

NIELINIOWA OPTYCZNA SPEKTROSKOPIA SUPERMOLEKUŁ

Tadeusz Bancewicz

*Zakład Optyki Nieliniowej, Wydział Fizyki,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,*

<http://zon8.physd.amu.edu.pl/~tbancewi>

6 marca 2007

(we współpracy z: Waldemar Głaz, George Maroulis, J-Luc Godet)

OUTLINE

- Literatura
- Podstawowe definicje
- Kolizyjnie indukowane hyperpolaryzowalności
- Widma hiperrejlajowskie
- He-Ne
- He-Ar
- Ne-Ar
- Kr-Xe

LITERATURA

- S. Kielich, Acta Phys. Polon., 24, 135 (1964).
- R. W. Terhune, P. D. Maker, and C. M. Savage, Phys. Rev. Lett, **14**, 681 (1965).
- P. D. Maker, Phys. Rev A, **1**, 923, (1970).
- S. Kielich, J. R. Lalanne, and F. B. Martin, Phys. Rev. Lett. **26**, 1295, (1971).
- S. Kielich, Progress in Optics, XX, 155 (1983).
- K. Clays and A. Persoons, Phys. Rev. Lett. **66**, 2980 (1991).
- A. D. Buckingham, E. P. Concannon, and I. D. Hands, J. Phys. Chem. **98**, 10455 (1994).
- X. Li, K. L. C. Hunt, J. Pipin, and D. M. Bishop, J. Chem. Phys. **105**, 10954 (1996).
- P. Kaatz and D. P. Shelton, Mol. Phys. **88**, 683 (1996).
- R.D. Pyatt and D. P. Shelton, J. Chem. Phys., **114**, 9938 (2001).
- W. Głaz, T. Bancewicz, J.-L. Godet, G. Maroulis and A. Haskopoulos, Phys. Rev A, **73**, 042708 (2006).

Wiadomości wstępne

- Hiperrejlejowskim HR (nieliniowym, dwuharmonicznym) rozpraszaniem światła nazywany proces, w którym dwa fotony o częstości ω_L są absorbowane przez mikroukład bez centrum symetrii a foton o częstości (około) $2\omega_L$ jest emitowany.
- Nieliniową odpowiedź molekuly zapisujemy jako :

$$\mu_i^{2\omega_L} = b_{ijk} E_i E_k, \quad (1)$$

gdzie b_{ijk} jest tensorem pierwszej hiperpolaryzowalności mikroukładu. **Dla mikroukładów z centrum symetrii $\mathbf{b}=0!$**

- Mamy także

$$E^p = E^0 - \mu_i F_i - \frac{1}{2} a_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} b_{ijk} F_i F_j F_k + \dots$$

Wiadomości wstępne

- Hiperrejlejowskim HR (nieliniowym, dwuharmonicznym) rozpraszaniem światła nazywany proces, w którym dwa fotony o częstości ω_L są absorbowane przez mikroukład bez centrum symetrii a foton o częstości (około) $2\omega_L$ jest emitowany.
- Nieliniową odpowiedź molekuly zapisujemy jako :

$$\mu_i^{2\omega_L} = b_{ijk} E_i E_k, \quad (1)$$

gdzie b_{ijk} jest tensorem pierwszej hiperpolaryzowalności mikroukładu. **Dla mikroukładów z centrum symetrii $\mathbf{b}=0!$**

- Mamy także

$$E^p = E^0 - \mu_i F_i - \frac{1}{2} a_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} b_{ijk} F_i F_j F_k + \dots$$

Wiadomości wstępne

- Hiperrejlejowskim HR (nieliniowym, dwuharmonicznym) rozpraszaniem światła nazywany proces, w którym dwa fotony o częstości ω_L są absorbowane przez mikroukład bez centrum symetrii a foton o częstości (około) $2\omega_L$ jest emitowany.
- Nieliniową odpowiedź molekuly zapisujemy jako :

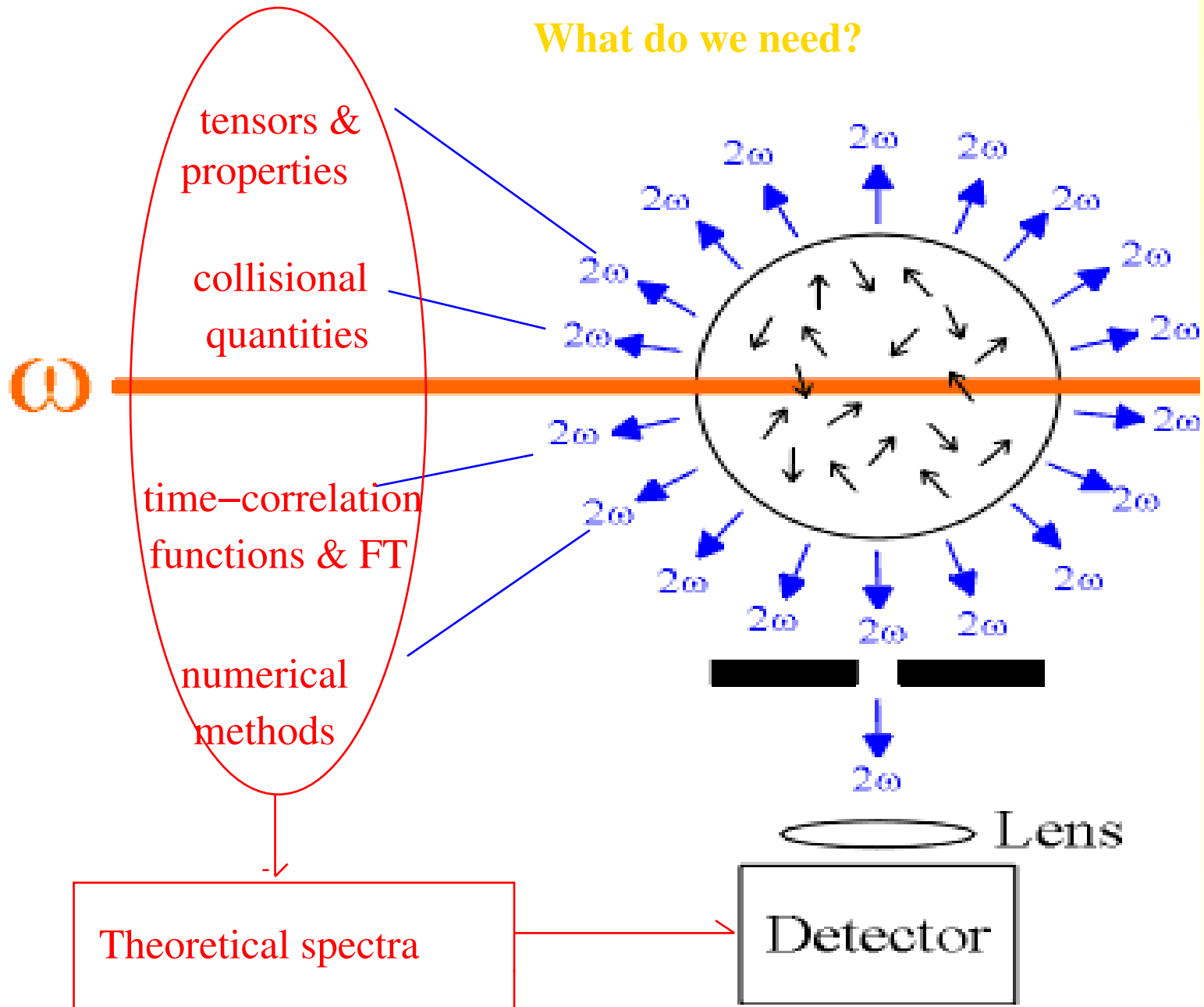
$$\mu_i^{2\omega_L} = b_{ijk} E_i E_k, \quad (1)$$

gdzie b_{ijk} jest tensorem pierwszej hiperpolaryzowalności mikroukładu. **Dla mikroukładów z centrum symetrii $\mathbf{b}=0!$**

