

Wołodymyr Bazhan

Rozpraszanie światła laserowego na pojedynczych
mikrocząstkach

Rozprawa doktorska
wykonana pod kierunkiem
doc. dr hab. Krystyny Kolwas

w

Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk
w Warszawie

31 marca 2004

Doc. dr hab. Krystynie Kolwas
serdecznie dziękuję
za opiekę promotorską
i cierpliwość.

Prof. Maciejowi Kolwasowi
dziękuję za współpracę oraz
cenne krytyczne uwagi.

Spis treści

1	WSTĘP	3
2	CZEŚĆ TEORETYCZNA	4
2.1	Macierzowy formalizm teorii rozpraszania światła	4
2.1.1	Macierz amplitudowa	4
2.1.2	Parametry Stokesa	7
2.1.3	Macierz rozpraszania	9
2.2	Teoria rozpraszania Mie	11
2.2.1	Podstawy teorii Mie	11
2.2.2	Przybliżenie dalekiego pola	16
2.3	Metoda T-macierzowa	18
2.3.1	Podstawy metody T-macierzowej	18
2.3.2	Obliczenia metodą T-macierzową dla pojedynczej cząsteczki	20
2.4	Inne teorie oraz metody numeryczne	22
3	CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	23
3.1	Układ doświadczalny	23
3.1.1	Opis układu doświadczalnego	23
3.1.2	Automatyzacja pomiarów oraz ich opracowywanie	25
3.2	Zachowywanie cząsteczek sodu w obszarze pułapki opto-elektrycznej	28
3.2.1	Cząsteczki sodowe wytwarzane w komórce doświadczalnej	28
3.2.2	”Chmura” cząsteczek sodowych w obszarze pułapki opto-elektrycznej	28
3.2.3	Pojedyncza spuławkowana cząsteczka sodu	34
3.3	Badania zjawiska depolaryzacji światła na cząsteczkach sodu	36
3.3.1	Depolaryzacja światła na ”chmurze” sodowej	36
3.3.2	Depolaryzacja światła na pojedynczej cząsteczce sodu	37
3.3.3	Zależności depolaryzacji światła od parametrów spuławkowania	41
3.3.4	Niesferyczność spuławkowanej cząsteczki sodu oraz zjawisko depolaryzacji	47
3.3.5	Zastosowanie metody T-macierzowej do wyjaśnienia zjawiska depolaryzacji	50
3.4	Ocena rozmiaru spuławkowanej cząsteczki	55
3.4.1	Trudności oszacowania rozmiarów cząsteczek metalowych metodą dopasowywania prążków	55

3.4.2	Oszacowanie rozmiaru spulapkowanej cząsteczki sodu metodą swobodnego spadku w polu grawitacyjnym . . .	57
3.5	Badania rozpraszania światła na cząsteczkach w bliskim polu .	60
3.5.1	Zagadnienie bliskiego pola	60
3.5.2	Obrazowanie sferycznej cząsteczki w bliskim polu . . .	61
3.5.3	Możliwość zastosowania metody obrazowania w badaniach rozproszeniowych	68
4	Dodatek	69
5	Podsumowanie	73
6	Odnośniki	74

1 WSTĘP

Rozpraszanie światła oraz innego rodzaju promieniowania elektromagnetycznego na małych cząsteczkach jest coraz powszechniej stosowane w wielu dziedzinach nauki i techniki. Na przykład rozpraszanie światła jest powszechnie stosowaną metodą w badaniach fizyki atmosfery ziemskiej i planetarnej. Przy jej pomocy, na podstawie parametrów światła rozproszonego, dokonuje się gruntownej analizy struktury, koncentracji, rozmiarów, właściwości optycznych i innych parametrów aerosoli, kropelek wody tworzących chmury, cząsteczek pyłu międzyplanetarnego i kometarnego i tak dalej. Podobne badania strukturalne na podstawie informacji niesionej przez rozproszone światło dokonywane są w medycynie, biologii, chemii. Ostatnio dużą popularnością cieszy się optyczna mikroskopia bliskiego pola, gdzie z pomocą światła rozpraszanego na różnego rodzaju obiektach uzyskuje się nanometrowe rozdzielczości daleko poza przedziałem dyfrakcyjnym. Podstawową teorią rozpraszania światła jest teoria Mie stosowana dla jednorodnych cząsteczek sferycznych. Jednak w naturze występują cząsteczki niesferyczne i przeważnie niejednorodne. Dlatego, kiedy mamy do czynienia z rozpraszaniem światła na takiego rodzaju cząsteczkach, możliwości zastosowania do opisu teorii Mie są ograniczone. Konieczne stało się więc opracowanie takich teorii i metod, które pozwoliły by na poprawną interpretację obserwowanego rozpraszania. Jedną z takich metod stosowanych w fizyce rozpraszania światła na obiektach niesferycznych jest metoda T-macierzowa (w języku angielskim "T-matrix method" albo TMM).

Duża ilość publikacji, monografii i książek poświęconych tematyce rozpraszania światła na obiektach mikroskopowych dotyczy zazwyczaj cząsteczek dielektrycznych. Natomiast badania rozpraszania światła na cząsteczkach o naturze metalicznej są dużo mniej liczne. Ta dysproporcja związana jest z małą ilością naturalnych zjawisk w przyrodzie powiązanych z rozpraszaniem światła na cząsteczkach metalowych. Jednak ostatnimi czasy coraz większym zainteresowaniem wśród fizyków i chemików cieszą się badania nad klasterami oraz mikrocząsteczkami metalowymi wytwarzanymi sztucznie. Buduje się różnego rodzaju urządzenia wytwarzające takie niezwykle ciekawe obiekty czy to z pomocą strumieni naddźwiękowych, czy wiązek laserowych oddziaływujących z nasyconymi parami różnych metali. By badać rozpraszanie światła na pojedynczych cząsteczkach, niezbędne jest ich spulapkowanie.

Tematem tej pracy jest badanie rozpraszania światła na mikrocząsteczkach metalowych, a dokładnie sodowych, wytwarzanych metodą laserową oraz pulapkowanych w zmodyfikowanej kwadрупolowej pułapce Paula. Znacząca część pracy poświęcona jest próbom zastosowania różnego typu teorii i metod obliczeniowych do interpretacji wyników doświadczeń związanych z rozpraszaniem

niem światła na badanych cząsteczkach.

Praca składa się z dwóch zasadniczych części: części poświęconej teoriom rozpraszania i części doświadczalnej. W części teoretycznej przedstawione zostały niezbędne do zrozumienia następnej części podstawy macierzowego formalizmu teorii rozpraszania światła, podstawy teorii Mie oraz metody T-macierzowej dla cząsteczek niesferycznych. Zamykający rozdział tej części jest krótkim przeglądem obecnego stanu technik i metod numerycznych rozwijanych poprzez naukowców z całego świata zaangażowanych w fizykę rozpraszania światła.

Część doświadczalna składa się z pięciu wyodrębnionych tematów poświęconych opisowi układu doświadczalnego oraz automatyzacji pomiarów, analizie zachowania cząsteczek sodu podczas pułapkowania, badań ciekawego zjawiska depolaryzacji światła rozproszonego przez pojedynczą cząsteczkę, metod oszacowania promienia badanego obiektu rozwiniętych na potrzeby również i innych badań prowadzonych w naszym zespole oraz badań obrazowania cząsteczek sferycznych w bliskim polu.

W Dodatku zaprezentowane są krótkie opisy opracowanych i stosowanych w przeprowadzonych badaniach pakietów programowych. Pracę zamykają Podsumowanie i odnośniki do literatury.

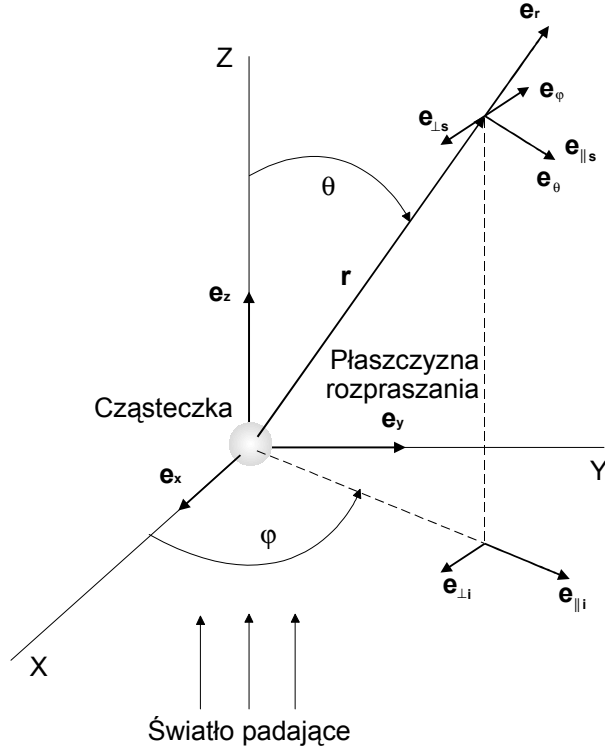
W kontekście prac zespołu ta praca jest jedną z prac zamykających pewien etap badań cząsteczek sodowych z wykorzystaniem technik pułapkujących. Zdobyte umiejętności znajdują swą kontynuację w obecnie przeprowadzanych w zespole badaniach rozpraszania światła na pułapkowanych kropelkach wody oraz wody z inkluzjami (kulkami dielektrycznymi, fulerenami, sadzą i.t.d.). W szczególności procedury numeryczne powstałe w ramach tej pracy służą do wyznaczenia rozmiaru oraz współczynnika załamania lewitowanych kropli [1].

2 CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1 Macierzowy formalizm teorii rozpraszania światła

2.1.1 Macierz amplitudowa

Rozpatrzmy dowolną cząsteczkę, oświetloną światłem monochromatycznym. Fala świetlna jest płaską, poprzeczną falą elektromagnetyczną. Kierunkiem rozchodzenia światła niech będzie oś z (rys. 1). Dowolny punkt cząsteczki może być wybrany za początek kartezjańskiego układu współrzędnych (x, y, z) . Kierunek obserwacji fali świetlnej \mathbf{e}_r oraz kierunek wzdłuż wiązki \mathbf{e}_z definiują tak zwaną płaszczyznę rozpraszania światła. Płaszczyzna rozpraszania



Rysunek 1: Rozpraszanie światła na dowolnej cząsteczce.

jednoznacznie zdefiniowana jest azymutalnym kątem φ , z wyjątkiem przypadków, kiedy \mathbf{e}_r jest równoległy do osi z . W takich przypadkach ($\mathbf{e}_r = \pm \mathbf{e}_z$) dowolna płaszczyzna zawierająca oś z może służyć jako płaszczyzna rozpraszania. Wektor \mathbf{E}_i padającego pola elektrycznego fali świetlnej leżącego w płaszczyźnie xy wygodnie jest rozłożyć na składową równoległą ($E_{\parallel i}$) oraz składową prostopadłą ($E_{\perp i}$) do płaszczyzny rozpraszania:

$$\mathbf{E}_i = (E_{0\parallel} \mathbf{e}_{\parallel i} + E_{0\perp} \mathbf{e}_{\perp i}) \exp(i\mathbf{k}z - i\omega t) = E_{\parallel i} \mathbf{e}_{\parallel i} + E_{\perp i} \mathbf{e}_{\perp i}, \quad (2.1)$$

gdzie $k = 2\pi N/\lambda$ - jest wartością bezwzględną wektora falowego w środowisku, otaczającym cząsteczkę, N - współczynnik załamania otoczenia cząsteczki, a λ - długość fali świetlnej w próżni. Jednostkowe wektory ortonormalnej bazy

$$\mathbf{e}_{\perp i} = \sin \varphi \mathbf{e}_x - \cos \varphi \mathbf{e}_y, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{e}_{\parallel i} = \cos \varphi \mathbf{e}_x + \sin \varphi \mathbf{e}_y, \quad (2.3)$$

razem z \mathbf{e}_z tworzą układ prawoskrętny:

$$\mathbf{e}_{\perp i} \times \mathbf{e}_{\parallel i} = \mathbf{e}_z. \quad (2.4)$$

Oprócz tego, mamy

$$\mathbf{e}_{\perp i} = -\mathbf{e}_\varphi, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{e}_{\parallel i} = \sin \theta \mathbf{e}_r + \cos \theta \mathbf{e}_\theta, \quad (2.6)$$

gdzie \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_θ , \mathbf{e}_φ - wektory jednostkowe ortonormalnej bazy, związanej ze sferycznym układem współrzędnych (r, θ, φ) . Jeżeli składowe padającego pola w kierunkach x i y oznaczyć przez E_{xi} oraz E_{yi} , to otrzymamy:

$$E_{\parallel i} = \cos \varphi E_x + \sin \varphi E_y i, \quad (2.7)$$

$$E_{\perp i} = \sin \varphi E_x - \cos \varphi E_y i. \quad (2.8)$$

W dalekiej odległości od początku współrzędnych, czyli w polu dalekim, rozproszone światło staje się poprzeczne i może być zapisane w następujący sposób:

$$\mathbf{E}_s = E_{\parallel s} \mathbf{e}_{\parallel s} + E_{\perp s} \mathbf{e}_{\perp s} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{e}_{\parallel s} = \mathbf{e}_\theta, \quad \mathbf{e}_{\perp s} = -\mathbf{e}_\varphi, \quad \mathbf{e}_{\perp s} \times \mathbf{e}_{\parallel s} = \mathbf{e}_r. \quad (2.10)$$

Wektor $\mathbf{e}_{\parallel s}$ jest równoległy, a wektor $\mathbf{e}_{\perp s}$ jest prostopadły do płaszczyzny rozpraszania. W związku z liniowością równań Maxwella po uwzględnieniu warunków brzegowych, zawsze istnieje możliwość wyrażenia pola elektrycznego światła rozproszonego jako kombinacji liniowej pola padającego. Związek między polami padającym E_i a rozproszonym E_s zrzecznie jest zapisać w postaci macierzowej:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix}, \quad (2.11)$$

gdzie elementy $S_j (j = 1, 2, 3, 4)$ są elementami amplitudowej macierzy rozpraszania która zależy zazwyczaj od kąta rozpraszania θ i kąta azymutalnego φ (dla cząsteczek sferycznych).

