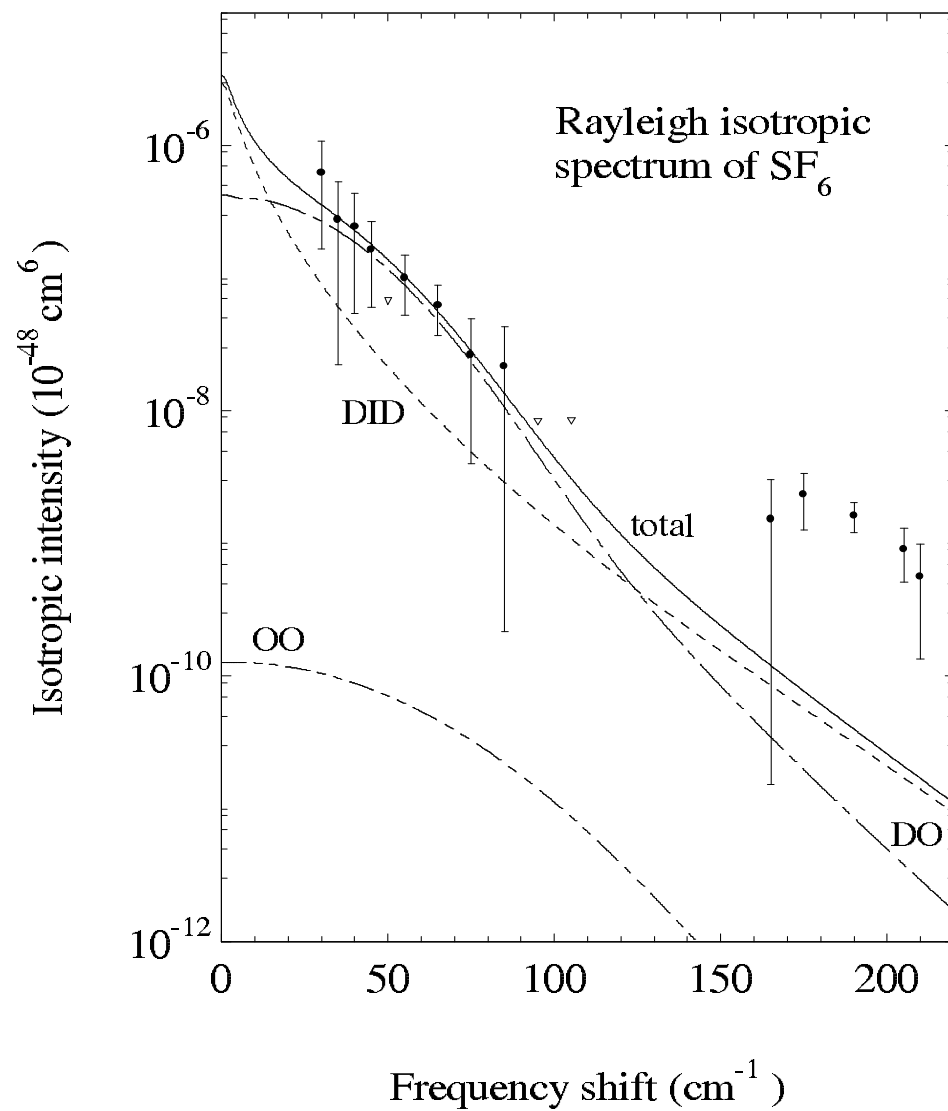


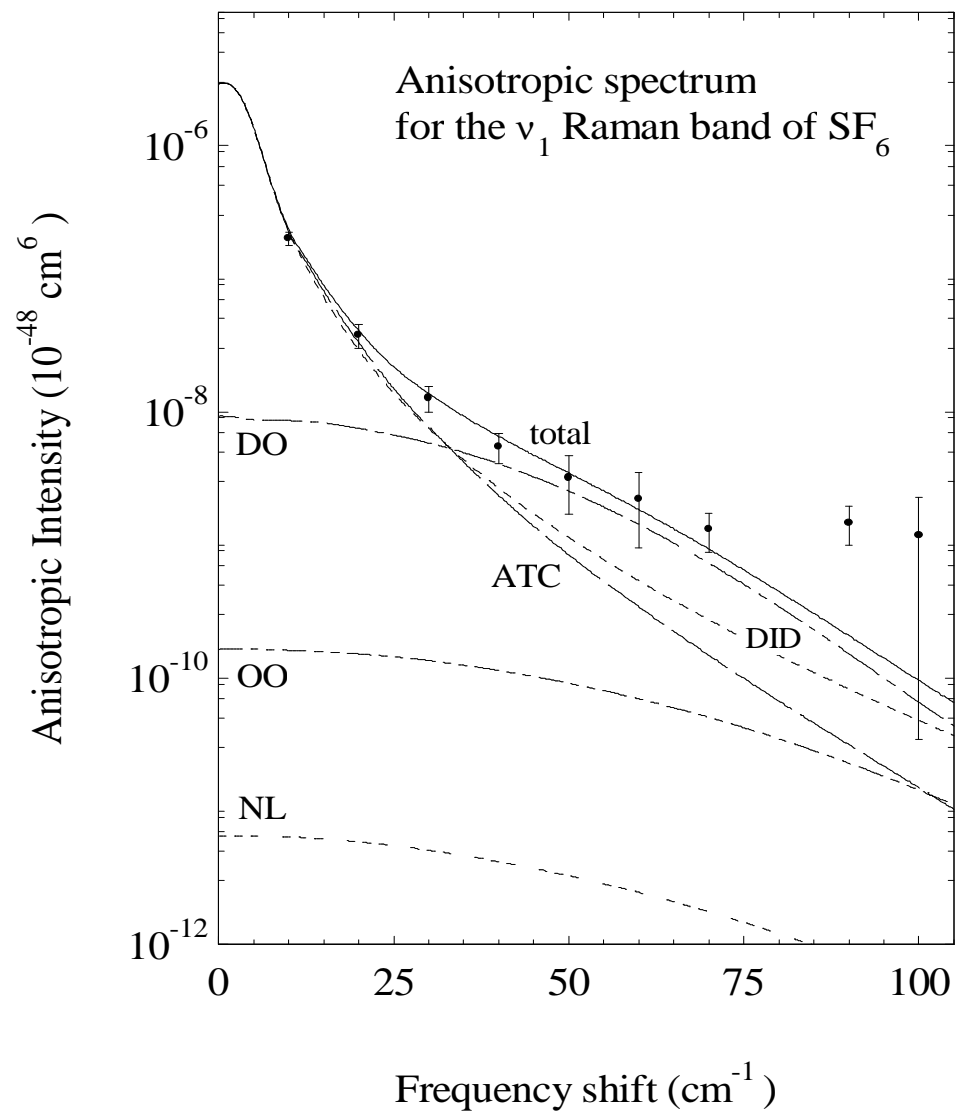
## Pasma Rayleigha i Ramana dla SF<sub>6</sub>

- Ponieważ dla SF<sub>6</sub> (molekuły o symetrii O<sub>h</sub>)  $\mathbf{A}=\mathbf{0}$ , pozostała nam tylko jedna multipolaryzowalność 'do pomiaru'.
- Symetria oktaedryczna O<sub>h</sub>  $\Rightarrow$  jedna niezależna składowa ( $\mathbf{E}$ ) tensora polaryzowalności dipolowo-oktopolowej  $\mathbf{E}$ .
- Niedawne *ab initio* obliczenia kwantowo-mechaniczne George Maroulisa dały  $\mathbf{E}$  (4.2 Å<sup>5</sup>) i jej R-pochodną  $\mathbf{E}'$ . (G. Maroulis, Chem. Phys. Lett. **312**, 255 (1999)).