- Mamy także

$$E^p = E^0 - \mu_i F_i - \frac{1}{2} a_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} b_{ijk} F_i F_j F_k + \dots$$

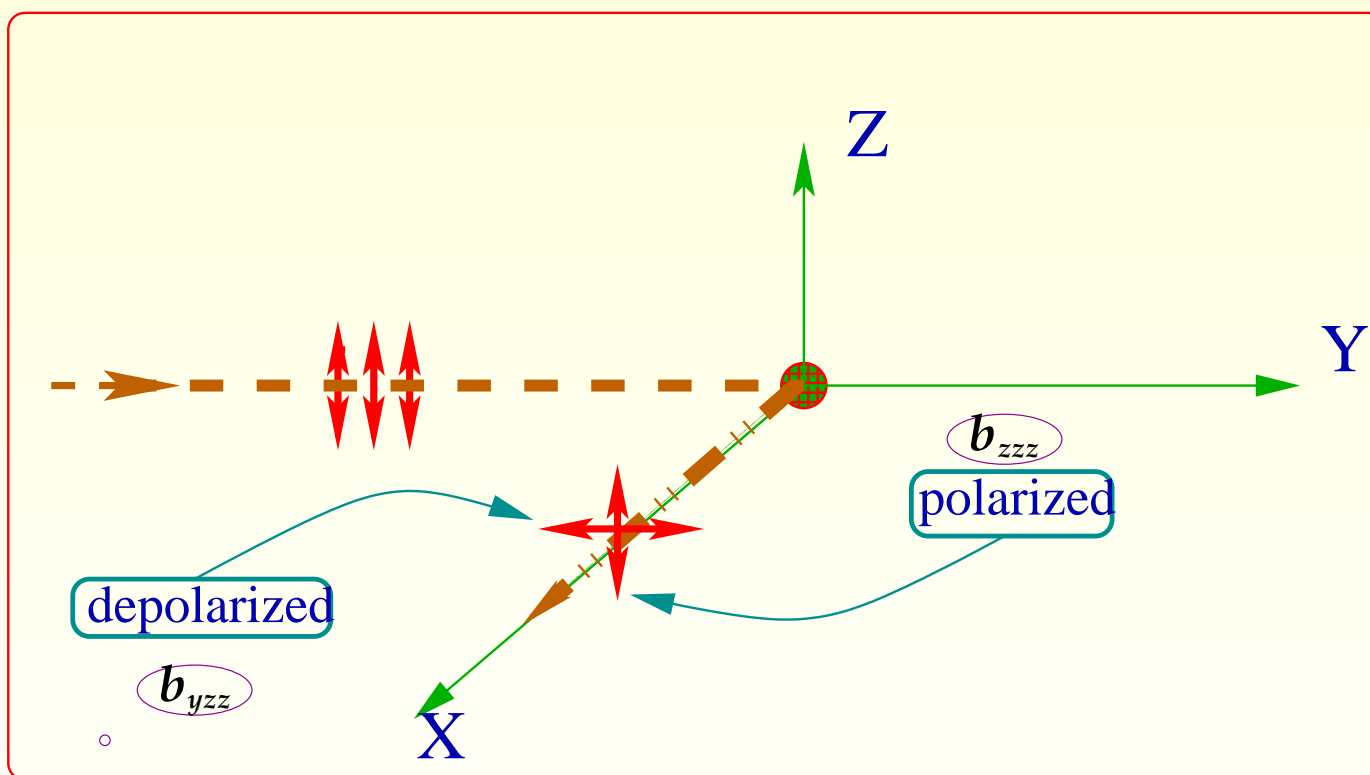
What do we need?



Natężenie kolizyjnie-indukowanego rozpraszania hiperrejlejowskiego

(poprzez składowe tensora hiperpolaryzowalności)

Geometria rozpraszania



- Przekrój czynny rozpraszania hiperrelejowskiego (*double differential intensity*) różniczkowa intensywność rozpraszania:

$$\left(\frac{\partial^2 I_{az}^{2\omega_L}}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{HR} / I_0^2 = \frac{\pi}{2c} k_s^4 \sum_{i,i'} \rho_i \left| \langle i' | b_{azz} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{i'i}),$$

- $\hbar\omega_{ii'} = E_{i'} - E_i$, ρ_i oznacza macierz gęstości stanu i ,
 k_s – wektor falowy rozproszonego promieniowania.
- Funkcję falową ruchu względnego dwóch atomów zapisujemy jako

$$|i\rangle = |n l m\rangle = Y_{lm}(\hat{R}) \frac{\Psi_i(R)}{R};$$

$\Psi_i(R)$ jest rozwiązaniem radialnego równania Schrödingera.

- Przekrój czynny rozpraszania hiperrejlejowskiego (*double differential intensity*) różniczkowa intensywność rozpraszania:

$$\left(\frac{\partial^2 I_{az}^{2\omega_L}}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{HR} / I_0^2 = \frac{\pi}{2c} k_s^4 \sum_{i,i'} \rho_i \left| \langle i' | b_{azz} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{i'i}),$$

- $\hbar\omega_{i'i} = E_{i'} - E_i$, ρ_i oznacza macierz gęstości stanu i , k_s – wektor falowy rozproszonego promieniowania.
- Funkcję falową ruchu względnego dwóch atomów zapisujemy jako

$$|i\rangle = |n l m\rangle = Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) \frac{\Psi_i(R)}{R};$$

$\Psi_i(R)$ jest rozwiązaniem radialnego równania Schrödingera.

- Przekrój czynny rozpraszania hiperrejlejowskiego (*double differential intensity*) różniczkowa intensywność rozpraszania:

$$\left(\frac{\partial^2 I_{az}^{2\omega_L}}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{HR} / I_0^2 = \frac{\pi}{2c} k_s^4 \sum_{i,i'} \rho_i \left| \langle i' | b_{azz} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_{i'i}),$$

- $\hbar \omega_{i'i} = E_{i'} - E_i$, ρ_i oznacza macierz gęstości stanu i ,
 k_s – wektor falowy rozproszonego promieniowania.
- Funkcję falową ruchu względnego dwóch atomów zapisujemy jako

$$|i\rangle = |n l m\rangle = Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) \frac{\Psi_i(R)}{R};$$

$\Psi_i(R)$ jest rozwiązaniem radialnego równania Schrödingera.

Natężenie kolizyjnie-indukowanego rozpraszania hiperrelejowskiego

Podwójnie różniczkową intensywność HR rozproszonego promieniowania zapisujemy jako:

$$\left(\frac{\partial^2 I_{zz}^{2\omega_L}}{\partial \Omega \partial \omega} \right) / I_0^2 = \frac{\pi}{2c} k_s^4 \sum_{i,i'} \rho_i$$

Natężenie kolizyjnie-indukowanego rozpraszania hiperrejlejowskiego

Podwójnie różniczkową intensywność HR rozproszonego promieniowania zapisujemy jako:

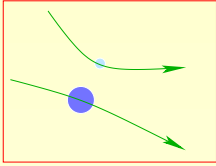
$$\left(\frac{\partial^2 I_{zz}^{2\omega_L}}{\partial \Omega \partial \omega} \right) / I_0^2 = \frac{\pi}{2c} k_s^4 \sum_{i,i'} \rho_i$$
$$\left\{ (2l + 1) \left[\frac{1}{5} H(1)_l^{l'} \right] \left| (b_{10})_i^{i'} (E, \omega) \right|^2 \right.$$

Natężenie kolizyjnie-indukowanego rozpraszania hiperrejlejowskiego

Podwójnie różniczkową intensywność HR rozproszonego promieniowania zapisujemy jako:

$$\left(\frac{\partial^2 I_{zz}^{2\omega_L}}{\partial \Omega \partial \omega} \right) / I_0^2 = \frac{\pi}{2c} k_s^4 \sum_{i,i'} \rho_i \left\{ (2l + 1) \left[\frac{1}{5} H(1)_l^{l'} \left| (b_{10})_i^{i'} (E, \omega) \right|^2 + \frac{2}{35} H(3)_l^{l'} \left| (b_{30})_i^{i'} (E, \omega) \right|^2 \right] \right\} \delta(\omega - \omega_{ii'})$$