Istnieją różne konwencje zapisu pola padającego oraz rozproszonego. Powyższy zapis zgodny jest z zapisem stosowanym przez Bohrena oraz Huffmana [2]. W literaturze często spotykamy również inne następujące oznaczenia składowych pola elektrycznego:

$$E_H = E_p = E_{\parallel s}, \quad (2.12)$$

$$E_V = E_s = E_{\perp s}. \quad (2.13)$$

Wybór oznaczeń związany jest z tradycjami zespołów prowadzących badania w dziedzinie rozpraszania światła. W naszym wypadku wybór padł na konwencje $V - H$, gdzie "V" oznacza składową pionową (wertykalną) względem płaszczyzny rozpraszania, a "H" oznacza składową równoległą (horyzontalną) względem płaszczyzny rozpraszania. W takiej konwencji związek między polami padającym i rozproszonym (2.11) wygląda następująco:

$$\begin{pmatrix} E_H^s \\ E_V^s \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_H^i \\ E_V^i \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

2.1.2 Parametry Stokesa

Fotometryczne oraz polarymetryczne optyczne metody pomiarowe nie umożliwiają bezpośredniego pomiaru pola elektrycznego wiązki światła, lecz wielkości które są kwadratową kombinacją składowych pola elektrycznego. Dlatego wygodnie jest operować tak zwanymi parametrami Stokesa I , Q , U oraz V :

$$I = E_H E_H^* + E_V E_V^*, \quad (2.15)$$

$$Q = E_H E_H^* - E_V E_V^*, \quad (2.16)$$

$$U = E_H E_V^* + E_V E_H^*, \quad (2.17)$$

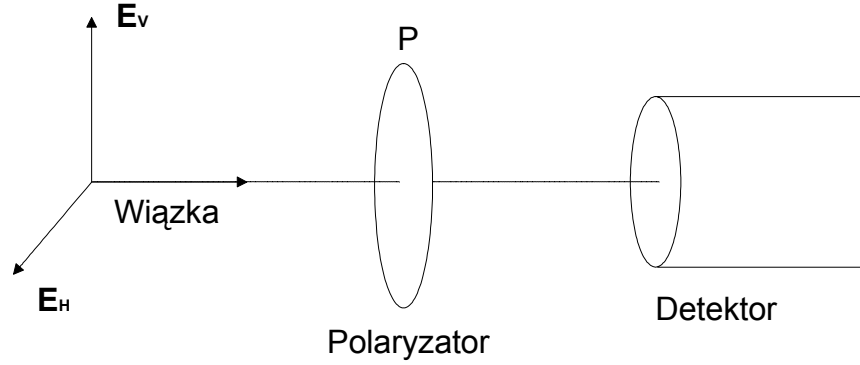
$$V = i(E_H E_V^* - E_V E_H^*), \quad (2.18)$$

gdzie gwiazdka oznacza odpowiednią wartość sprzężoną. Wyobraźmy sobie parę wirtualnych eksperymentów, które mogą być przeprowadzone z dowolną monochromatyczną wiązką, detektorem oraz polaryzatorem umieszczonym przed detektorem. Detektor reaguje na padające natężenie światła niezależnie od polaryzacji, a polaryzatory są idealne. Pole elektryczne padającej wiązki światła \mathbf{E} można rozłożyć na składowe ortogonalne: poziomą \mathbf{E}_H i pionową \mathbf{E}_V (rys. 2).

Eksperyment 1. Brak polaryzatora.

Jeżeli na drodze padającej wiązki nie ma polaryzatora, to natężenie światła I , rejestrowane przez detektor równe jest $E_H E_H^* + E_V E_V^*$, co odpowiada pierwszemu parametru Stokesa.

Eksperyment 2. Polaryzator liniowy z płaszczyzną polaryzacji poziomą lub pionową.



Rysunek 2: Schemat pomiaru natężenia wiązki przechodzącej przez polaryzator P.

1) Jeżeli płaszczyzna polaryzacji ustawiona jest poziomo; amplituda fali która przeszła wynosi E_H , a rejestrowane natężenie I_H , równe jest $E_H E_H^*$.

2) Jeżeli płaszczyzna polaryzacji ustawiona jest pionowo; amplituda fali, która przeszła wynosi E_V , a natężenie rejestrowane I_V , równe jest $E_V E_V^*$.

Różnica między dwiema zmierzonymi natężeniami wynosi

$$I_H - I_V = E_H E_H^* - E_V E_V^*, \quad (2.19)$$

co odpowiada drugiemu parametru Stokesa - Q .

Eksperyment 3. Polaryzatory liniowe skrócone są o $+45^\circ$ lub -45° .

1) Niech polaryzator liniowy skrócony jest o $+45^\circ$; amplituda fali która przeszła wynosi $(E_H + E_V)/\sqrt{2}$, a rejestrowane natężenie I_+ , równe jest $(E_H E_H^* + E_H E_V^* + E_V E_H^* + E_V E_V^*)/\sqrt{2}$.

2) Niech polaryzator liniowy skrócony jest o -45° ; amplituda fali która przeszła wynosi $(E_H - E_V)/\sqrt{2}$, a rejestrowane natężenie I_- , równe jest $(E_H E_H^* - E_H E_V^* - E_V E_H^* + E_V E_V^*)/\sqrt{2}$.

Różnica między dwiema zmierzonymi natężeniami wynosi

$$I_+ - I_- = E_H E_V^* + E_V E_H^*, \quad (2.20)$$

co odpowiada trzeciemu parametru Stokesa - U .

Eksperyment 4. Polaryzator kołowy.

1) Polaryzator polaryzuje kołowo - prawoskrętnie; amplituda fali która przeszła wynosi $(E_H - iE_V)/\sqrt{2}$, a rejestrowane natężenie I_R , równe jest $(E_H E_H^* - iE_H E_V^* + iE_V E_H^* + E_V E_V^*)/\sqrt{2}$.

2) Polaryzator polaryzuje kołowo - lewoskrętnie; amplituda fali która przeszła wynosi $(E_H + iE_V)/\sqrt{2}$, a rejestrowane natężenie I_L , równe jest $(E_H E_H^* + iE_H E_V^* - iE_V E_H^* + E_V E_V^*)/\sqrt{2}$.

Różnica między dwiema zmierzonymi natężeniami wynosi

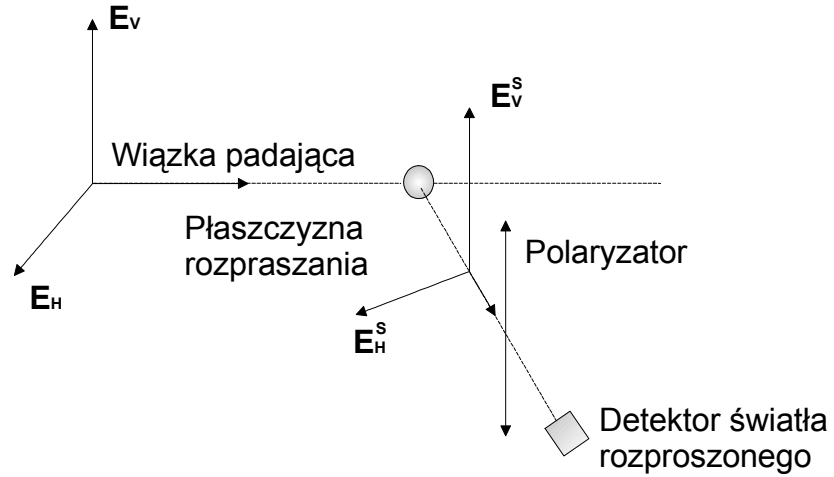
$$I_R - I_L = i(E_H E_V^* - E_V E_H^*), \quad (2.21)$$

co odpowiada czwartemu parametru Stokesa - V .

Wszystkie parametry Stokesa mają ten sam wymiar: energia na jednostkę powierzchni na jednostkę czasu dla jednostki długości fali. Pierwszy parametr Stokesa wyznacza całkowitą energię strumienia. Parametry Q i U opisują stan liniowej a parametr V kołowej polaryzacji światła.

2.1.3 Macierz rozpraszania

Wyobraźmy sobie że detektor jest umieszczony daleko od cząsteczki, na której rozprasza się płaska monochromatyczna fala świetlna. Między cząsteczką a detektorem umieszczane są różne polaryzatory jak to było opisano w poprzednim rozdziale (rys. 3). Rejestrując odpowiednio natężenia światła, otrzymu-



Rysunek 3: Schemat pomiaru natężenia wiązki przechodzącej przez polaryzator P.

jemy parametry Stokesa dla światła rozproszonego na cząsteczce:

$$I_s = E_H^s E_H^{s*} + E_V^s E_V^{s*}, \quad (2.22)$$

$$Q_s = E_H^s E_H^{s*} - E_V^s E_V^{s*}, \quad (2.23)$$

$$U_s = E_H^s E_V^{s*} + E_V^s E_H^{s*}, \quad (2.24)$$

$$V_s = i(E_H^s E_V^{s*} - E_V^s E_H^{s*}). \quad (2.25)$$

Związek pomiędzy parametrami Stokesa dla padającego oraz rozproszonego światła wynika z amplitudowej macierzy rozpraszania (2.11):

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

gdzie

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{1}{2} (|S_1|^2 + |S_2|^2 + |S_3|^2 + |S_4|^2), \\ S_{12} &= \frac{1}{2} (|S_2|^2 - |S_1|^2 + |S_4|^2 - |S_3|^2), \\ S_{13} &= \operatorname{Re}\{S_2 S_3^* + S_1 S_4^*\}, \\ S_{14} &= \operatorname{Im}\{S_2 S_3^* - S_1 S_4^*\}, \\ S_{21} &= \frac{1}{2} (|S_2|^2 - |S_1|^2 - |S_4|^2 + |S_3|^2), \\ S_{22} &= \frac{1}{2} (|S_1|^2 + |S_2|^2 - |S_3|^2 - |S_4|^2), \\ S_{23} &= \operatorname{Re}\{S_2 S_3^* - S_1 S_4^*\}, \\ S_{24} &= \operatorname{Im}\{S_2 S_3^* + S_1 S_4^*\}, \\ S_{31} &= \operatorname{Re}\{S_2 S_4^* + S_1 S_3^*\}, \\ S_{32} &= \operatorname{Re}\{S_2 S_4^* - S_1 S_3^*\}, \\ S_{33} &= \operatorname{Re}\{S_1 S_2^* + S_3 S_4^*\}, \\ S_{34} &= \operatorname{Im}\{S_2 S_1^* + S_4 S_3^*\}, \\ S_{41} &= \operatorname{Im}\{S_2^* S_4 + S_3^* S_1\}, \\ S_{42} &= \operatorname{Im}\{S_2^* S_4 - S_3^* S_1\}, \\ S_{43} &= \operatorname{Im}\{S_1 S_2^* - S_3 S_4^*\}, \\ S_{44} &= \operatorname{Im}\{S_1 S_2^* - S_3 S_4^*\}, \end{aligned}$$

gdzie S_j ($j = 1, 2, 3, 4$) są elementami amplitudowej macierzy rozpraszania.

Macierz (2.26) o wymiarze 4×4 jest macierzą Mullera dla pojedynczego obiektu rozpraszającego. W ogólności: wszystkie szesnaście elementów macierzy może być niezerowych, ale nie wszystkie są niezależne: tylko siedem z nich odpowiadających czterem wielkościami bezwzględny $|S_j|$ ($j = 1, 2, 3, 4$) oraz trzem różnicom faz między S_j , mogą być niezależne. W wyniku tego, między S_{ij} powinno istnieć dziewięć niezależnych relacji, które są dokładnie opisane w [2].

Jeżeli na pojedynczą cząsteczkę pada niespolaryzowane światło o natężeniu I_i , to parametry Stokesa dla światła rozproszonego mogą być zapisane jako:

$$\frac{I_s}{I_i} = S_{11}, \quad (2.27)$$

$$\frac{Q_s}{I_i} = S_{21}, \quad (2.28)$$

$$\frac{U_s}{I_i} = S_{31}, \quad (2.29)$$

$$\frac{V_s}{I_i} = S_{41}. \quad (2.30)$$

Z (2.27, 2.28) wynika, że element S_{11} charakteryzuje rozkład kątowy rozproszonego światła, gdy na cząsteczkę pada niespolaryzowana wiązka. Jeżeli padające światło spolaryzowane jest odpowiednio równoległe i prostopadłe do płaszczyzny rozpraszania, to dla danego kierunku rozpraszania otrzymamy, że S_{12} jest

$$S_{12} = \frac{1}{2} \frac{(I_H - I_V)}{I_i} \quad (2.31)$$

gdzie I_H i I_V - natężenia światła rozproszonego, spolaryzowanego równoległe i prostopadłe do płaszczyzny rozpraszania.

2.2 Teoria rozpraszania Mie

2.2.1 Podstawy teorii Mie

Gustaw Mie w 1908 r. opracował i opublikował swoją uniwersalną teorię dotyczącą rozpraszania światła na sferycznych cząsteczkach. Mie założył, że na jednorodną, izotropową, niemagnetyczną cząsteczkę o kształcie sferycznym pada płaska fala świetlna. Pole elektromagnetyczne \mathbf{E}_{ext} w otaczającej cząsteczkę nieprzewodzącej i niemagnetycznej przestrzeni jest superpozycją pola padającego \mathbf{E}_i i pola rozproszonego \mathbf{E}_s i może być przedstawione w następujący sposób:

$$\mathbf{E}_{ext} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s, \quad (2.32)$$

$$\mathbf{H}_{ext} = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s. \quad (2.33)$$

Biorąc pod uwagę brak ładunku elektrycznego oraz warunki ciągłości składowych stycznych pól elektrycznego i magnetycznego na powierzchni cząsteczki, klasyczne rozwiązanie teorii Mie jest rozwiązaniem następujących

czasowo niezależnych równań Maxwella [3]:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (2.34)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (2.35)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = k_2 \mathbf{H}, \quad (2.36)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -k_1 \mathbf{E}, \quad (2.37)$$

gdzie

$$k_1 = \frac{i\omega}{c} \left[\varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right],$$

$$k_2 = \frac{i\omega}{c},$$

gdzie ε i σ - jest stała dielektryczna oraz przewodność ośrodka propagacji fali świetlnej.

Z równań Maxwella wynikają równania falowe dla pól elektrycznego i magnetycznego:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad (2.38)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \quad (2.39)$$

gdzie $k^2 = -k_1 k_2$ - kwadrat liczby falowej k (zespolonej wewnątrz cząsteczki oraz rzeczywistej poza nią) fali świetlnej. Korzystając z równań (2.34-2.37), (2.38) i (2.39) możemy zdefiniować wielkości pól elektrycznego i magnetycznego w każdym punkcie wewnątrz cząsteczki i poza nią.