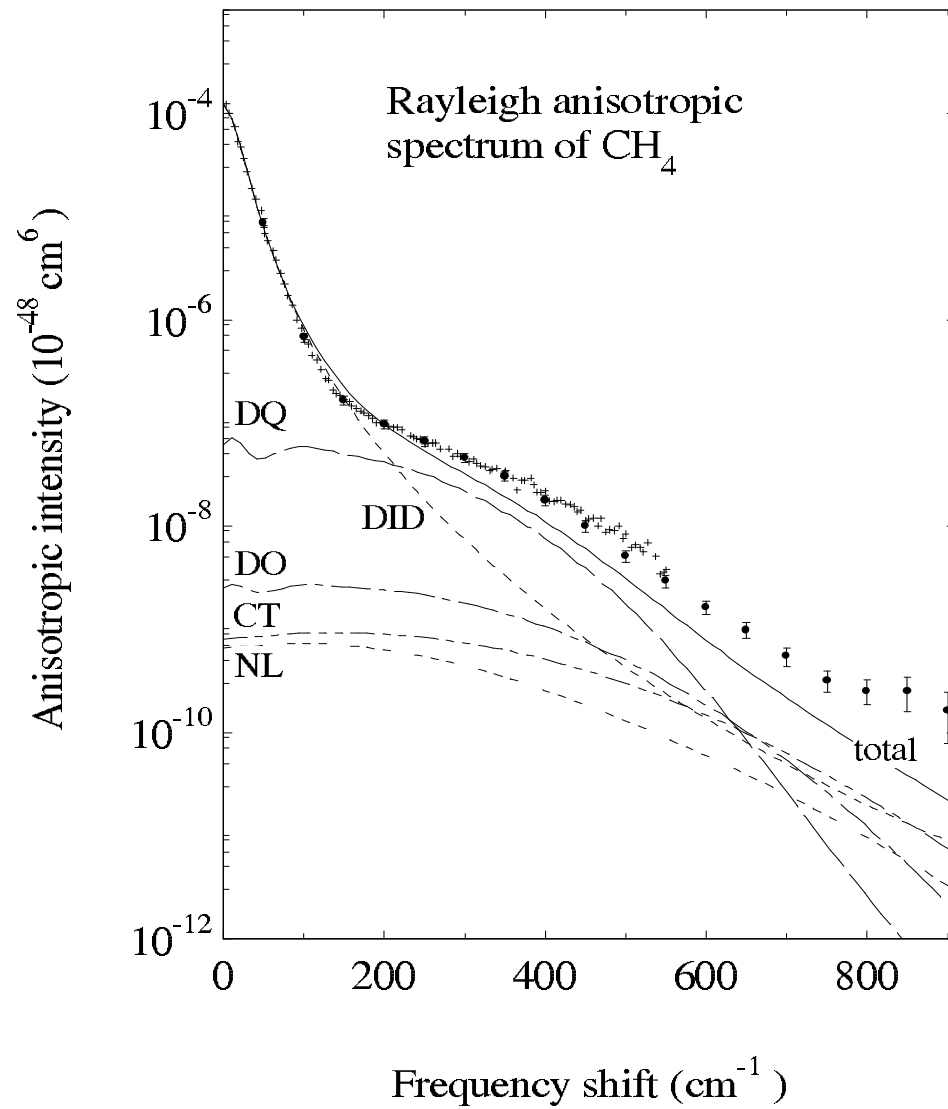






## Pasma Rayleigha dla $\text{CH}_4$





Tablica 1: Teoretyczne oraz eksperymentalne wartości multipolaryzowalności molekuly  $\text{CF}_4$  i jej  $\mathbf{R}$ - pochodnej.

Polaryzowalność	Teoria	Eksperyment	Widmo
$ \mathbf{A} $	$0.972 \text{ \AA}^4$	$1 \text{ \AA}^4$	izotropowe-Rayleigh
$ \mathbf{A}'  = \left  \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{R}} \right $	$4.09 \text{ \AA}^3$	$5 \text{ \AA}^3$	Raman
$ \mathbf{E} $	$1.15 \text{ \AA}^5$	$1.5 \text{ \AA}^5$	izotropowe-Rayleigh
$ \mathbf{E}'  = \left  \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{R}} \right $	$5.53 \text{ \AA}^4$	$< 18 \text{ \AA}^4$	Raman

Tablica 2: Dipolowo-oktopolowa polaryzowalność  $E$  molekuly  $\text{SF}_6$  i jej pochodna względem  $R$  –  $E'$  dla drgania  $\nu_1$   $\text{SF}_6$ .