Kolizyjnie indukowana hiperpolaryzowalność pary heteroatomów

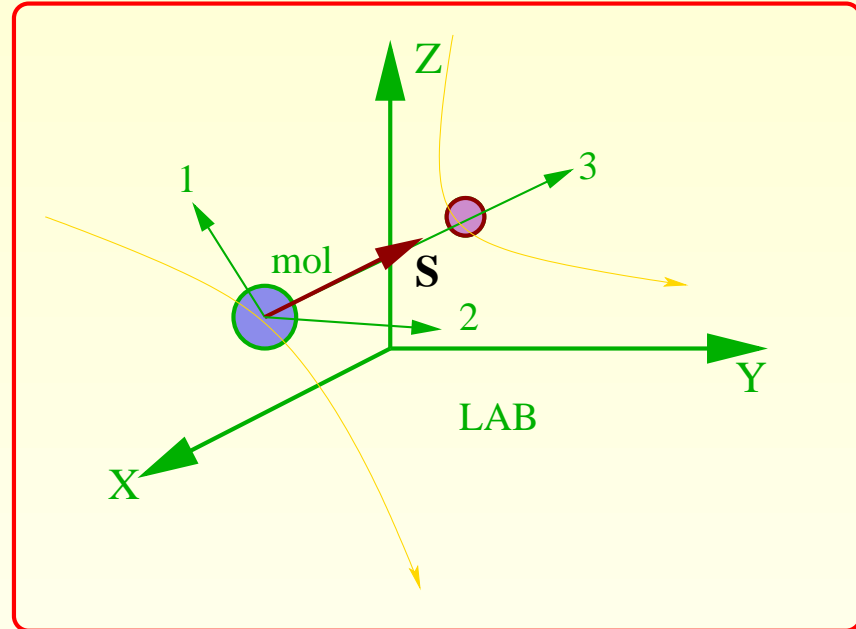


Para **różnych** atomów podczas zderzenia (fly-by) tworzy

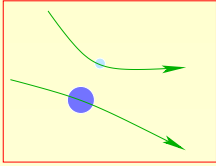
supermolekułę

o symetrii $C_{\infty v}$. Dla tej grupy punktowej, pełnosymetryczny

tensor \mathbf{b} w molekularnym układzie współrzędnych posiada jedynie dwie składowe, mianowicie: \tilde{b}_{333} i $\tilde{b}_{113} = \tilde{b}_{223}$.



Kolizyjnie indukowana hiperpolaryzowalność pary heteroatomów

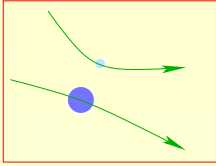


- Tensor **b** możemy zapisać jako:



$$b_{ijk} = \frac{1}{5} (\tilde{b}_{333} + 2\tilde{b}_{113}) (\delta_{ij} S_k + \delta_{jk} S_i + \delta_{ik} S_j) \\ + \frac{1}{5} (\tilde{b}_{333} - 3\tilde{b}_{113}) [5 S_i S_j S_k - (\delta_{ij} S_k \\ + \delta_{jk} S_i + \delta_{ik} S_j)].$$

Kolizyjnie indukowana hiperpolaryzowalność pary heteroatomów

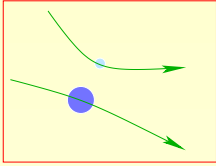


- Tensor \mathbf{b} możemy zapisać jako:



$$\begin{aligned} b_{ijk} = & \frac{1}{5} (\tilde{b}_{333} + 2\tilde{b}_{113}) (\delta_{ij} S_k + \delta_{jk} S_i + \delta_{ik} S_j) \\ & + \frac{1}{5} (\tilde{b}_{333} - 3\tilde{b}_{113}) [5 S_i S_j S_k - (\delta_{ij} S_k \\ & + \delta_{jk} S_i + \delta_{ik} S_j)] . \end{aligned}$$

Kolizyjnie indukowana hiperpolaryzowalność pary heteroatomów



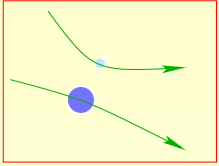
- Kartezjańskie składowe tensora b_{azz} zapisujemy we współrzędnych sferycznych jako:



$$b_{zzz} = -\sqrt{\frac{3}{5}} b_{10} + \sqrt{\frac{2}{5}} b_{30},$$

$$b_{yzz} = \left(-i \frac{1}{\sqrt{30}} (b_{11} + b_{1-1}) + i \sqrt{\frac{2}{15}} (b_{31} + b_{3-1}) \right),$$

Kolizyjnie indukowana hiperpolaryzowalność pary heteroatomów



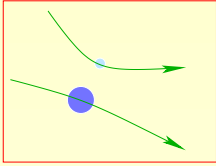
- Kartezjańskie składowe tensora b_{azz} zapisujemy we współrzędnych sferycznych jako:



$$b_{zzz} = -\sqrt{\frac{3}{5}} b_{10} + \sqrt{\frac{2}{5}} b_{30},$$

$$b_{yzz} = \left(-i \frac{1}{\sqrt{30}} (b_{11} + b_{1-1}) + i \sqrt{\frac{2}{15}} (b_{31} + b_{3-1}) \right),$$

Kolizyjnie indukowana hiperpolaryzowalność pary heteroatomów



- Transformacja pomiędzy **laboratoryjnym** i **molekularnym** układem współrzędnych:



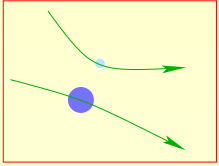
$$b_{lm} = \sum_{m'} D_{m m'}^{l*}(\alpha, \beta, \gamma) \tilde{b}_{lm'}$$



$$\tilde{b}_{10} = -\sqrt{\frac{5}{3}} \tilde{b}_1 \quad \tilde{b}_{30} = \sqrt{\frac{2}{5}} \tilde{b}_3;$$

$$\tilde{b}_1 = \frac{3}{5} (\tilde{b}_{333} + 2\tilde{b}_{311}), \quad \tilde{b}_3 = \tilde{b}_{333} - 3\tilde{b}_{311};$$

Kolizyjnie indukowana hiperpolaryzowalność pary heteroatomów



- Transformacja pomiędzy **laboratoryjnym** i **molekularnym** układem współrzędnych:



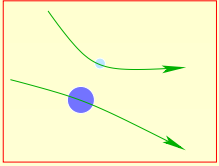
$$b_{lm} = \sum_{m'} D_{m m'}^{l*}(\alpha, \beta, \gamma) \tilde{b}_{lm'}$$



$$\tilde{b}_{10} = -\sqrt{\frac{5}{3}} \tilde{b}_1 \quad \tilde{b}_{30} = \sqrt{\frac{2}{5}} \tilde{b}_3;$$

$$\tilde{b}_1 = \frac{3}{5} (\tilde{b}_{333} + 2\tilde{b}_{311}), \quad \tilde{b}_3 = \tilde{b}_{333} - 3\tilde{b}_{311};$$

Kolizyjnie indukowana hiperpolaryzowalność pary heteroatomów



- Transformacja pomiędzy **laboratoryjnym** i **molekularnym** układem współrzędnych:



$$b_{lm} = \sum_{m'} D_{m m'}^{l*}(\alpha, \beta, \gamma) \tilde{b}_{lm'}$$



$$\tilde{b}_{10} = -\sqrt{\frac{5}{3}} \tilde{b}_1 \quad \tilde{b}_{30} = \sqrt{\frac{2}{5}} \tilde{b}_3;$$

$$\tilde{b}_1 = \frac{3}{5} (\tilde{b}_{333} + 2\tilde{b}_{311}), \quad \tilde{b}_3 = \tilde{b}_{333} - 3\tilde{b}_{311};$$

Hiperpolaryzowalności oraz natężenia.