Biorąc pod uwagę symetrię sferyczną cząsteczki, rozwiązanie równania falowego można zapisać w postaci sumy wektorów sferycznych harmonik \mathbf{M}_n i \mathbf{N}_n , zdefiniowanych w następujący sposób:

$$\mathbf{M}_n = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_n), \quad (2.40)$$

$$k\mathbf{N}_n = \nabla \times \mathbf{M}_n, \quad (2.41)$$

gdzie funkcja skalarna $\psi_n(r, \theta, \varphi)$ jest rozwiązaniem skalarnego równania falowego, typu:

$$\nabla^2 \psi_n + k^2 \psi_n = 0. \quad (2.42)$$

Funkcje skalarną $\psi_n(r, \theta, \varphi)$ można przedstawić w postaci iloczynu funkcji $R(r)$, $\Theta(\theta)$ oraz $\Phi(\varphi)$, które są rozwiązaniami następujących równań różniczkowych:

$$\frac{d^2(rR)}{dr^2} + (k^2 - \frac{\alpha}{r^2})rR = 0, \quad (2.44)$$

$$\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta}) + (\alpha - \frac{\beta}{\sin^2 \theta})\Theta = 0, \quad (2.45)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \beta\Phi = 0, \quad (2.46)$$

gdzie α i β są stałymi całkowania. Rozwiązanie równań (2.44-2.46) występuje w postaci następujących funkcji generujących:

$$\psi_{on}^{(1)} = \sin \varphi P_n^1(\cos \theta) j_n(kr), \quad (2.47)$$

$$\psi_{en}^{(1)} = \cos \varphi P_n^1(\cos \theta) j_n(kr), \quad (2.48)$$

gdzie $P_n^1(\cos \theta)$ - jest wielomian Legandra; $j_n(kr)$ - jest funkcją sferyczną Bessela pierwszego rodzaju rzędu n ; k - jest wartością bezwzględną wektora falowego w otoczeniu cząsteczki. Korzystając z równań (2.40), (2.41), (2.47) i (2.48) otrzymujemy cztery funkcje wektorowe $\mathbf{M}_{on}^{(1)}$, $\mathbf{M}_{en}^{(1)}$, $\mathbf{N}_{on}^{(1)}$ oraz $\mathbf{N}_{en}^{(1)}$. Rozkład pól elektrycznego oraz magnetycznego padającej fali świetlnej w postaci wektorów sferycznych harmonik jest następujący:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} i^n E_0 \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [\mathbf{M}_{on}^{(1)} - i\mathbf{N}_{en}^{(1)}], \quad (2.49)$$

$$\mathbf{H}_i = - \left(\frac{k}{\omega} \right) \sum_{n=1}^{\infty} i^n E_0 \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [\mathbf{M}_{en}^{(1)} + i\mathbf{N}_{on}^{(1)}], \quad (2.50)$$

gdzie E_0 - jest amplituda pola elektrycznego światła padającego; oznaczenia o i e dotyczą nieparzystych i parzystych składowych multipolowych.

Analogicznie dla pól elektrycznego i magnetycznego wewnątrz cząsteczki, otrzymujemy:

$$\mathbf{E}_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} i^n E_0 \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [c_n \mathbf{M}_{on}^{(1)} - i d_n \mathbf{N}_{en}^{(1)}], \quad (2.51)$$

$$\mathbf{H}_{int} = - \left(\frac{k_{int}}{\omega} \right) \sum_{n=1}^{\infty} i^n E_0 \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [d_n \mathbf{M}_{en}^{(1)} + i c_n \mathbf{N}_{on}^{(1)}], \quad (2.52)$$

gdzie k_{int} - jest wartością bezwzględną wektora falowego fali świetlnej propagującej się wewnątrz cząsteczki; c_n , d_n - są zespolone współczynniki rozkładu (współczynniki Mie).

W przypadku pola rozproszonego, generujące funkcje skalarne przyjmują następującą postać:

$$\psi_{on}^{(3)} = \sin \varphi P_n^1(\cos \theta) h_n^{(1)}(kr), \quad (2.53)$$

$$\psi_{en}^{(3)} = \cos \varphi P_n^1(\cos \theta) h_n^{(1)}(kr), \quad (2.54)$$

gdzie $h_n^{(1)}(kr)$ - jest funkcją sferyczną Hankela pierwszego rodzaju rzędu n . Ostatecznie uzyskujemy następujący rozkład pól elektrycznego oraz magnetycznego rozproszonej fali świetlnej:

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} i^n E_0 \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [a_n \mathbf{M}_{on}^{(3)} - i b_n \mathbf{N}_{en}^{(3)}], \quad (2.55)$$

$$\mathbf{H}_s = - \left(\frac{k}{\omega} \right) \sum_{n=1}^{\infty} i^n E_0 \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [b_n \mathbf{M}_{en}^{(3)} + i a_n \mathbf{N}_{on}^{(3)}], \quad (2.56)$$

gdzie a_n, b_n - są zespolone współczynniki rozkładu (współczynniki Mie).

Korzystając z równań (2.44-2.56) oraz warunków ciągłości składowych stycznych pól elektrycznego \mathbf{E} i magnetycznego \mathbf{H} do powierzchni cząsteczki [2], otrzymujemy współczynniki rozkładu a_n, b_n, c_n oraz d_n :

$$a_n = - \frac{j_n(mx) [x j_n(x)]' - [m x j_n(mx)] j_n(x)}{j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - [m x j_n(mx)] h_n^{(1)}(x)}, \quad (2.57)$$

$$b_n = - \frac{m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - [m x j_n(mx)] j_n(x)}{m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - [m x j_n(mx)] h_n^{(1)}(x)}, \quad (2.58)$$

$$c_n = \frac{j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - [x j_n(x)] h_n^{(1)}(x)}{j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - [m x j_n(mx)] h_n^{(1)}(x)}, \quad (2.59)$$

$$d_n = m \frac{j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - [x j_n(x)] h_n^{(1)}(x)}{m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - [m x j_n(mx)] h_n^{(1)}(x)}, \quad (2.60)$$

gdzie zmienna x jest tak zwanym parametrem dyfrakcji: $x = 2\pi a/\lambda$; a - promień cząsteczki; λ - długość fali świetlnej w próżni; m - względny współczynnik załamania ($m = N_{int}/N$ - gdzie N_{int} - współczynniki załamania cząsteczki a N - współczynniki załamania otoczenia cząsteczki).

Wygląd współczynników rozpraszania (2.57 - 2.60) można nieco uprościć, wprowadzając funkcje Rikkati - Bessela:

$$\psi_n(x) = x j_n(x), \quad (2.61)$$

$$\xi_n(x) = x h_n^{(1)}(x). \quad (2.62)$$

Ostatecznie uzyskujemy formuły do wyznaczenia współczynników rozpraszania a_n i b_n :

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (2.63)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}. \quad (2.64)$$

Wyrazy (2.63) i (2.64) można zapisać w innej postaci, bardziej przydatnej do obliczeń komputerowych:

$$a_n = \frac{\left(\frac{D_n(mx)}{m} + \frac{n}{x}\right) \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{\left(\frac{D_n(mx)}{m} + \frac{n}{x}\right) \xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)}, \quad (2.65)$$

$$b_n = \frac{(mD_n(mx) + \frac{n}{x}) \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{(mD_n(mx) + \frac{n}{x}) \xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)}, \quad (2.66)$$

gdzie D_n - pochodna logarytmiczna:

$$D_n(mx) = \frac{d}{d(mx)} \ln \psi_n(mx). \quad (2.67)$$

Podstawiając formuły (2.63) i (2.64) do (2.55) i (2.56) możemy obliczyć pole rozproszone na kulce w każdym punkcie przestrzeni dla dowolnej polaryzacji światła padającego:

$$E_H^s(\theta, \varphi, r) = \frac{\cos \varphi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \xi'_n(kr) \tau_n(\theta) - b_n \xi_n(kr) \pi_n(\theta)), \quad (2.68)$$

$$E_V^s(\theta, \varphi, r) = \frac{\sin \varphi}{kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (b_n \xi_n(kr) \tau_n(\theta) - ia_n \xi'_n(kr) \pi_n(\theta)), \quad (2.69)$$

$$E_R^s(\theta, \varphi, r) = \frac{\cos \varphi}{k^2 r^2} \sum_{n=1}^{\infty} E_n n(n+1) ia_n \xi_n(kr) \pi_n(\theta) \sin \theta, \quad (2.70)$$

$$H_H^s(\theta, \varphi, r) = \frac{k \sin \varphi}{\omega kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \xi'_n(kr) \tau_n(\theta) - a_n \xi_n(kr) \pi_n(\theta)), \quad (2.71)$$

$$H_V^s(\theta, \varphi, r) = \frac{k \cos \varphi}{\omega kr} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \xi'_n(kr) \pi_n(\theta) - a_n \xi_n(kr) \tau_n(\theta)), \quad (2.72)$$

$$H_R^s(\theta, \varphi, r) = \frac{k \sin \varphi}{\omega k^2 r^2} \sum_{n=1}^{\infty} E_n n(n+1) b_n \xi_n(kr) \pi_n(\theta) \sin \theta \quad (2.73)$$

gdzie E_R^s i H_R^s są składowymi radialnymi: elektryczną oraz magnetyczną pola rozproszonego, a

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta}, \quad (2.74)$$

$$\tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta}, \quad (2.75)$$

są funkcjami zależnymi od kąta rozpraszania θ .

2.2.2 Przybliżenie dalekiego pola

Szereg (2.55) jest szeregiem zbieżnym, dlatego w sumowaniu możemy ograniczyć się do pewnej liczby N_{\max} członów. Na dużych odległościach od cząsteczki, czyli w dalekim polu, kiedy $kr \gg 1$, do równania (2.55) możemy wstawić przybliżone wyrazy dla funkcji Hankla:

$$h_n^{(1)}(\rho) \sim \frac{(-i)^n e^{i\rho}}{i\rho}, \quad (2.76)$$

$$\frac{dh_x^{(1)}}{d\rho} \sim \frac{(-i)^n e^{i\rho}}{\rho}, \quad (2.77)$$

gdzie $\rho = kr$. Dla składowych poprzecznych rozproszonego pola elektrycznego mamy:

$$E_H^s(\theta, \varphi, r) \sim E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \cos \varphi S_2(\cos \theta), \quad (2.78)$$

$$E_V^s(\theta, \varphi, r) \sim E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} \sin \varphi S_1(\cos \theta), \quad (2.79)$$

gdzie:

$$S_1 = \sum_{n=1}^{N_{\max}} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n), \quad (2.80)$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{N_{\max}} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n). \quad (2.81)$$

Dlatego amplitudy pola padającego oraz rozproszonego w przybliżeniu dalekiego pola powiązane w następujący sposób:

$$\begin{pmatrix} E_H^s \\ E_V^s \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_H^i \\ E_V^i \end{pmatrix}. \quad (2.82)$$

Na podstawie (2.82) określamy parametry Stokesa dla światła padającego oraz rozproszonego:

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ I_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ I_i \end{pmatrix}, \quad (2.83)$$

$$S_{11} = \frac{1}{2} (|S_2|^2 + |S_1|^2),$$

$$S_{12} = \frac{1}{2} (|S_2|^2 - |S_1|^2),$$

$$S_{33} = \frac{1}{2} (S_2^* S_1 + S_2 S_1^*),$$

$$S_{34} = \frac{i}{2} (S_1 S_2^* - S_2 S_1^*).$$

Jeżeli padające światło jest spolaryzowane równoległe do płaszczyzny rozpraszania, to parametry Stokesa światła rozproszonego równe są:

$$I_H^s = |S_2|^2 I_H^i = (S_{11} + S_{12}) I_H^i, \quad (2.84)$$

$$Q_s = I_s, \quad (2.85)$$

$$U_s = V_s = 0. \quad (2.86)$$

Jeżeli padające światło spolaryzowane jest prostopadle do płaszczyzny rozpraszania, to parametry Stokesa światła rozproszonego równe są:

$$I_V^s = |S_1|^2 I_V^i = (S_{11} - S_{12}) I_V^i, \quad (2.87)$$

$$Q_s = -I_s, \quad (2.88)$$

$$U_s = V_s = 0. \quad (2.89)$$

Na koniec parę słów dotyczących techniki wyliczania poszczególnych elementów macierzy amplitudowej na potrzeby tej pracy. Funkcje (2.51) i (2.52) obliczamy za pomocą standartowych schematów rekurencji bezpośredniej. Logarytmiczna pochodna (2.67) jest wyznaczana według następującego rekurencyjnego wyrażenia:

$$D_{n-1} = \frac{n}{mx} - \frac{1}{D_n + \frac{n}{\rho}} \quad (2.90)$$

Rząd obliczenia dla funkcji (2.51), (2.52), (2.64) i (2.65) ($n = N_{\max}$) wybiera się automatycznie na początku obliczeń za pomocą następującego kryterium:

$$N_{\max} = x + 4x^{\frac{1}{3}} + 2. \quad (2.91)$$

Rząd obliczenia dla funkcji D_n :

$$N_{\max 1} = \max(N_{\max}, |mx|) + 15 \quad (2.92)$$

a pierwszym wyrazem, rozpoczynającym się rekurencją jest $D_{N_{\max 1}} = 0.0 + i0.0$.

2.3 Metoda T-macierzowa

2.3.1 Podstawy metody T-macierzowej

Głównym celem tego rozdziału jest omówienie teoretycznych podstaw metody T-macierzowej (TM) pod kątem dalszego wykorzystania tej metody dla interpretacji efektów depolaryzacyjnych, będącej przedmiotem rozważań w dalszej części pracy.

TM, albo rozszerzona metoda warunków brzegowych (RMWB) zaproponowana przez Watermana, okazała się bardzo skuteczną w badaniach rozpraszania światła na niesferycznych cząsteczkach. Metoda ta może być stosowana do obiektów niesferycznych o dowolnym kształcie, ale najbardziej efektywna jest w wypadku cząsteczek osiowo symetrycznych. Podstawowe prace na temat RMWB wykonane zostały przez Tsanga et al. [6] oraz Mishchenkę [7].

Podobnie jak i w teorii Mie, w metodzie TM pole padające oraz rozproszone mogą być zapisane w postaci szeregów wektorów sferycznych harmonik \mathbf{M}_{mn} i \mathbf{N}_{mn} :

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [a_{mn} \text{Rg}\mathbf{M}_{mn}(k\mathbf{r}) + b_{mn} \text{Rg}\mathbf{N}_{mn}(k\mathbf{r})], \quad (2.93)$$

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [p_{mn} \mathbf{M}_{mn}(k\mathbf{r}) + q_{mn} \mathbf{N}_{mn}(k\mathbf{r})], \quad |\mathbf{r}| > r_0, \quad (2.94)$$

gdzie $k = 2\pi/\lambda$ - wektor falowy w próżni, \mathbf{r} - wektor promienia wychodzącego z początku układu współrzędnych, r_0 - promień otaczającej cząsteczkę sfery. Wyrazy dla funkcji $\text{Rg}\mathbf{M}_{mn}$ i $\text{Rg}\mathbf{N}_{mn}$ mogą być otrzymane z funkcji \mathbf{M}_{mn} oraz \mathbf{N}_{mn} przez zamianę sferycznej funkcji Hankela $h_n^{(1)}$ na sferyczną funkcję Bessela j_n [7]. W dodatku wewnętrzne pola mogą być zapisane jako:

$$\mathbf{E}^{int}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [c_{mn} \text{Rg} \mathbf{M}_{mn}(m_r k \mathbf{r}) + d_{mn} \text{Rg} \mathbf{N}_{mn}(m_r k \mathbf{r})], \quad (2.95)$$

gdzie m_r - względny współczynnik załamania.