Teoria	$E$ ( $\text{\AA}^5$ )	$E'$ ( $\text{\AA}^4$ )
<i>ab initio</i>	4.2	22.6
Eksperyment (CILS)	$E$ ( $\text{\AA}^5$ )	$E'$ ( $\text{\AA}^4$ )
Potencjał	Nasza praca	
28-7 LJ	$2.7 \pm 0.6$	$42 \pm 3$
MMSV	$2.6 \pm 0.6$	$40 \pm 2$
HFD	$3.8 \pm 0.8$	$55 \pm 2$
Z	$3.1 \pm 0.7$	$46 \pm 2$
Wartość 'polecana'	$3.0^{+1.5}_{-1.0}$	$47 \pm 10$

## Podsumowanie

- Teoria + eksperyment
- Zdepolaryzowane i izotropowe rejlejowskie i ramanowskie wysokoczęstotliwościowe pasma widmowe molekuł globularnych dostarczają fundamentalnych informacji o oddziaływaniach międzymolekularnych.
- Polaryzowalności multipolowe wnoszą istotny wkład do wysokoczęstotliwościowych pasm widmowych molekuł globularnych.
- Izotropowa część pasm kolizyjnie-indukowanych daje możliwość bezpośredniego pomiaru pierwszych niezerowych dipolowo–multipolowych polaryzowalności molekuł globularnych.
- Badania kolizyjnie-indukowanych pasm ramanowskich dają możliwości pomiaru multipolowych polaryzowalności ramanowskich.

- **Moje główne publikacje z tej tematyki**

- T. Bancewicz Chem. Phys. Lett. **213**, 363 (1993)
- T. Bancewicz Chem. Phys. Lett. **244**, 305 (1995)
- A. Elliasmine, J.-L. Godet, Y. Le Duff, and T. Bancewicz, Mol. Phys. **90**, 147 (1997).
- A. Elliasmine, J.-L. Godet, Y. Le Duff, and T. Bancewicz, Phys. Rev. A **55**, 4230 (1997).
- T. Bancewicz, A. Elliasmine, J.-L. Godet, and Y. Le Duff, J. Chem. Phys. **108**, 8084 (1998).
- J.-L. Godet, A. Elliasmine, Y. Le Duff, and T. Bancewicz, J. Chem. Phys. **110**, 1130 (1999).
- T. Bancewicz, Y. Le Duff and, J-Luc Godet in Modern Nonlinear Optics, Part 1, Vol. 114 of Advances in Chemical Physics, 2001, pp 267-307.
- J.-L. Godet, F. Ratchet, Y. Le Duff, K. Nowicka and T. Bancewicz, J.

Chem. Phys. **116**, 5337 (2002).

- K. Nowicka, T. Bancewicz, J.-L. Godet, Y. Le Duff and F. Rachtel, Mol. Phys. **101**, 389 (2003).
- Y. Le Duff, J.-L. Godet, T. Bancewicz and K. Nowicka J. Chem. Phys. (in press) **118** No. 24 (22 june 2003)
- T. Bancewicz, Y. Le Duff, J.-L. Godet and G. Maroulis J. of Computational Methods in Science and Engineering (in press) (2003)

## Współpraca POZNAŃ

Zakład Optyki Nieliniowej, Wydział Fizyki UAM

- Pr. T. Bancewicz
- Dr K. Nowicka

## ANGERS

POMA - Equipe de Physique moléculaire

- Pr. Yves Le Duff
- Dr Jean-Luc Godet

## PATRAS

Department of Chemistry

- Pr. George Maroulis