Wyniki numeryczne

♠ Outline

- Kolizyjnie indukowane hiperpolaryzowalności
 - wartości *ab initio* .
 - przybliżenie multipolowe
- Rozkład widmowy światła hiperrelejowsko rozproszonego; metody kwantowe
- Rozkład widmowy światła hiperrelejowsko rozproszonego; metody klasyczne

Kolizyjne hiperpolaryzowalności

Wyniki numeryczne

♠ Obliczenia **ab initio**; główne kroki metody (Maroulis *et al*)

- The *interaction properties* (wielkości kolizyjnie indukowane)

$$P_{\text{int}}(A \cdots B)(R) = P(A \cdots B)(R) - P(A \cdots X)(R) - P(X \cdots B)(R)$$

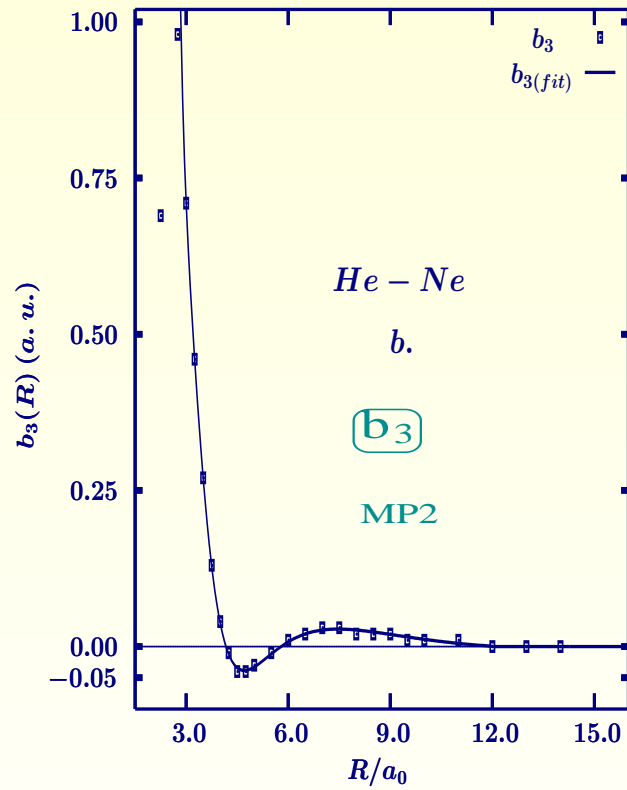
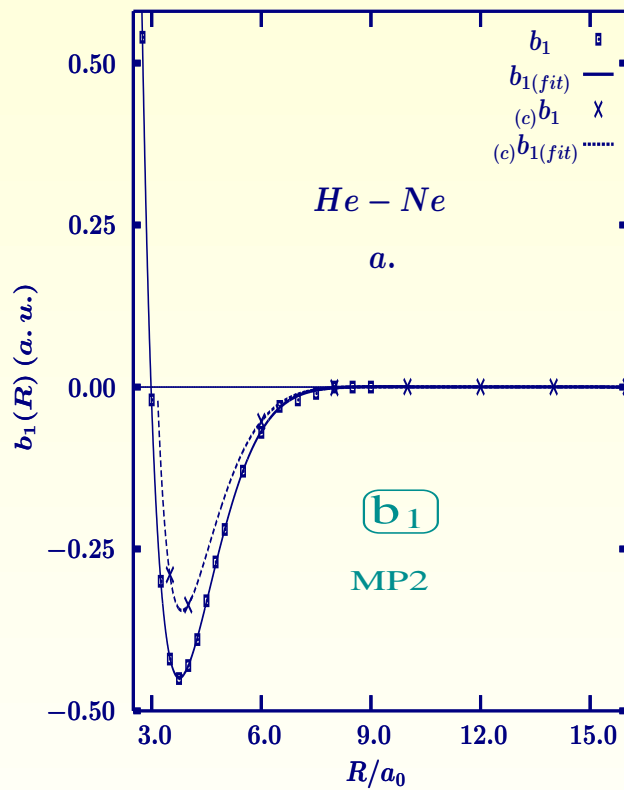
obliczamy metodą Boys-Bernardi (counterpoise- correction method).

- Poziom obliczeń:
 - metoda pola samouzgodnionego - **SCF** (He,Ne,Ar)
 - perturbacyjna metoda Møller-Plesset - **MP2**
(He,Ne,Ar,Kr,Xe)
 - CCSD

Kolizyjne hiperpolaryzowalności

Rezultaty *ab initio* ; przykłady

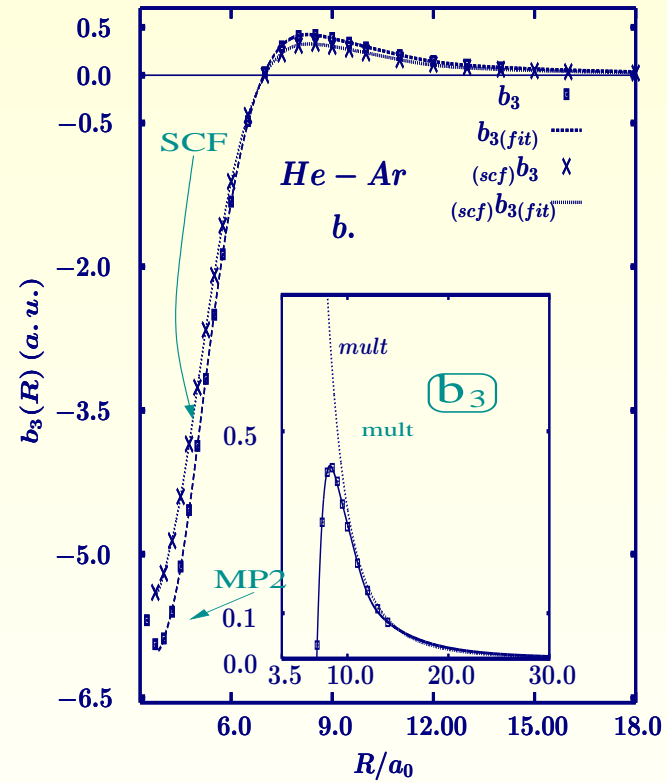
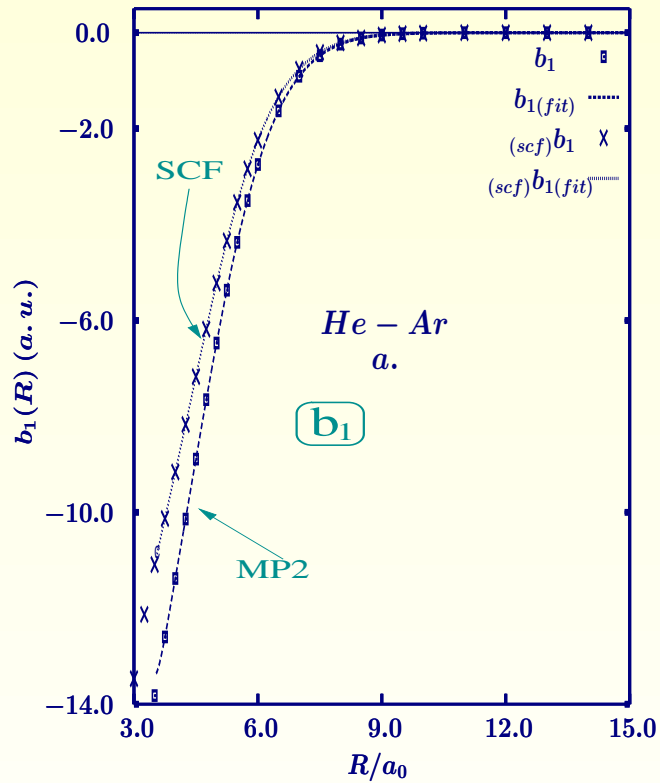
♠ He-Ne