Zależność pomiędzy współczynnikami pola rozproszonego p_{mn} i q_{mn} a współczynnikami pola padającego a_{mn} i b_{mn} jest liniowa i wyraża się za pomocą macierzy T [4, 6]:

$$p_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} [T_{mnm'n'}^{11} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{12} b_{m'n'}], \quad (2.96)$$

$$q_{mn} = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} [T_{mnm'n'}^{21} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{22} b_{m'n'}]. \quad (2.97)$$

W kompaktnej formie macierzowej równania (2.96) i (2.97) wyglądają następująco:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}^{11} & \mathbf{T}^{12} \\ \mathbf{T}^{21} & \mathbf{T}^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix}. \quad (2.98)$$

Podobnie, relacja pomiędzy współczynnikami pola padającego, a współczynnikami pola rozproszonego jest następująca:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}^{11} & \mathbf{Q}^{12} \\ \mathbf{Q}^{21} & \mathbf{Q}^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{pmatrix}, \quad (2.99)$$

gdzie elementami macierzy \mathbf{Q} są dwuwymiarowe całki po powierzchni cząsteczki, które należy policzyć numerycznie, a ich wielkości zależą od rozmiaru cząsteczki, jej kształtu, orientacji przestrzennej oraz współczynnika załamania [6]. Podobnie jak i współczynniki pola rozproszonego, współczynniki pola wewnętrznego wyglądają następująco :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \text{Rg} \mathbf{Q}^{11} & \text{Rg} \mathbf{Q}^{12} \\ \text{Rg} \mathbf{Q}^{21} & \text{Rg} \mathbf{Q}^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{pmatrix}, \quad (2.100)$$

gdzie macierz \mathbf{T} :

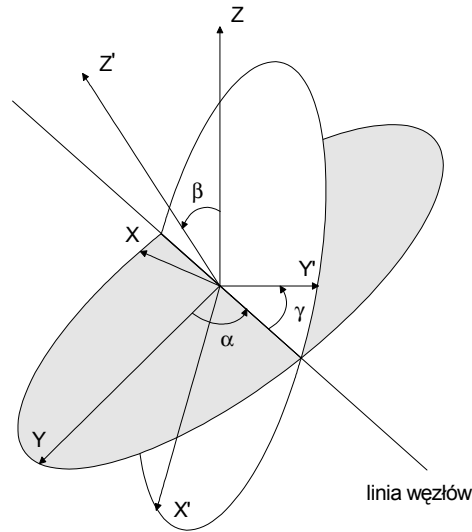
$$\mathbf{T} = -\text{Rg} \mathbf{Q} (\mathbf{Q})^{-1}. \quad (2.101)$$

2.3.2 Obliczenia metodą T-macierzową dla pojedynczej cząsteczki

Jak wiadomo, właściwości pola rozproszonego są w pełni opisane elementami amplitudowej macierzy rozpraszania (2.14). W wypadku cząsteczki niesferycznej amplitudowa macierz rozpraszania wyraża się następująco:

$$\begin{pmatrix} E_H^s \\ E_V^s \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \mathbf{S}^L(\mathbf{n}^s, \mathbf{n}^i; \alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} E_H^i \\ E_V^i \end{pmatrix}, \quad (2.102)$$

gdzie \mathbf{S}^L - amplitudowa macierz rozpraszania w prawoskrętnym laboratoryjnym kartezjańskim układzie współrzędnych, z początkiem wybranym wewnątrz cząsteczki [7]. Kierunek propagacji poprzecznej elektromagnetycznej fali zdefiniowany jest jednostkowym wektorem \mathbf{n} albo, co jest równorzędnie, kątami polarnym oraz azymutalnym (θ_L, φ_L) (patrz rysunek 1). Amplitudowa macierz rozpraszania zależy od kierunku światła padającego i kierunku obserwacji światła rozpraszanego, rozmiaru cząsteczki, jej morfologii i składu, a także orientacji własnego układu współrzędnych cząsteczki względem laboratoryjnego układu współrzędnych czyli od tak zwanych kątów Eulera α, β i γ [8]. Jak otrzymać przestrzenną orientację cząsteczki na podstawie kątów Eulera pokazano na rysunku 4.



Rysunek 4: Definicja kątów Eulera α, β i γ .

Dla wyliczenia amplitudowej macierzy \mathbf{S}^L , najpierw trzeba wyliczyć macierz \mathbf{T} dla danej pojedynczej cząsteczki. Wygodnie jest zapisać amplitudową

macierz we własnym układzie współrzędnych cząsteczki z pomocą metody TM, a potem otrzymać macierz \mathbf{S}^L metodą transformacji układu własnego do układu laboratoryjnego, jak to dokładnie pokazano w pracach Mishchenki [9].

Dla niesferycznych cząsteczek elementy niediagonalne macierzy amplitudowej na ogół nie są zerami. Ten fakt oznacza że, na przykład, w przypadku fali padającej o polaryzacji H :

$$\mathbf{E}^i = \begin{pmatrix} E_H^i \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.103)$$

pole rozproszone ma składową o polaryzacji H oraz może mieć składową niezerową o polaryzacji V :

$$E_V^s \sim S_4 E_H^i. \quad (2.104)$$

Analogicznie dla fali padającej o polaryzacji V :

$$\mathbf{E}^i = \begin{pmatrix} 0 \\ E_V^i \end{pmatrix}, \quad (2.105)$$

możemy mieć składową niezerową pola rozproszonego o polaryzacji H :

$$E_H^s \sim S_3 E_V^i. \quad (2.106)$$

Dla fali padającej o polaryzacji H możemy wypisać wyrażenia dla natężeń pola rozproszonego na poszczególnych polaryzacjach H i V :

$$I_{HH}^s = |S_2^L|^2, \quad (2.107)$$

$$I_{HV}^s = |S_4^L|^2. \quad (2.108)$$

Dla fali padającej o polaryzacji V wyrażenia dla natężeń pola rozproszonego na poszczególnych polaryzacjach H i V są następujące:

$$I_{VH}^s = |S_3^L|^2, \quad (2.109)$$

$$I_{VV}^s = |S_1^L|^2. \quad (2.110)$$

Oprócz tego, do dalszych celów, można wprowadzić tak zwane współczynniki depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} :

$$\delta_{VH} = 100 \times I_{VH}/I_{HH}, \quad (2.111)$$

$$\delta_{HV} = 100 \times I_{HV}/I_{VV}. \quad (2.112)$$

2.4 Inne teorie oraz metody numeryczne

W literaturze dotyczącej rozpraszania światła na sferycznych/niesferycznych cząsteczkach znaleźć można propozycje wielu różnych metod numerycznych służących ilościowemu opisowi rozpraszania. Świadczy to o tym, że nie istnieje żadna uniwersalna metoda gwarantująca pomyślny wynik dla wszystkich możliwych przypadków. W zależności od natury badanych obiektów, ich wielkości, kształtu oraz materiału, a także posiadanej mocy obliczeniowej komputera, stosuje się optymalną pod względem precyzji oraz szybkości wykonania metodę numeryczną.

Poza teorią Mie istnieją tylko trzy metody dające bardzo precyzyjne wyniki obliczeń światła rozproszonego (pięć i więcej liczb po przecinku) na cząsteczkach porównywalnych oraz większych od długością fali światła padającego. W języku angielskim te metody mają następujące skróty: SVM (separation of variables method), SM (superposition method) oraz TMM (T-matrix method) czyli metoda T-macierzowa. Oczywiście teoria Mie stosuje się tylko w przypadku cząsteczek sferycznych, natomiast pozostałe trzy techniki stosują się również do obliczeń rozpraszania światła na cząsteczkach niesferycznych. Ponieważ teoria Mie i metoda T-macierzowa zostały dokładnie opisane w poprzednich rozdziałach, teraz więc kilka zdań o pozostałych dwóch metodach SVM oraz SM.

Metoda SVM dla pojedynczych jednorodnych izotropowych sferoidalnych cząsteczek została opracowana przez Asano i Yamamoto [10] oraz znacząco udoskonalona przez Woszczinnikowa i Farafonova [11]. Metoda dotyczy problemu rozpraszania światła dla sferoidalnych cząsteczek typu "prolate" i "oblate" w sferoidalnym układzie współrzędnych i bazuje na zapisie pól: padającego, wewnętrznego oraz rozproszonego w postaci wektorowych sferoidalnych funkcji falowych. Współczynniki rozkładu pola padającego wyliczane są analitycznie, natomiast nieznane współczynniki pól wewnętrznego i rozproszonego wyznaczane są na podstawie warunków brzegowych. Ponieważ wektorowe sferoidalne funkcje falowe nie są ortogonalne na sferoidalnej powierzchni, procedura wyznaczenia współczynników rozkładu polega na rozwiązaniu nieskoczonej ilości liniowych równań algebraicznych, w praktyce otrzymać można jedynie rozwiązanie numeryczne o ile ograniczymy liczbę równań. Dla cząsteczek sferoidalnych bardzo dużych w porównaniu do długości fali świetlnej i/albo dużych współczynników załamania, układ równań staje się duży i skomplikowany, co drastycznie wydłuża czas obliczeń.

Metoda SM stosująca się głównie do klasterów składających się z kulek, została rozwinięta przez Bruninga i Lo [12], Borghese *at al.* [13], Hamida *at al.* [14], Fullera [15, 16] oraz Mackowskiego [17]. Pole rozproszone na multisferycznym klasterze może być reprezentowane jako superpozycja pól

poszczególnych sfer. Takie indywidualne pola są niezależne, ponieważ istnieje oddziaływanie elektromagnetyczne między sferami. Więcej o metodzie SM można dowiedzieć się z prac Mackowskiego i Miszczenki [18].

Oprócz wymienionych czterech najbardziej popularnych metod numerycznych istnieje szereg innych, bardzo specyficznych, ale coraz częściej stosowanych metod obliczenia rozpraszania światła na cząsteczkach niesferycznych. Są to przede wszystkim GPMM ("generalized point matching method"), VIEM i FIEM ("volume and Fredholm integral equation methods"), FEM ("finite element method"), FDM ("finite difference method"), FDTD ("finite difference time domain method"), metoda DDA ("discrete dipole approximation") [19] oraz inne.

3 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

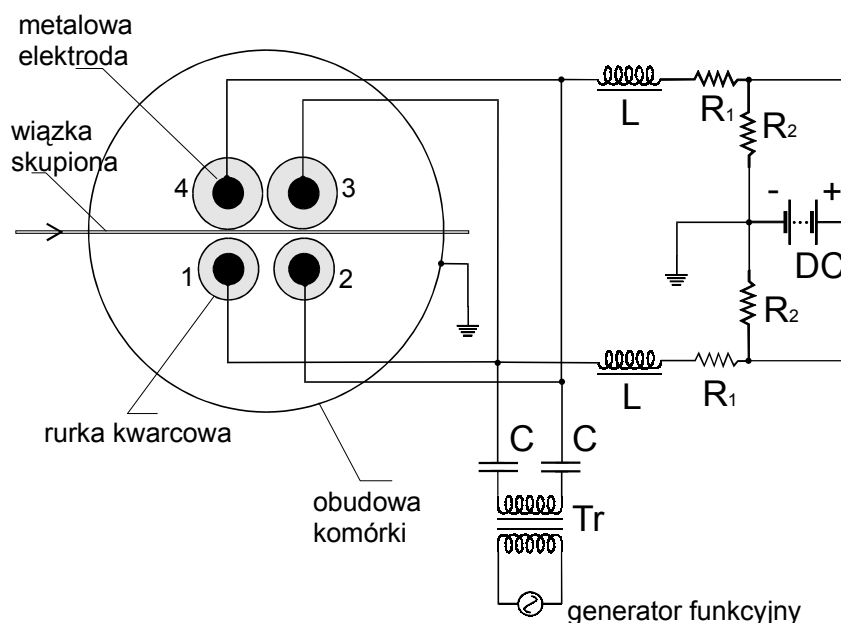
3.1 Układ doświadczalny

3.1.1 Opis układu doświadczalnego

We wszystkich eksperymentach przeprowadzonych w ramach tej pracy badane są cząsteczki metalowe, a dokładniej sodowe. Cząsteczki sodowe są wytwarzane w komórce kwasoodpornej typu "heat-pipe" o geometrii krzyżowej [20, 21, 22]. Środkowa część komórki podgrzewana jest piecykiem elektrycznym, który wytwarza równomierny rozkład temperatury obszaru centralnego. W standardowych warunkach temperatura komórki stabilizowana jest w okolicy 650 K. Taka temperatura umożliwia powstanie odpowiednio wysokiej gęstości pary sodu, a co zatem dostatecznej ilości molekuł (dimerów) Na_2 nad depozytem sodu ulokowanym w centrum komórki (patrz [22]). Obecność dimerów umożliwia osiągnięcie supersaturacji par sodu z pomocą światła lasera, jak to opisano w pracach [20, 22]. Ramiona komórki są chłodzone wodą, by utrzymać szklane okienka w bezpiecznej temperaturze. By wyeliminować osadzenie się sodu na schłodzonych okienkach komórki, jako gaz buforujący wykorzystywany jest hel, gaz neutralny chemicznie względem sodu. Zanieczyszczenia obecne na powierzchni depozytu sodu, po podgrzaniu wypychane są z centralnego obszaru komórki do chłodzonych ramion, w skutek istniejących różnic ciśnień parcyjnych [23].

Podczas eksperymentów gaz buforujący znajduje się pod ciśnieniem ~ 640 Torr. W trakcie zderzeń z dimerami sodu, atomy helu efektywnie wspomagają proces dysocjacji dimerów poprzednio wzbudzonych z pomocą światła lasera. Oprócz tego, gaz buforujący odgrywa rolę odbiornika ciepła wytwarzanego podczas powstania cząsteczek sodu, umożliwiając w ten sposób efektywny spontaniczny wzrost cząsteczek w przesyconej parze sodowej.

Do przeprowadzania badań rozproszeniowych nad pojedynczymi cząsteczkami sodu wykorzystywana jest pułapka opto-elektryczna. Elektryczna część pułapki składa się z kwadrupola elektrycznego Paula [24], często wykorzystywanego jako filtr masowy. Kwadrupol zaadaptowany został do pracy w agresywnym chemicznie środowisku komórki. Składa się on z czterech (cylindrycznych) metalowych elektrod o średnicy 1 mm, hermetycznie zatopionych w rurkach kwarcowych (patrz rysunek 5). Izolacja elektrod z pomocą rurek



Rysunek 5: Schemat elektrycznej części pułapki.

jest niezbędna przy pułapkowaniu cząsteczek w środowisku przewodzącej elektrycznie pary sodowej uniemożliwiającej przepływ prądów między elektrodami. Z drugiej strony obecność środowiska przewodzącego znacznie zmniejsza prawdopodobieństwo gromadzenia się naładowanych cząsteczek sodu na powierzchni elektrod, przeciwdziałając zniekształceniu potencjału elektrycznego wytworzonego przez pułapkę.