Kolizyjne hiperpolaryzowalności

Rezultaty *Ab initio* ; przykłady

♠ He-Ar



Rozkłady widmowe

Obliczenia

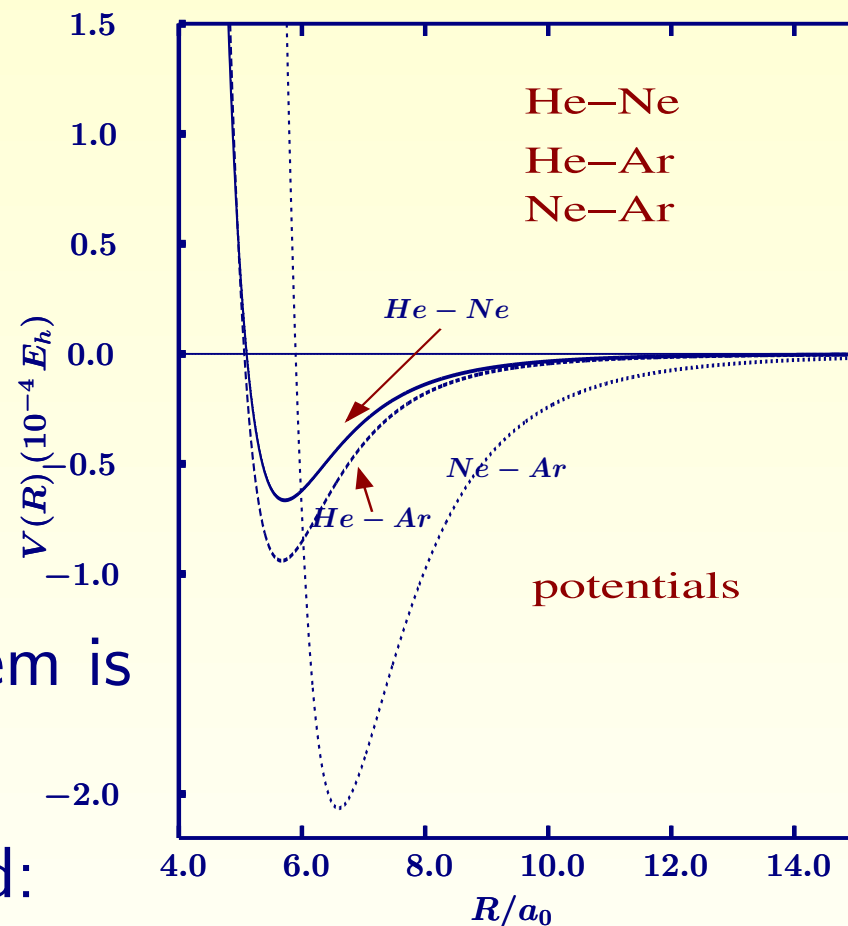
♠ Initial remarks

- In both quantum and classical spectral calculations certain assumptions have to be made about properties of the colliding systems.

One of the most important of them is the choice of the interaction

potential. Two models are applied:

the one developed by Pack *et al* (Kr-Xe case) and the other by Toczyłowski *et al* based on Korona's function.



Rozkłady widmowe

Obliczenia

♠ Obliczenia kwantowe

- Kątowy wkład do widm HR, $H(1)_l^{l'}$ obliczamy w prosty sposób, używając metod teorii momentu pędu (algebry tensów sferycznych).
- Wkład translacyjny, opisany przez elementy macierzowe $(b_{k0})_i^{i'}(E, \omega)$, wymaga rozwiązania równania Schrödingera dla translacyjnego ruchu względnego heteroatomów.
- Użyto metody Numerova w płaszczyźnie zespolonej.

ROZKŁADY WIDMOWE

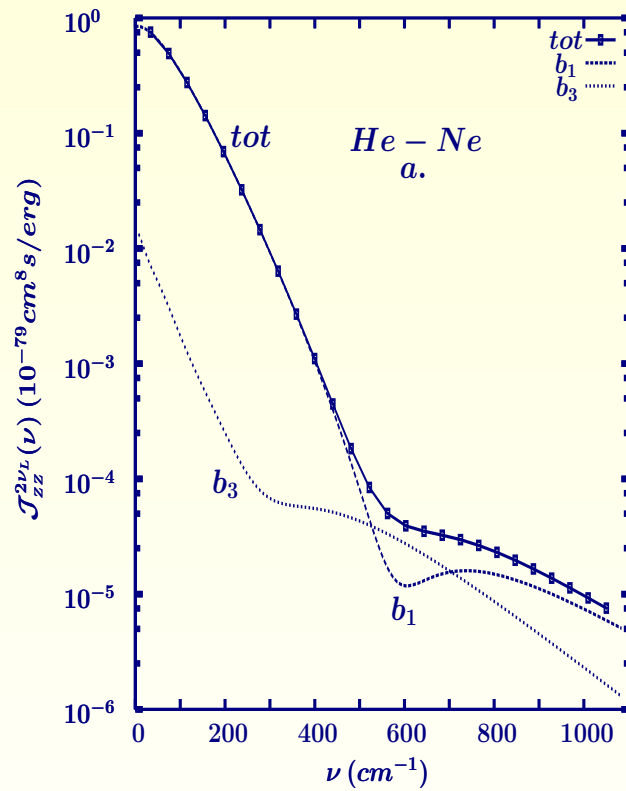
OBLICZENIA

♠ Obliczenia klasyczne

- obliczono klasyczne tory ruchu zderzających się atomów rozwiązując równania Newtona ,
- natężenia światła HR obliczono jako transformaty Fouriera z KI hiperpolaryzowalności
- dysymetryzacja

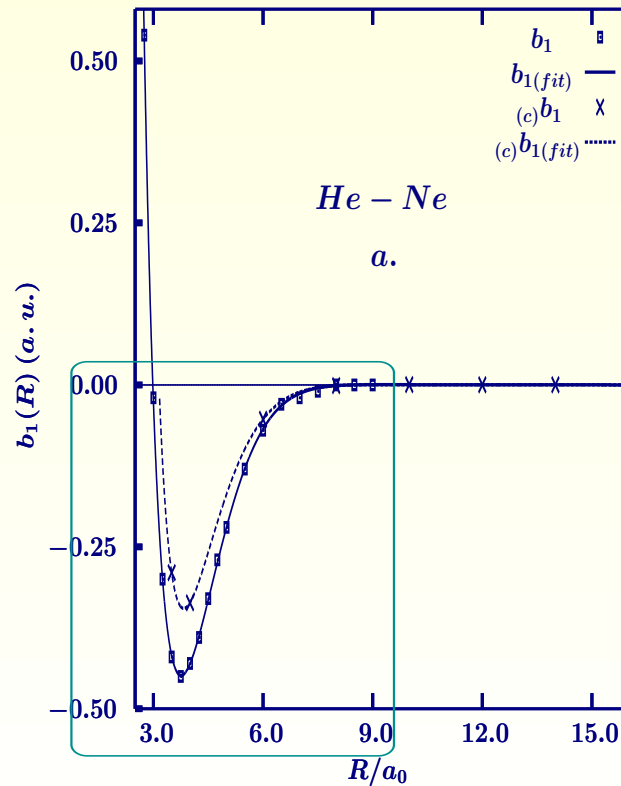
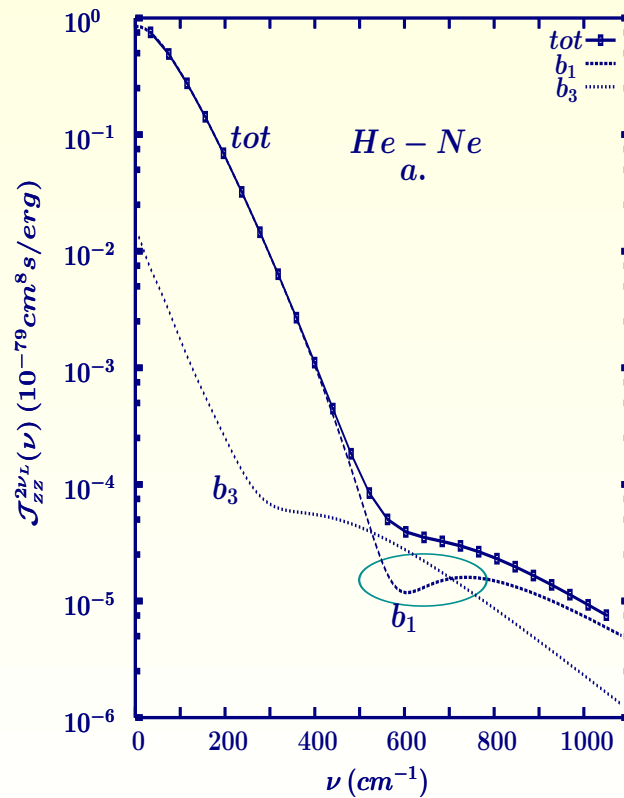
Rozkłady widmowe wyniki numeryczne

♠ He-Ne; polarized component



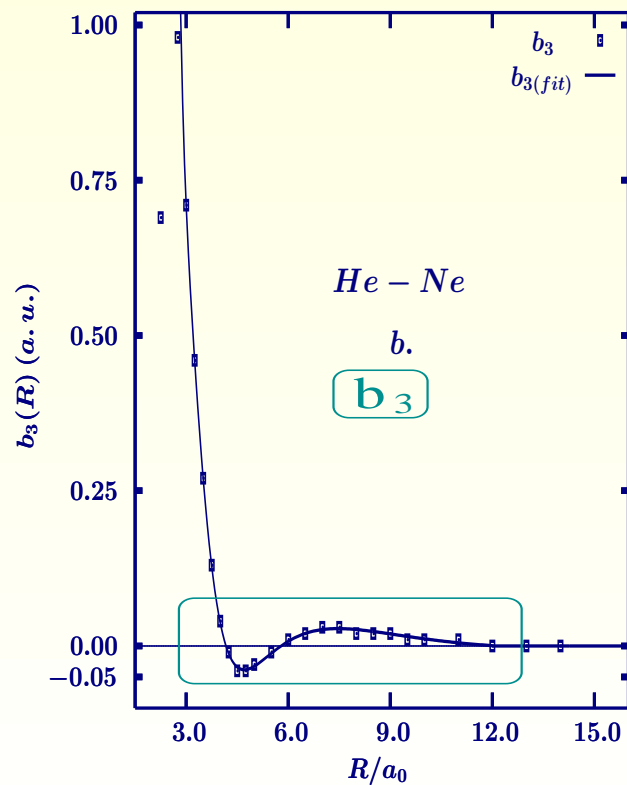
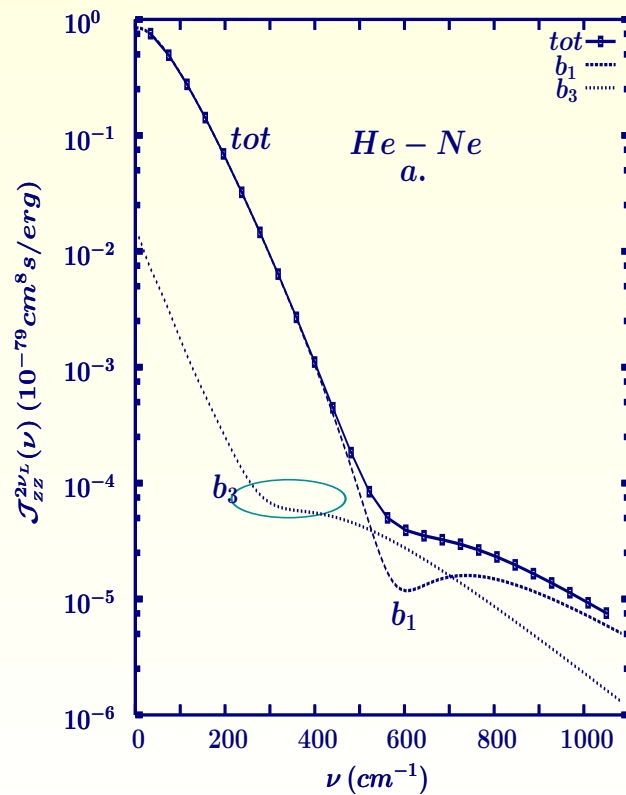
Rozkłady widmowe wyniki numeryczne

♠ He-Ne; polarized component



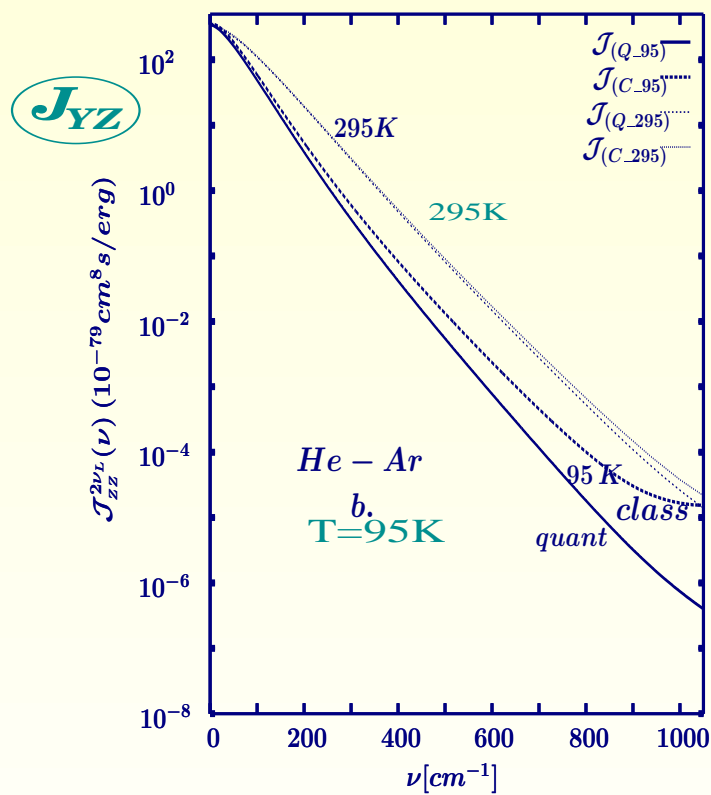
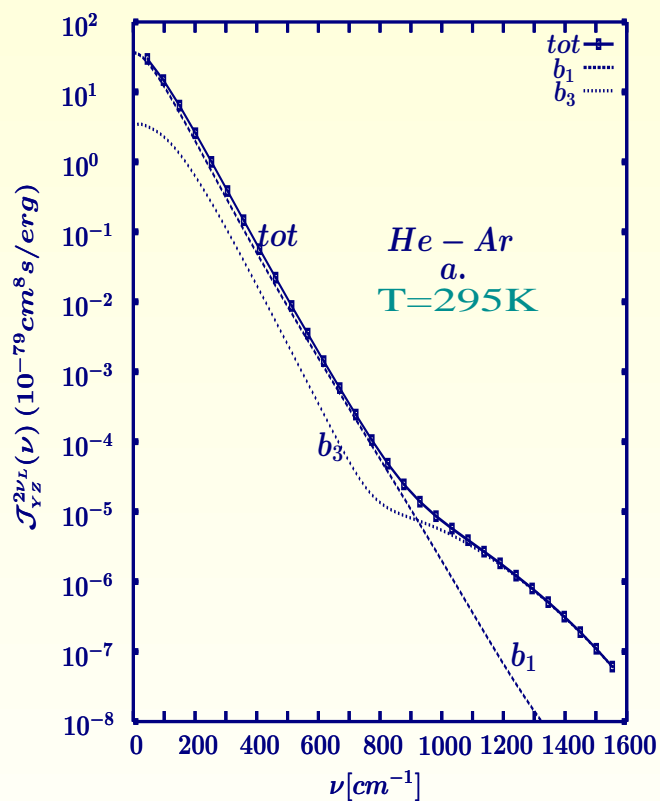
Rozkłady widmowe wyniki numeryczne