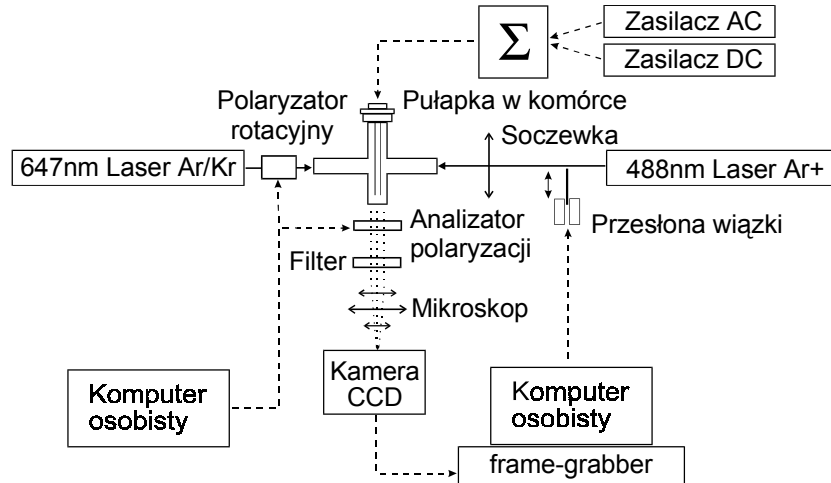
Kwadrupol Paula nie daje możliwości lokalizacji cząsteczki we wszystkich trzech wymiarach przestrzeni. Do pułapkowania w trzecim wymiarze prostopadłym do osi kwadrupola wykorzystywana jest siła gradientowa [26] wiązki lasera argonowego Ar^+ o długości fali 488 nm, skierowana prostopadle do osi kwadrupola pułapki. Kwadrupol jest zamontowany w centralnym obszarze komórki. Dokładny opis mechanizmu pułapkowania można znaleźć w poprzednich pracach przeprowadzanych w zespole [25, 26].

Zastosowana technika pułapkowania pozwala utrzymać pojedynczą cząsteczkę sodu średnio przez około 30 minut przy następujących parametrach pracy pułapki: napięcie zmienne $U_{AC} = 240$ V, napięcie stałe $U_{DC} = 40$ V, częstotliwość napięcia zmiennego $\omega = 13190$ s⁻¹, moc wiązki pułapkującej $P = 100 - 400$ mW, oraz parametrach ośrodka: ciśnienie gazu buforującego $p = 640$ Torr oraz temperaturze ośrodka centralnego komórki $T = 640$ K. Czasami zdarza się, że spuławkowany obiekt przebywa w pułapce przez dwie godziny i dłużej, ale powtarzalność tak długich pobytów cząsteczek w pułapce nie jest zbyt duża.

W momencie, w którym cząsteczka sodu jest spuławkowana, można zaczynać badania rozpraszania światła na niej. W tym celu wykorzystywany jest drugi laser argonowo kryptonowy *Ar/Kr* firmy *Coherent* który pozwala uzyskać wiązkę światła o różnych długościach fali w zakresie od 457 nm do 647 nm. Zogniskowana lub nie zogniskowana wiązka światła pochodząca od tego lasera, po przejściu przez polaryzator, rozchodzi się też prostopadłe do osi pułapki, ale w kierunku przeciwnym do lasera pułapkującego. Wiązka próbna ma zazwyczaj moc kilkakrotnie mniejszą od mocy wiązki lasera pułapkującego po to, by nie zaburzyć stabilności pułapkowania cząsteczki sodu. Apertura niezogniskowanej wiązki próbnej wynosi 5 mm, a odległość między kwarcowymi rurkami kwadrupola (patrz rysunek 5) wynosi 1 mm, co sprawia, że w obszarze pułapkowania natężenie światła wiązki próbnej jest prawie izotropowe. Elastycznie rozproszone na cząsteczce światło wiązki próbnej po przejściu przez analizator polaryzacji, filtr (który odcina światło wiązki pułapkującej długości fali 488 nm) oraz zestaw mikroskopowy trafia do mono kamery CCD-4230P firmy *Bischkesystem* albo fotonowielacza sprzężonego z monochromatorem. Schemat podstawowego układu doświadczalnego pokazany jest na rysunku 6. Oczywiście każde z przeprowadzonych w pracy doświadczeń wymagało jakiegoś dodatkowego sprzętu lub modyfikacji bazowego układu doświadczalnego, co będzie dokładniej opisywane w następnych rozdziałach.

3.1.2 Automatyzacja pomiarów oraz ich opracowywanie

W badaniach rozpraszania światła na mikrocząsteczkach, w tym na pojedynczych spuławkowanych, cząsteczkach, wymagana jest znajomość natężenia światła padającego oraz rozpraszanego. Dane te uzyskiwane są w czasie wzrostu cząsteczki w ośrodku wypełniającym pułapkę dla różnych kombinacji polaryzator-analizator (patrz rysunek 7). Proces otrzymania stabilnie spuławkowanej cząsteczki w pułapce opto-elektrycznej jest bardzo czasochłonny, z drugiej strony czas pobytu cząsteczki w pułapce jest ograniczony do około 30 minut dlatego bardzo ważne jest uzyskiwanie możliwie dużej ilości



Rysunek 6: Schemat bazowego układu doświadczalnego.

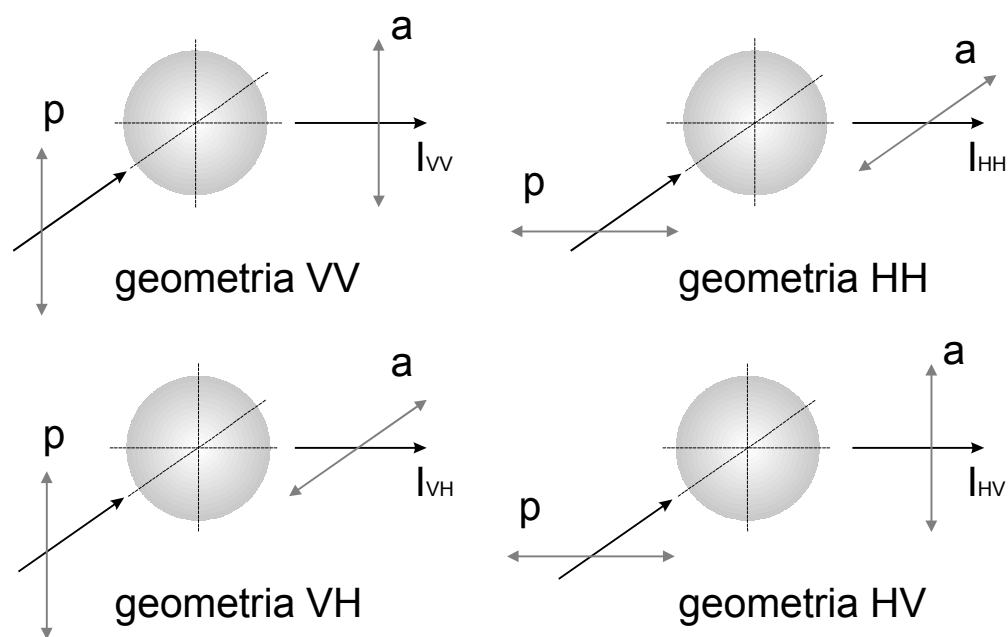
wyników doświadczalnych w pojedynczym doświadczeniu. W tym celu układ doświadczalny został zautomatyzowany.

Jak było omówione w rozdziale 3.1.1, natężenie rozpraszanego światła wiązki próbnej jest mierzone z pomocą kamery CCD w funkcji czasu pod kątem prostym do kierunku propagacji światła laserowego. Sygnały mierzone są dla czterech różnych geometrii polaryzator-analizator:

(i) polaryzacja światła padającego prostopadła do płaszczyzny obserwacji (V) oraz polaryzacja światła rozproszonego (które jest detektowane kamerą) prostopadła (V) albo równoległa (H) do płaszczyzny obserwacji (w przyjętej konwencji takie kombinacje polaryzator-analizator oznaczają geometrie polaryzacyjne VV oraz VH (rysunek 7));

(ii) polaryzacja światła padającego równoległa do płaszczyzny obserwacji (H) oraz polaryzacja światła rozproszonego równoległa (H) albo prostopadła (V) do płaszczyzny obserwacji (w przyjętej konwencji takie kombinacje polaryzator-analizator oznaczają geometrie polaryzacyjne HH oraz HV (rysunek 7)).

Na jeden cykl pomiarowy składa się szesnastu kolejnych pomiarów wykonywanych dla czterech kolejnych kombinacji polaryzator-analizator: $VV \rightarrow VH \rightarrow HH \rightarrow HV$. Całkowity czas jednego pomiaru wynosi około pięciu sekund oraz czas między kolejnymi pomiarami wynosi około dziesięć



Rysunek 7: Geometrie polaryzacyjne VV , HH , VH oraz HV .

sekund. Pozycjonowanie systemu polaryzator-analizator jest sterowane z pomocą komputera oraz programu sterującego, w którym można zadawać kolejność pozycji polaryzator-analizator, czas pomiaru oraz przedział czasowy między kolejnymi pomiarami.

Obrazy otrzymane w trakcie eksperymentu nagrywane są na kasetę wideo poprzez kartę "framegraber" z częstością dwudziestu czterech obrazków na sekundę. Opracowanie "udokumentowanych" na kasecie wyników polega na wybraniu szesnastu albo więcej kolejnych obrazów cząsteczki dla każdej z kombinacji polaryzator-analizator. Względne natężenie światła rozproszonego wylicza się na podstawie różnicy pomiędzy wartością średnią stopnia szarości wybranego obszaru obrazu, który całkowicie mieści w sobie obraz cząsteczki, oraz wartością średnią stopnia szarości tła na obszarze o tej samej powierzchni. Dla większej dokładności ostateczną wartość natężenia światła w danym momencie czasu wyznacza się jako wartość średnią z natężeń światła wyliczonych na podstawie analizy szesnastu kolejnych obrazków (dlatego taką ważną rolę odgrywa czasowa rozdzielczość techniki zdejmowania obrazków). Cały ten proces przetwarzania otrzymanych eksperymentalnie obrazków wykonuje się z pomocą stworzonego do tego celu oprogramowania (patrz Dodatek). Wynikiem jego działania są dane w postaci tabelki z kolumnami zawierającymi kolejno czas t [s], natężenie VV [a.u.], natężenie VH [a.u.],

nateżenie VH [a.u.], nateżenie VH [a.u.] i itd. Taka tabelka eksportowana jest do programu typu *Origin* (czy *Excel*) umożliwiającego dalsze opracowywanie wyników.

3.2 Zachowywanie cząsteczek sodu w obszarze pułapki opto-elektrycznej

3.2.1 Cząsteczki sodowe wytwarzane w komórce doświadczalnej

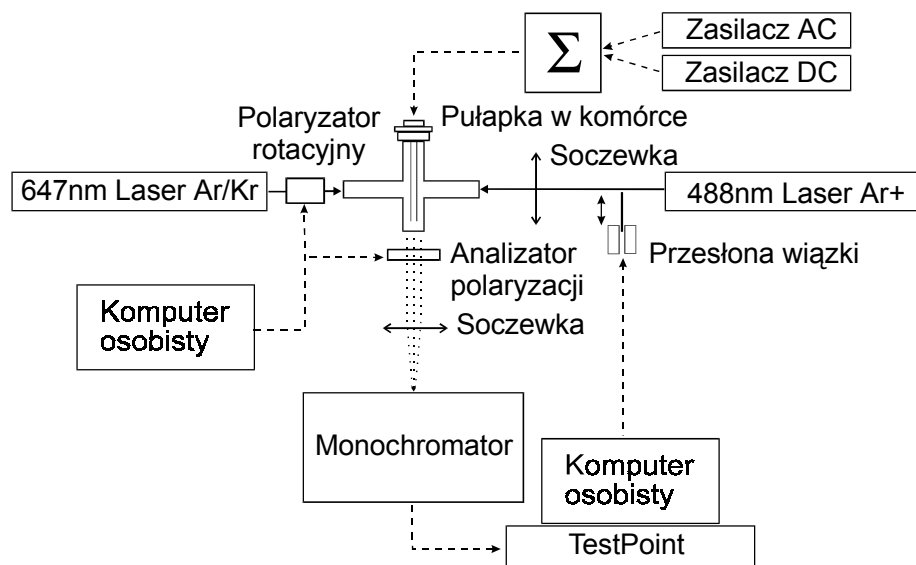
Z powodu specyfiki konstrukcji komórki doświadczalnej cząsteczki sodu obserwowane w komórce wytwarzane są w dwóch różnych procesach. Cząsteczki z centralnego gorącego obszaru komórki indukowane są światłem wiązki pułapkującej. Takie, nazwiemy je "gorące cząsteczki", pojawiają się tylko w obecności światła laserowego o częstotliwości, która umożliwia wzbudzenie dimerów sodu w pobliżu poziomu dysocjacji [20, 21]. Atomy, które pojawiają się podczas procesu dysocjacji, inicjują stan przesyconia poprzednio nasyconej pary sodowej, co powoduje spontaniczny wzrostu cząsteczek sodu do kropelek sodu o średnicy kilkuset nanometrów [22]. Proces spontanicznego wzrostu cząsteczek sodu trwa od kilku do kilkudziesięciu sekund od momentu włączenia wiązki światła lasera argonowego.

Oprócz "cząsteczek gorących" w komórce obecne także "cząsteczki zimne", czyli cząsteczki wytwarzane w ramionach komórki w obszarach gradientów temperatury w pobliżu okienek chłodzonych wodą. Część pary sodowej dociera do tych obszarów, schładza się, a więc staje się przesyconą, co sprzyja wzrostowi cząsteczek sodowych rosnących na zanieczyszczeniach (np. tlenki sodu) które gromadzą się w tych miejscach. Takie "zimne cząsteczki sodu" są większe od "gorących cząsteczek" oraz ich spodziewany kształt nie koniecznie jest sferyczny, w przeciwieństwie do "gorących" ciekłych kulek sodu powstających w centralnym obszarze pułapki. Nawet przy stosunkowo niskich temperaturach piecyka oraz słabej mocy wiązki światła laserowego (w warunkach gdy nie obserwuje się "gorących cząsteczek"), znaczne ilości "cząsteczek zimnych" widoczne są w ochłodzonych ramionach komórki.