♠ He-Ne; polarized component



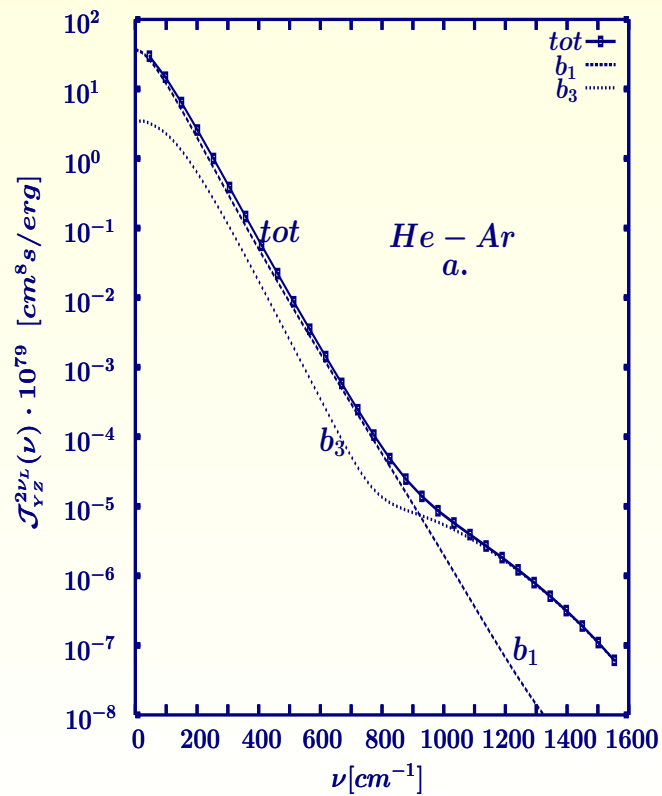
Rozkłady widmowe wyniki numeryczne

♠ He-Ar; polarized and depolarized component



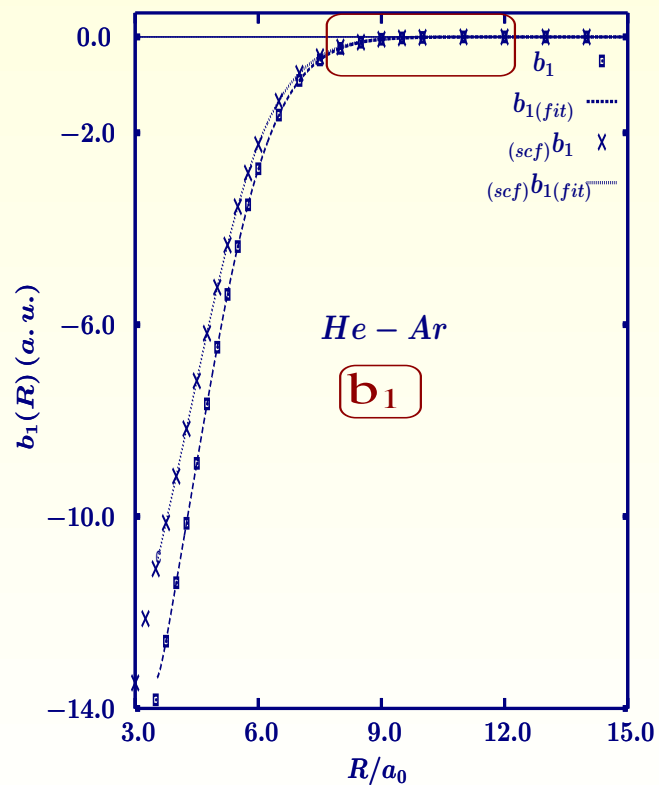
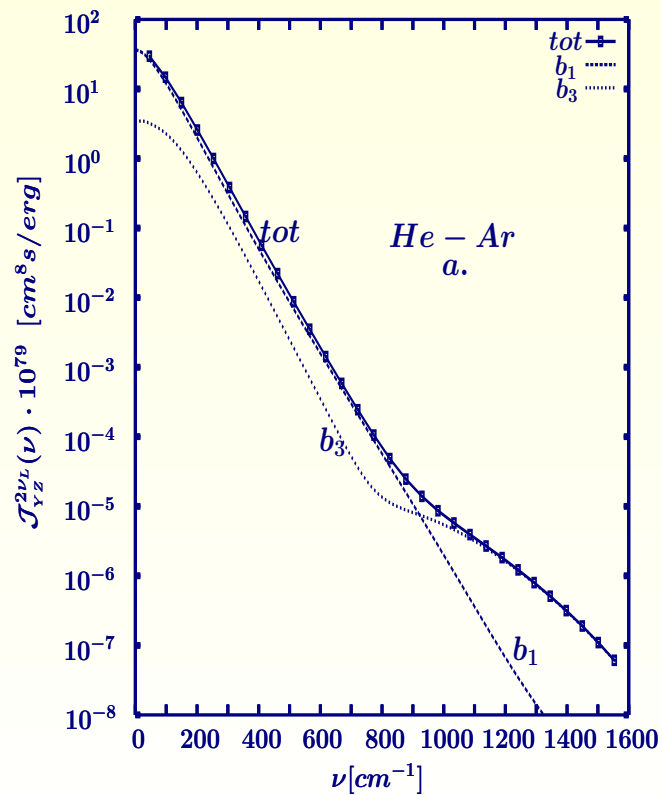
Rozkłady widmowe wyniki numeryczne

♠ He-Ar; polarized and depolarized component



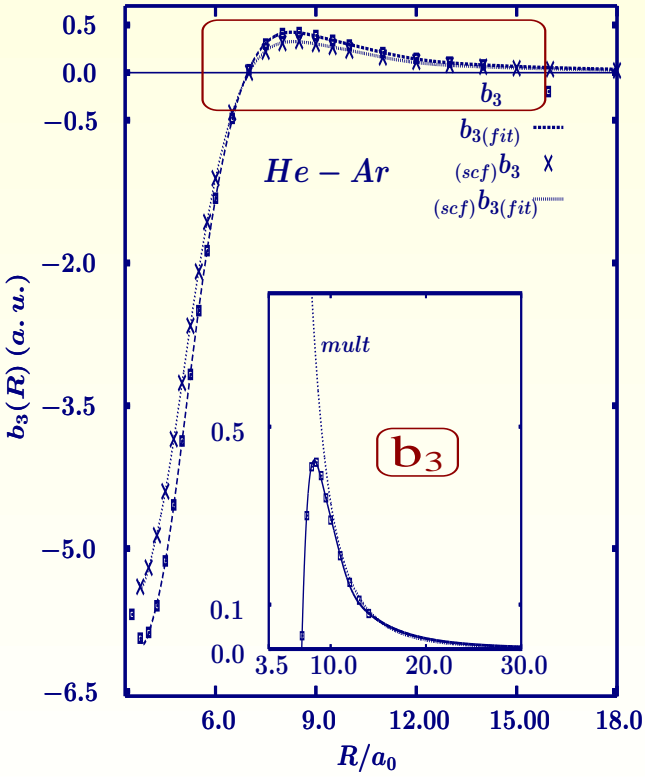
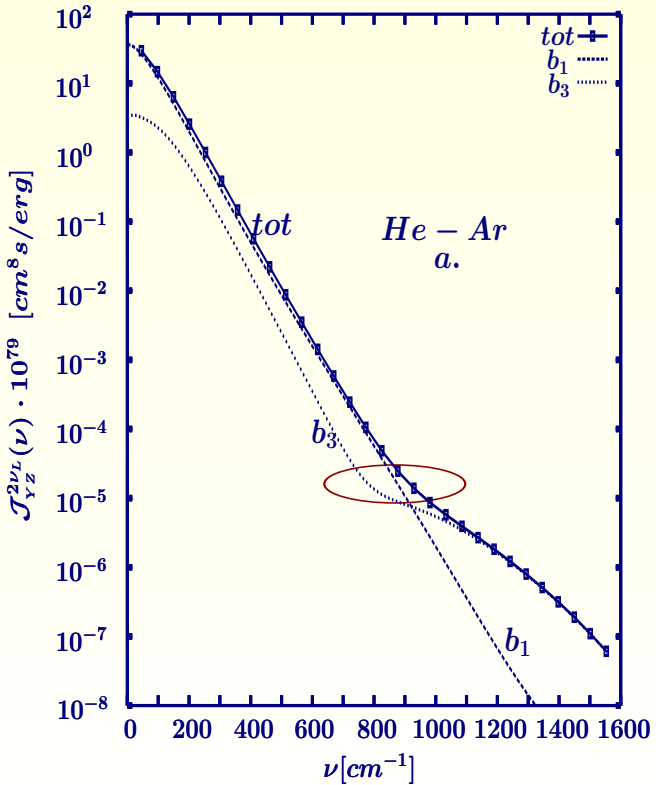
Rozkłady widmowe wyniki numeryczne

♠ He-Ar; polarized and depolarized component



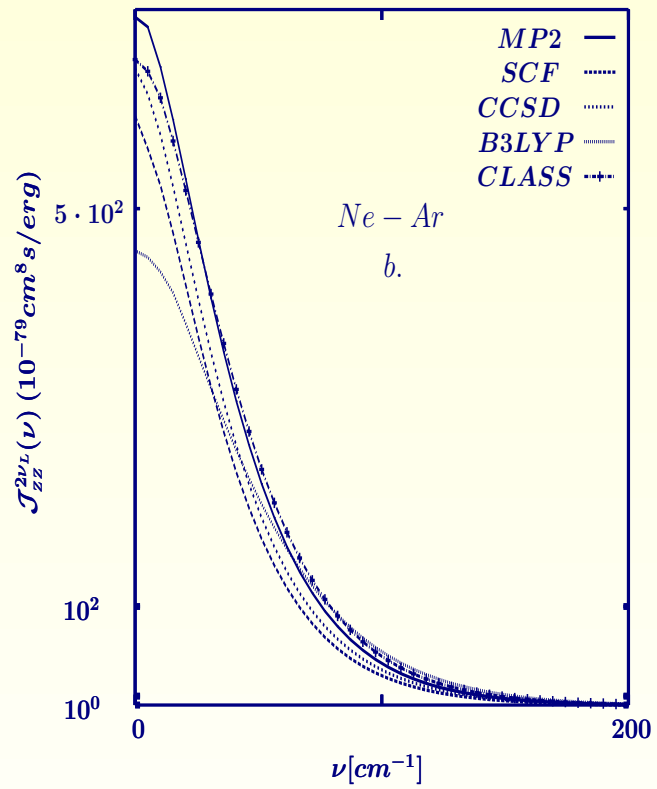
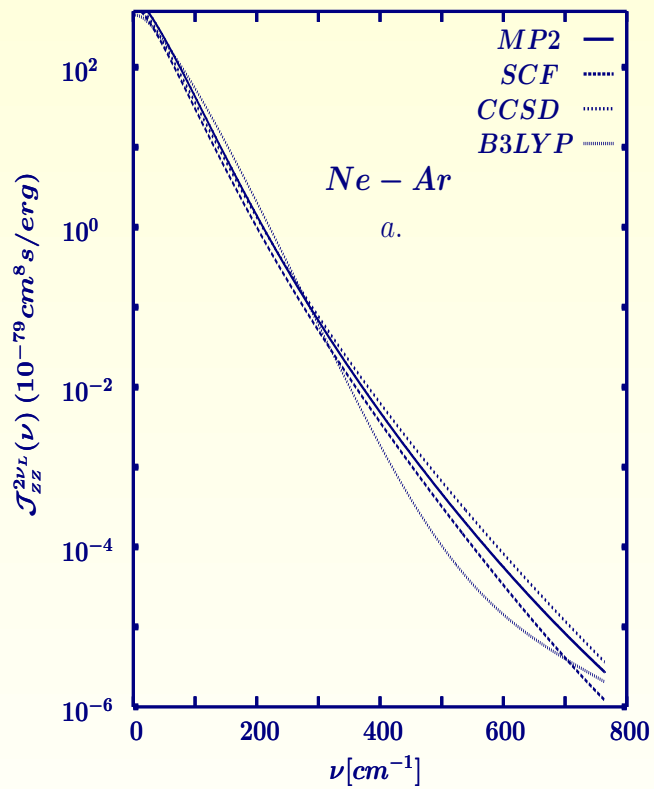
Rozkłady widmowe wyniki numeryczne

♠ He-Ar; polarized and depolarized component



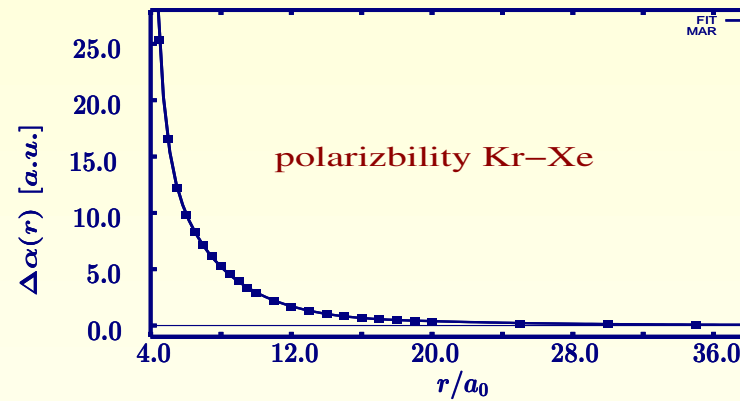
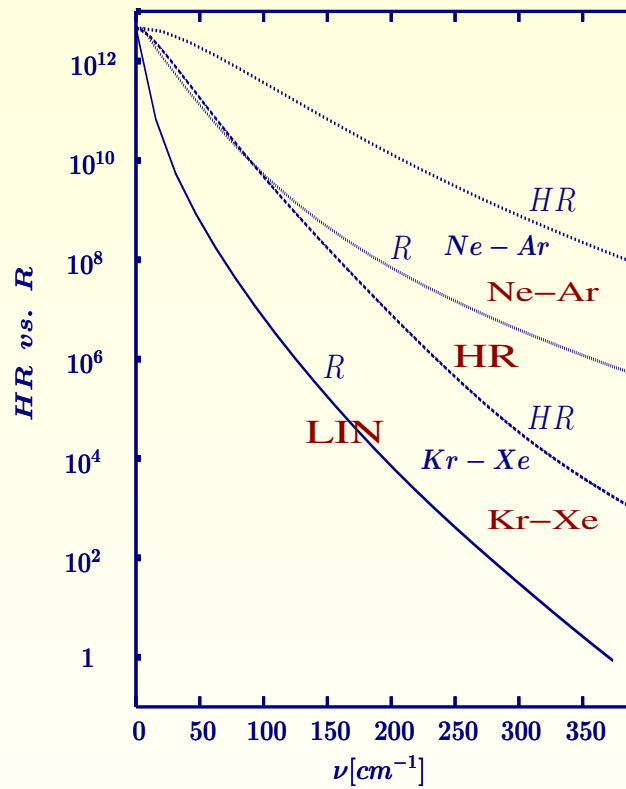
Rozkłady widmowe wyniki numeryczne

♠ Ne-Ar; polarized component



Rozkłady widmowe wyniki numeryczne

♠ Kr-Xe - nonlinear versus linear scattering



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ!

tbancewi@zon12.physd.amu.edu.pl

<http://zon8.physd.amu.edu.pl/> tbancewi