3.2.2 "Chmura" cząsteczek sodowych w obszarze pułapki opto-elektrycznej

W warunkach przeprowadzanych doświadczeń, po włączeniu lasera indukującego zazwyczaj obserwujemy pojawienie "chmury" cząsteczek sodu w gorącym obszarze centralnym komórki nad depozytem sodu. Kształt tej chmury oraz jej zachowanie zależy od tego, czy wiązka indukująca została zogniskowana, czy nie, oraz czy w komórce obecna jest pułapka czy też nie. Wstępne

obserwacje zmierzały do odpowiedzi na pytanie, jaki jest wpływ obecności pułapki na cząsteczki "chmury". W szczególności, jeżeli pułapka jest obecna w komórce, to jak się zachowuje "chmura" przy jej "włączeniu" i "wyłączeniu"? Otóż odpowiedzi na te pytania można otrzymać przeprowadzając obserwacje "chmury" z pomocą standardowego układu doświadczalnego zaopatrzonego w kamerę CCD (patrz rysunek 6) oraz układu sprzężonego z monochromatorem (patrz rysunek 8). Moc lasera indukującego, tempe-



Rysunek 8: Układ doświadczalny sprzężony z monochromatorem.

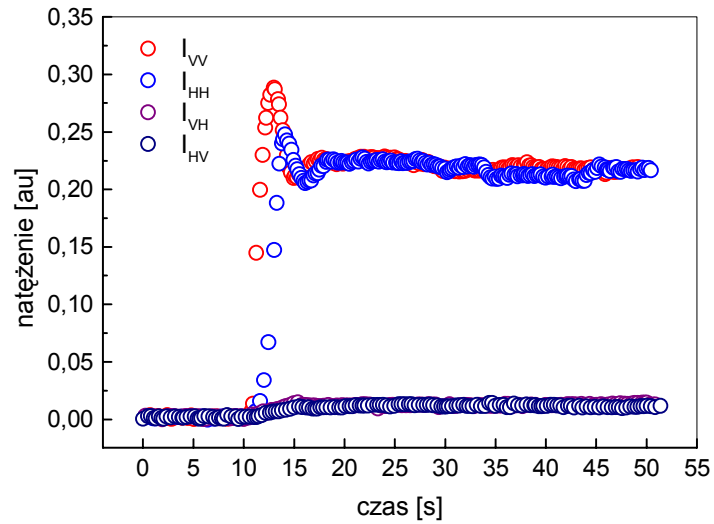
ratura oraz ciśnienie gazu buforującego w komórce są wspólne dla wszystkich doświadczeń: $P_i = 300$ mW, $T = 640$ K oraz $p = 640$ Torr. Monochromator ustawiony jest na długość fali lasera indukującego $\lambda = 488$ nm, sygnał z fotopowielacza przetwarzany jest z pomocą urządzenia TestPoint firmy *Keithley*. Obserwacje "chmury" przeprowadzone zostały w następujących warunkach: a) wiązka indukująca lasera nie skupiona, komórka bez pułapki; b) wiązka indukująca lasera skupiona, komórka bez pułapki; c) wiązka indukująca lasera nie skupiona, komórka z pułapką (wyłączoną i włączoną); d) wiązka indukująca lasera skupiona, komórka z pułapką (wyłączoną i włączoną).

a) wiązka indukująca lasera nie skupiona, komórka bez pułapki -

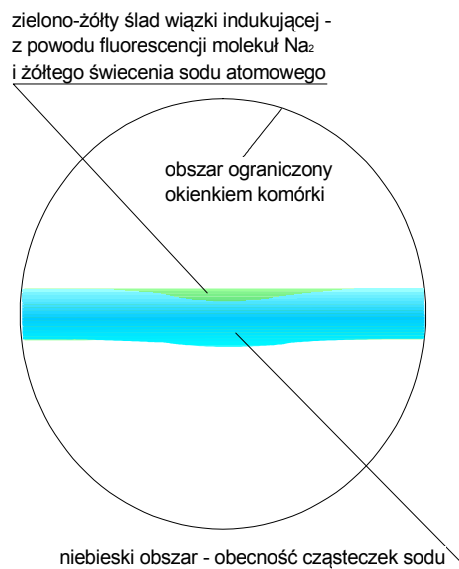
dynamika rozpraszania światła na "chmurze" cząsteczek sodu przedstawiona na rysunku 9. Czas od zera do 10 s - laser nie jest włączony. W warunkach tych nie obserwujemy żadnego sygnału rozpraszaniowego. Czas od 10 s do 50 s - laser włączony. Obserwujemy szybki wzrost rozmiaru oraz koncentracji cząsteczek sodu tworzących "chmurę", któremu towarzyszy wzrost sygnału światła rozproszonego dla różnych geometrii polaryzacyjnych: VV , HH , HV oraz VH . Początek wzrostu charakteryzuje się osiągnięciem maksimum natężenia dla geometrii VV i HH w świetle rozproszonym, natomiast po 40 sekundach następuje względna stabilizacja sygnałów. Obecność słabych sygnałów "krzyżowych" VH i HV wskazuje na możliwość wielokrotnego rozpraszania w "chmurze" albo/i niesferyczność cząsteczek tworzących tę "chmurę". Obraz pola obserwacji po 50 sekundach zilustrowany jest na rysunku 10. Niebieski obszar oznacza obecność cząsteczek rozpraszających elastycznie światło wiązki lasera.

b) wiązka indukująca lasera skupiona, komórka bez pułapki - dynamika rozpraszania światła na "chmurze" cząsteczek sodu przedstawiona na rysunku 11. Czas od zera do 10 s - laser nie jest włączony, nie obserwujemy żadnego sygnału rozpraszaniowego. Czas od 10 s do 50 s - laser włączony. Nie obserwujemy żadnych sygnałów światła rozproszonego w kolejnych geometriach polaryzacyjnych: VV , HH , HV oraz VH oprócz sygnałów tła. Nie obserwuje się obecności cząsteczek sodu tworzących "chmurę" nawet przy zwiększeniu temperatury. Obraz pola obserwacji po 50 sekundach zilustrowany jest na rysunku 12.

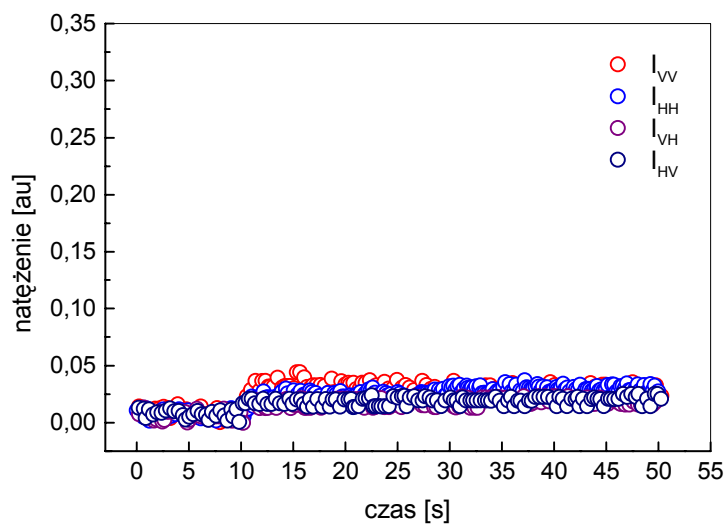
c) wiązka indukująca lasera nie skupiona, komórka z pułapką (wyłączoną i włączoną) - dynamika rozpraszania światła na "chmurze" cząsteczek sodu przedstawiona na rysunku 13. Czas od zera do 10 s - laser i pułapka nie są włączone, nie obserwujemy żadnego sygnału rozpraszaniowego. Czas od 10 s do 50 s - laser włączony, pułapka wyłączona. Obserwujemy duże sygnały światła rozproszonego dla geometrii VV , nieco mniejsze dla geometrii HH . Depolaryzacyjne składowe HV oraz VH są bardzo słabe. Obraz pola obserwacji po 50 sekundach przedstawiony jest na rysunku 14a. Czas od 50 s do 64 s - laser włączony, stopniowe włączenie pułapki: napięcie stałe $U_{DC} = 30$ V, napięcie zmienne stopniowo rośnie od $U_{AC} = 0$ V do $U_{AC} = 230$ V. Częstotliwość napięcia zmiennego $\omega = 13190$ s⁻¹. Natężenie składowych światła rozproszonego VV oraz HH gwałtownie maleją z powodu wytrącania się cząsteczek z pola obserwacji spowodowanego włączeniem pól pułapkujących. Depolaryzacyjne składowe HV oraz VH są nadal bardzo słabe. Czas od 64 s do 110 s - laser włączony, pułapka w trybie pułapkowania. Obserwuje się wolny wzrost składowej VV z następującym nasyceniem. Obraz pola obserwacji po 110 sekundach zilustrowany jest na na rysunku 14b.



Rysunek 9: Dynamika rozpraszania światła na "chmurze" cząsteczek sodu: wiązka indukująca lasera nie skupiona, komórka bez pułapki.

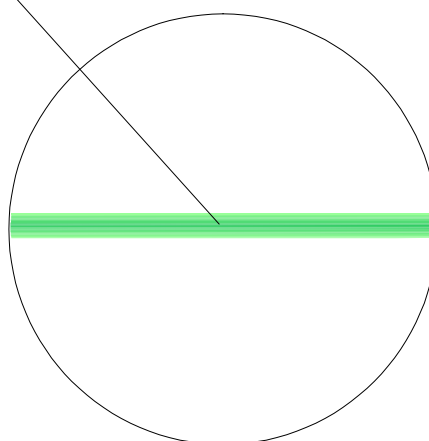


Rysunek 10: Obraz pola obserwacji po 50 sekundach: wiązka indukująca lasera nie skupiona, komórka bez pułapki.

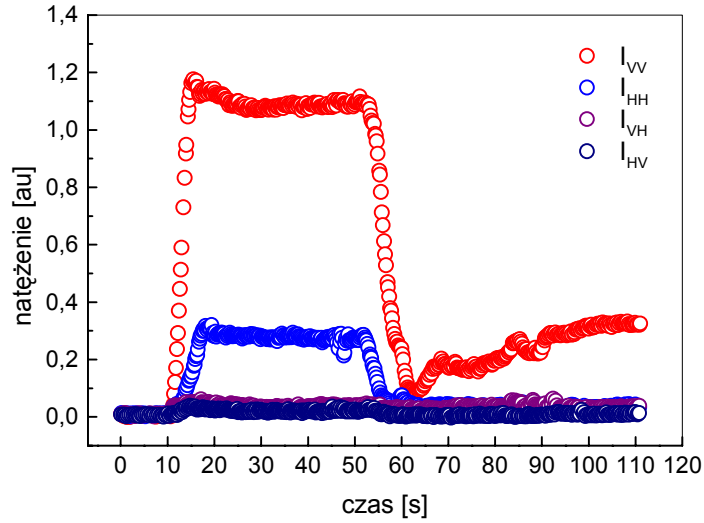


Rysunek 11: Dynamika rozpraszania światła na "chmurze" cząsteczek sodu: wiązka indukująca lasera skupiona, komórka bez pułapki.

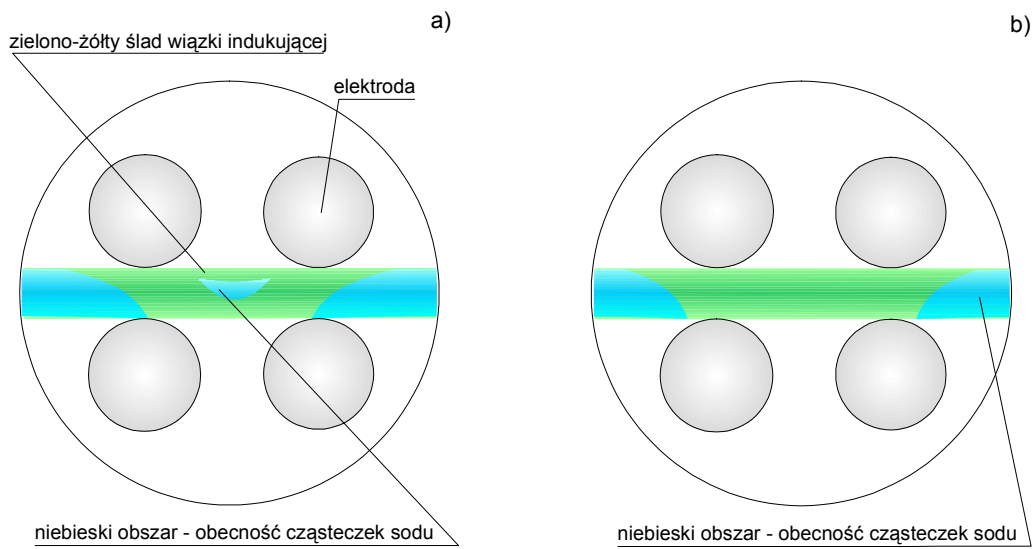
zielono-żółty ślad wiązki indukującej -
z powodu fluorescencji molekuł Na_2
i żółtego świecenia sodu atomowego



Rysunek 12: Obraz pola obserwacji po 50 sekundach: wiązka indukująca lasera skupiona, komórka bez pułapki.



Rysunek 13: Dynamika rozpraszania światła na "chmurze" cząsteczek sodu: wiązka indukująca lasera nie skupiona, komórka z pułapką (wyłączoną i włączoną).



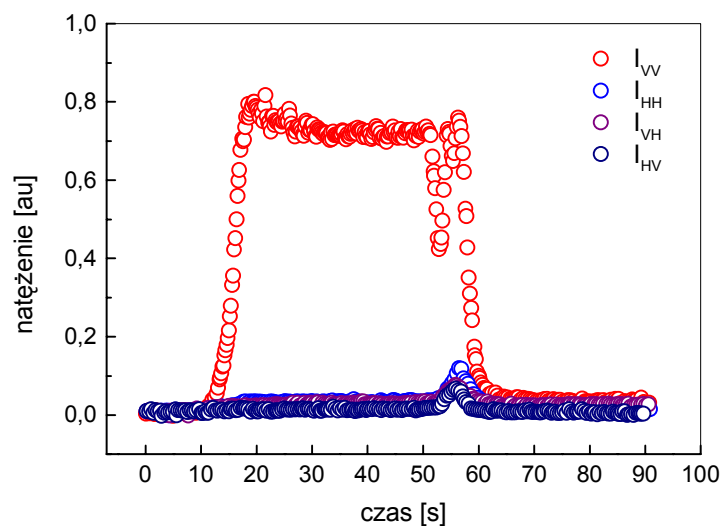
Rysunek 14: Obraz pola obserwacji po (a) 50 sekundach: wiązka indukująca lasera nie skupiona, komórka z wyłączoną pułapką; (b) 110 sekundach wiązka indukująca lasera nie skupiona, komórka z włączoną pułapką.

d) wiązka indukująca lasera skupiona, komórka z pułapką (wyłączoną i włączoną) - dynamika rozpraszania światła na "chmurze" cząsteczek sodu przedstawiona na rysunku 15. Czas od zera do 10 s - laser i pułapka nie są włączone, nie obserwujemy żadnego sygnału rozpraszaniowego. Czas od 10 s do 50 s - laser włączony, pułapka wyłączona. Jak i w punkcie c) obserwujemy duży sygnał składowej VV oraz mniejszy dla składowej HH . Depolaryzacyjne składowe HV oraz VH są bardzo słabe. Wygląd pola obserwacji po 50 sekundach przedstawiony na rysunku 16a. Czas od 50 s do 64 s - laser włączony, stopniowe włączenie pułapki: napięcie stałe $U_{DC} = 30$ V, napięcie zmienne stopniowo rośnie od $U_{AC} = 0$ V do $U_{AC} = 230$ V. Częstotliwość napięcia zmiennego $\omega = 13190$ s⁻¹. Sygnały składowych światła rozproszonego VV oraz HH gwałtownie maleją z powodu wytrącenia cząsteczek z pola obserwacji spowodowanego włączeniem pól pułapkujących. Pojawiają się dość wyraźne składowe depolaryzacyjne HV oraz VH . Wygląd pola obserwacji po 64 sekundach przedstawiony na rysunku 16b. Czas od 64 s do 90 s - laser włączony, pułapka w trybie pułapkowania. Obserwuje się sygnał pochodzący od tła komórki, co oznacza że ilość cząsteczek przebywających w obszarze obserwacji jest znikoma (co najwyżej pojedyncze spuławpkowane cząsteczki). Wygląd pola obserwacji po 90 sekundach zilustrowany jest na rysunku 16c.

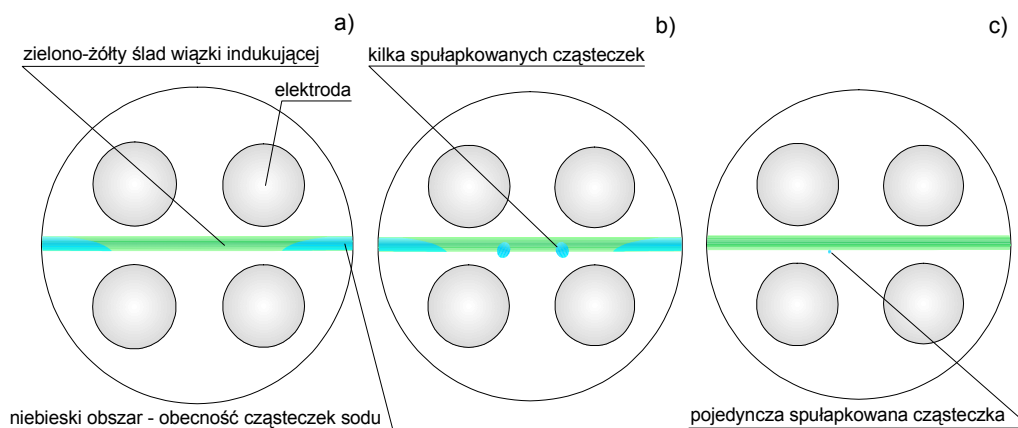
3.2.3 Pojedyncza spuławpkowana cząsteczka sodu

Badania pojedynczych cząsteczek metalowych wymagają ich puławpkowania oraz utrzymania w stanie stabilnym przez odpowiednio długi okres czasu. Ten cel osiągnięty został z pomocą wcześniej opisaną kwadrupolową puławpką opto-elektryczną, skonstruowaną w zespole (rysunek 5). Opracowana technika puławpkowania pozwala utrzymywać pojedyncze cząsteczki sodu średnio przez 20 – 30 minut przy następujących parametrach pracy puławpki: napięcie zmienne $U_{AC} = 240$ V, napięcie stałe $U_{DC} = 40$ V, częstotliwość napięcia zmiennego $\omega = 13190$ s⁻¹, moc wiązki laserowej $P = 400$ mW, oraz parametrach ośrodka: temperaturze $T = 640$ K i ciśnieniu gazu buforującego (helu) $p = 640$ Torr. Przy warunkach poprzednio opisanych, w polu widzenia kamery CCD pozostaje tylko jedna spuławpkowana cząsteczka sodu ("chmura" cząsteczek jest niewidoczna), co jest istotne w badaniach mających na celu analizę światła rozproszonego na pojedynczych obiektach. Przykład uzyskanego kamerą CCD obrazu pojedynczej, spuławpkowanej cząsteczki przedstawiony jest na rysunku 17.

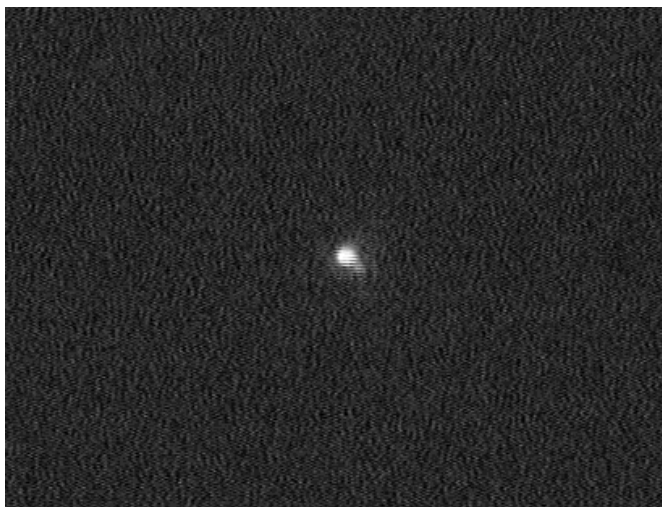
Zazwyczaj po włączeniu puławpki w obszarze stabilności puławpki przebywa kilka stałe poruszających się cząsteczek sodu. Dopiero po odczekaniu pewnego czasu, kiedy większość z tych cząsteczek opuści obszar puławpkowa-



Rysunek 15: Dynamika rozpraszania światła na "chmurze" cząsteczek sodu: wiązka indukująca lasera skupiona, komórka z pułapką (wyłączona a i włączoną).



Rysunek 16: Wygląd pola obserwacji po (a) 50 sekundach: wiązka indukująca lasera skupiona, komórka z wyłączoną pułapką; (b) 64 sekundach: wiązka indukująca lasera skupiona, komórka z włączoną pułapką; (c) 90 sekundach: wiązka indukująca lasera skupiona, komórka z włączoną pułapką.



Rysunek 17: Przykład obrazu pojedynczej, spułapkowanej cząsteczki uzyskanego kamerą CCD.

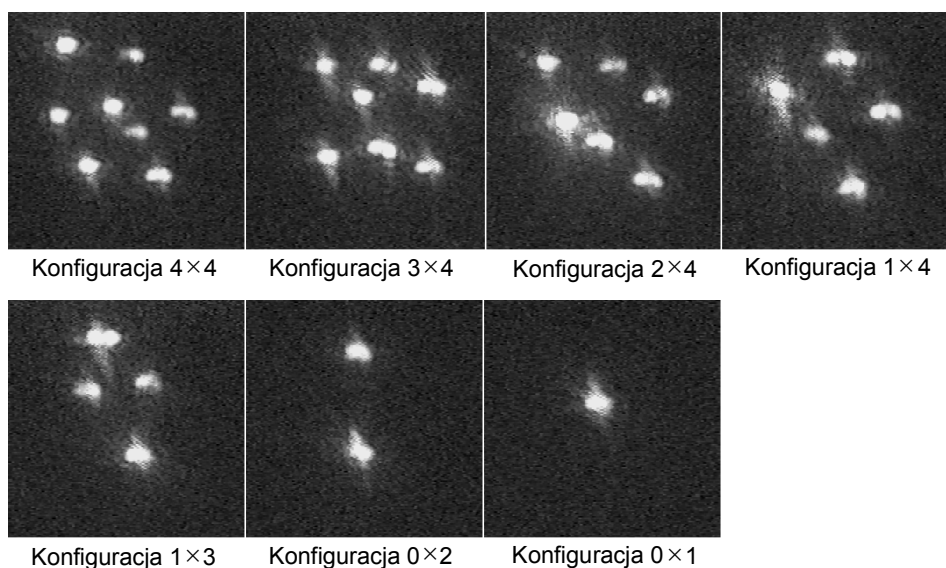
nia oraz zostanie jedyna z nich, można przeprowadzać badania rozpraszania światła. Charakter ruchu wykonywany przez kilka cząsteczek sodu jest bardzo interesujący; jest on wynikiem oddziaływania kołumbowskiego cząsteczek między sobą oraz potencjałem pułapki. Zaobserwować można pewien porządek w ewolucji przestrzennej cząsteczek w czasie. Na rysunku 18 pokazane są kolejne etapy tej ewolucji zaczynając od sytuacji, gdy w pułapce przebywa najpierw osiem cząsteczek które stopniowo wypadają z pułapki. Najlepiej uporządkowany charakter ruchu cząsteczek zaobserwować można w trakcie przeglądania nagrania wideo z opcją szybkiego przewijania taśmy magnetowidu.

Badanie ruchu kilku cząsteczek spułapkowanych jednocześnie może z pewnością posłużyć jako temat odrębnej pracy badawczej.

3.3 Badania zjawiska depolaryzacji światła na cząsteczkach sodu

3.3.1 Depolaryzacja światła na "chmurze" sodowej

Korzystając z układu doświadczalnego, opisanego w rozdziale "**Chmura**" cząsteczek sodowych w obszarze pułapki opto-elektrycznej, zostały przeprowadzone pomiary depolaryzacji światła rozproszonego na "chmurze" cząsteczek sodu. Typowe przebiegi otrzymanych natężeń światła rozproszonego dla geometrii rozpraszania VV , HH , HV oraz VH pokazane są



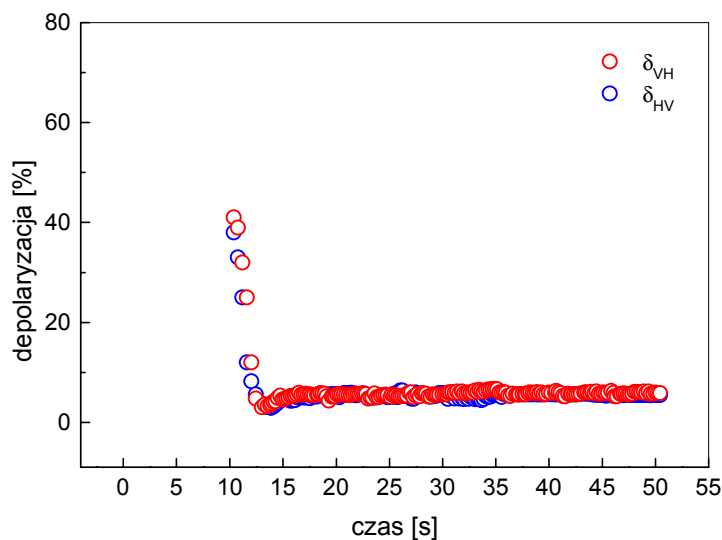
Rysunek 18: Ewolucja rozkładu przestrzennego cząsteczek w pułapce optycznej w funkcji czasu.

na rysunku 9. Na rysunku 19 pokazane są wykresy współczynników depolaryzacji δ_{HV} oraz δ_{VH} . Jak widać współczynnik depolaryzacji światła δ_{HV} na "chmurze" jest prawie tej samej wielkości co współczynnik depolaryzacji światła δ_{VH} , i w obu przypadkach poziom depolaryzacji nie przekracza 7% w czasie trwania pomiaru w obszarze stabilizacji. Za zjawisko depolaryzacji światła na "chmurze" odpowiada wielokrotne odbicie światła na cząsteczkach (nie koniecznie idealnie sferycznych) tworzących tę "chmurę".

3.3.2 Depolaryzacja światła na pojedynczej cząsteczce sodu

Znacznie ciekawszym faktem obserwowanym w naszym doświadczeniu jest olbrzymia depolaryzacja światła rozproszonego na pojedynczych, dużych cząsteczkach sodu spulapkowanych oraz utrzymywanych w pułapce optycznej.

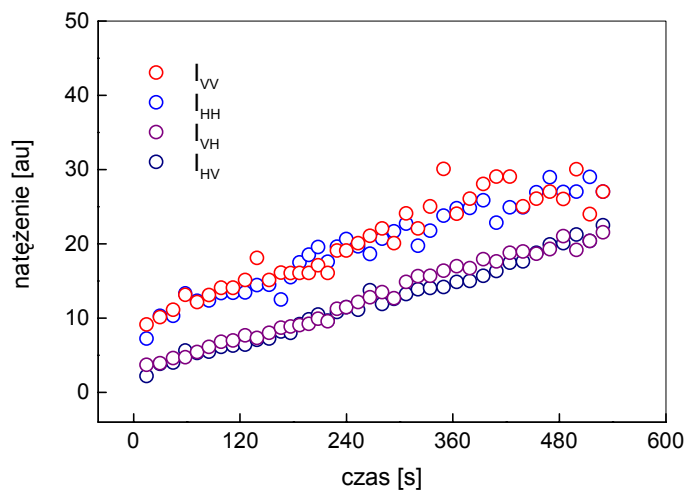
Zależności czasowe natężeń I_{VV} , I_{HH} , I_{VH} oraz I_{HV} światła rozproszonego VV , HH , VH i HV które obserwujemy w doświadczeniu (patrz rysunek 20) oraz zależności czasowe współczynników depolaryzacji δ_{VH} (2.111) i δ_{HV} (2.112) (patrz rysunek 21), wskazują na wzrost spulapkowanej cząsteczki w czasie. Oprócz tego, jak widać z rysunków 20 i 21, obserwujemy także względnie duże natężenia I_{VH} oraz I_{HV} dla polaryzacji "krzyżowych" VH i HV .



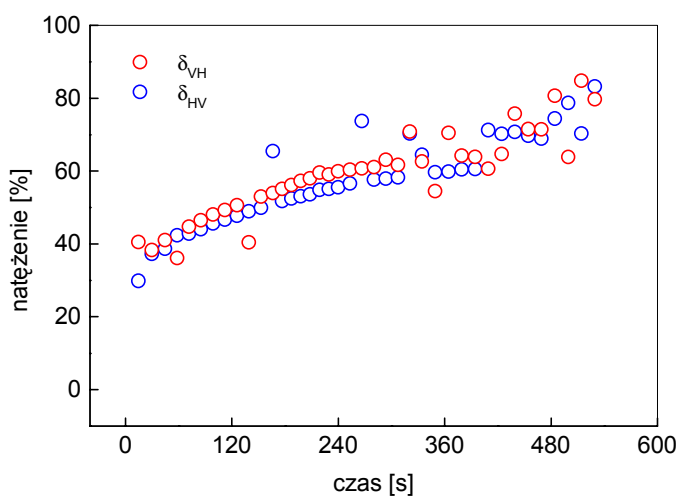
Rysunek 19: Zależność współczynników depolaryzacji światła δ_{HV} oraz δ_{VH} na "chmurze" cząsteczek sodowych od czasu.

Jak wiadomo teoria Mie nie przywidyuje obecność natężeń "krzyżowych" I_{VH} i I_{HV} światła rozproszonego. Oczywiście trzeba pamiętać, że teoria Mie sformułowana dla fal elektromagnetycznych rozproszonych na idealnej jednorodnej kuli o dobrze określonej funkcji dielektrycznej. Powstaje więc problem zrozumienia obserwowanego zjawiska depolaryzacji światła na pojedynczych cząsteczkach sodu.

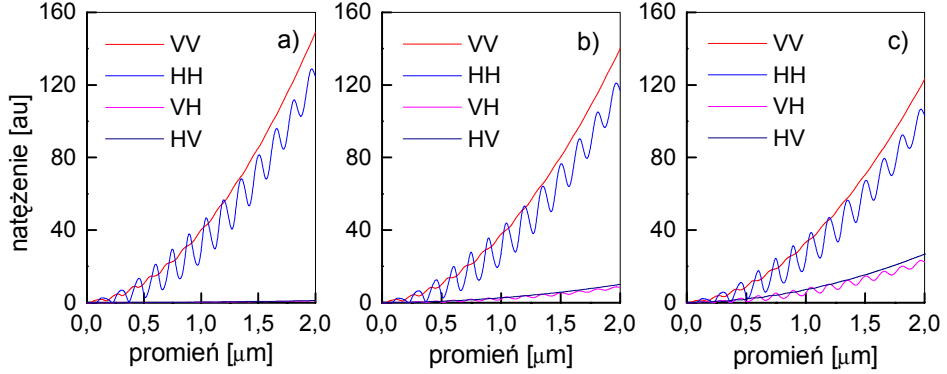
Bardzo ważnym elementem w doświadczeniach nad rozpraszaniem światła jest precyzja w zdefiniowaniu polaryzacji światła padającego i światła rozproszonego. Jest to szczególnie istotne w przypadku badania rozpraszania, gdy polaryzator w wiązce rozpraszanej i polaryzator analizujący światło rozproszone pod kątem prostym są skrzyżowane. Aby przekonać się o tym, na ile niedokładność ustawienia polaryzatorów skrzyżowanych może być odpowiedzialna za pojawienie się obserwowanych sygnałów w doświadczalnych geometriach polaryzacyjnych VH i HV , wykonano symulacje numeryczną (patrz Dodatek, program ScatLab 1.2). Wrażliwości poszczególnych polaryzacji krzyżowych na niedokładność w zdefiniowaniu polaryzacji światła padającego wyraża parametr $\Delta\varphi$ (w idealnym wypadku $\Delta\varphi = 0^\circ$, czyli polaryzacja światła padającego leży w, albo jest prostopadła do płaszczyzny rozpraszania). Wyniki analizy numerycznej pokazane są na rysunku 22. Przed pomia-



Rysunek 20: Zależności czasowe natężeń I_{VV} , I_{HH} , I_{VH} oraz I_{HV} światła rozproszonego na pojedynczej spułapkowanej cząsteczce mierzone dla $\lambda = 647$ nm, $U_{AC} = 338$ V, $\omega = 13190$ s⁻¹ oraz $U_{DC} = 40$ V.



Rysunek 21: Zależności czasowe współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} światła rozproszonego na pojedynczej spułapkowanej cząsteczce dla $\lambda = 647$ nm, $U_{AC} = 338$ V, $\omega = 13190$ s⁻¹ oraz $U_{DC} = 40$ V.



Rysunek 22: Wrażliwości polaryzacji krzy żowych VH i HV na niedokładności w zdefiniowaniu polaryzacji: a) niedokładność kątowa $\Delta\varphi = 5^\circ$; b) niedokładność kątowa $\Delta\varphi = 15^\circ$; c) niedokładność kątowa $\Delta\varphi = 25^\circ$.

rami depolaryzacji światła przez pojedynczą cząsteczkę, dokładność ustawienia polaryzacji w układzie optycznym została bardzo starannie sprawdzona: doświadczalną wartość parametru $\Delta\varphi$ oceniam jako $\Delta\varphi \leq 2\%$. Błąd ustawienia polaryzatorów nie może być przyczyną obserwowanej depolaryzacji światła.

Przyczyną obserwowanej depolaryzacji światła przez pułapkowane cząsteczki może być ich kształt odbiegający od idealnej sfery. W takim przypadku klasyczna teoria Mie nie może być wykorzystywana dla poprawnej interpretacji wyników doświadczalnych.

Żeby potwierdzić hipotezę związku niesferyczności cząsteczek obserwowanych podczas pułapkowania z pojawieniem się nieoczekiwanie dużych składowych "krzyżowych" światła rozproszonego, wykorzystamy wcześniej zaprezentowaną metodę T-macierzową dla cząsteczek sferoidalnych. Czemu sferoidalnych, a nie na przykład cylindrycznych czy innych? Zdecydował o tym fakt, że proces modelowania dla sferoid jest prostszy, a jakościowo wyniki nie różnią się zasadniczo od wyników modelowania na innych kształtach o podobnych rozmiarach efektywnych. Dokładnie proces modelowania zostanie opisany trochę później, a przed tym rozdział poświęcony badaniom zależności depolaryzacji światła na pojedynczej cząsteczce od parametrów pułapkowania.

3.3.3 Zależności depolaryzacji światła od parametrów pułapkowania

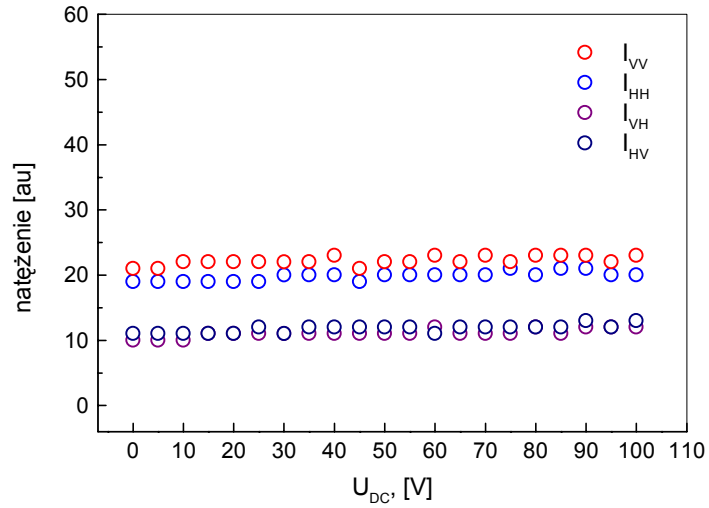
Przeprowadzone badania rozpraszania światła na pojedynczych obiektach możliwe były dzięki zastosowanej technice pułapkującej. Pułapka opto-elektryczna jest dość niezawodnym, a co najważniejsze łatwo skalowalnym urządzeniem stosowanym w takiego rodzaju badaniach. Zmieniając jeden z trzech parametrów pułapkowania: napięcie stałe U_{DC} , napięcie zmienne U_{AC} oraz jego częstotliwość ω , możemy uzyskać obszary stabilnej lewitacji cząsteczek o szerokim zakresie rozmiarów. Badając rozproszenie światła na pojedynczej cząsteczce spułapkowanej z pomocą takiej pułapki, powstaje jednak pytanie: czy pola elektryczne pułapki mogą w jakiś sposób wywierać wpływ na charakter otrzymanywanych wyników? Czy efekt depolaryzacji nie jest wynikiem przebywania cząsteczki metalowej w obszarze pułapki? Żeby odpowiedzieć na te pytania został przeprowadzony szereg doświadczeń.

Doświadczenie pierwsze: wpływ amplitudy pola stałego pułapki na depolaryzację światła rozproszonego.

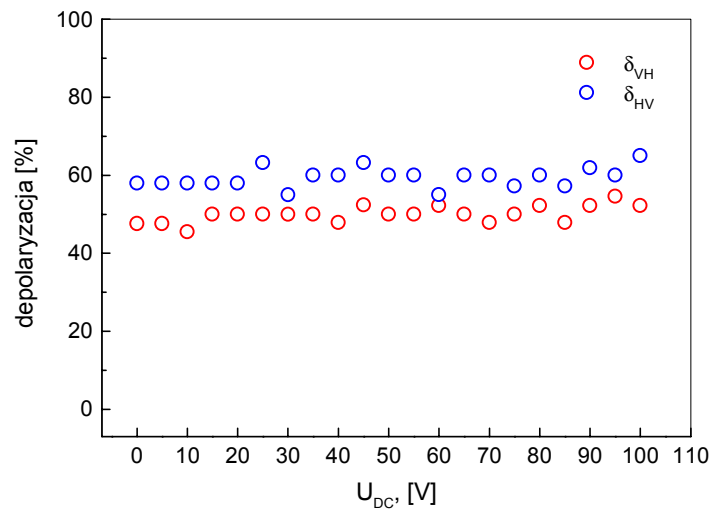
Wielkość napięcia stałego U_{DC} podawanego na elektrody pułapki zmieniana była od 0 V do 100 V z krokiem 5 V przy stałej amplitudzie napięcia zmiennego $U_{AC} = 240$ V, oraz częstotliwości $\omega = 13190$ s⁻¹. Zakres zmian wielkości U_{DC} ograniczony jest warunkiem stabilności pułapkowania. Przy zbyt wysokich napięciach stałych cząsteczka po prostu opuszcza pułapkę. Jednocześnie ze zmianą napięcia mierzymy natężenia światła rozproszonego na poszczególnych składowych HH , VV , HV oraz VH (patrz rysunek 23) z pomocą kamery CCD (technika przeprowadzenia pomiarów rozpraszania opisana jest w rozdziale 3.1.2). Zależności wartości współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} od wielkości napięcia stałego U_{DC} przedstawione są na rysunku 24. Jak widać, w danym zakresie zmian U_{DC} wartości współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} nie zmieniają się.

Doświadczenie drugie: wpływ amplitudy pola zmiennego pułapki na depolaryzację światła rozproszonego.

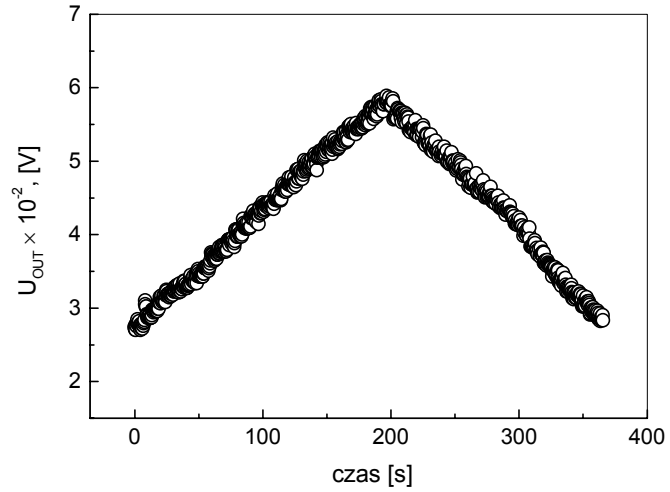
Amplituda napięcia zmiennego U_{AC} podawanego na elektrody pułapki zmieniała się liniowo od 140 V do 315 V w zakresie czasowym od 0 s do 195 s a następnie od 315 V do 140 V w zakresie czasowym od 195 s do 365 s przy stałych amplitudzie napięcia stałego $U_{DC} = 40$ V, oraz częstotliwości $\omega = 13190$ s⁻¹. Odpowiednio przeskalowana amplituda pola zmiennego mierzona z pomocą nanowoltomierza selektywnego podawana jest na wejście systemu TestPoint (patrz rysunek 25). Wykres krzywej skalowania rzeczywistej amplitudy pola zmiennego do wielkości sygnału przetworzonego pokazano na rysunku 26. Zakres zmiany wielkości U_{AC} , podobnie jak i w poprzednim doświadczeniu, ograniczony jest do zakresu odpowiadającego stabilności



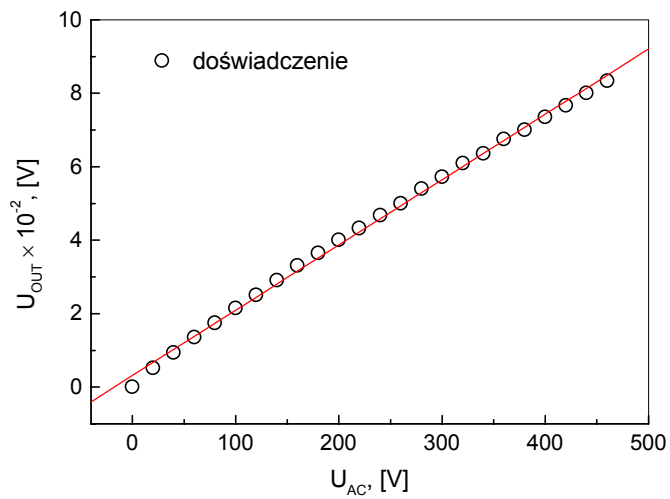
Rysunek 23: Zależności natężenia światła rozproszonego na poszczególnych składowych HH , VV , HV oraz VH od napięcia stałego U_{DC} .



Rysunek 24: Zależności wartości współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} od wielkości napięcia stałego U_{DC} .

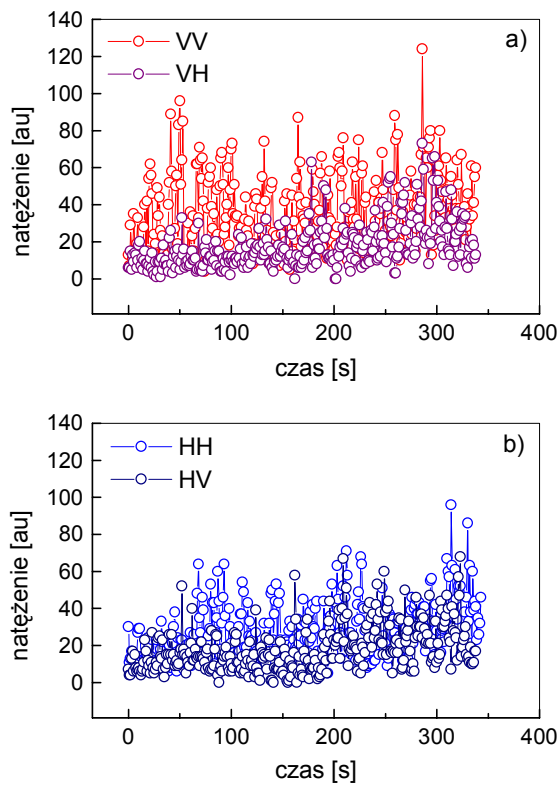


Rysunek 25: Przeskalowana amplituda napięcia zmiennego U_{AC} podawana na wejście systemu TestPoint.



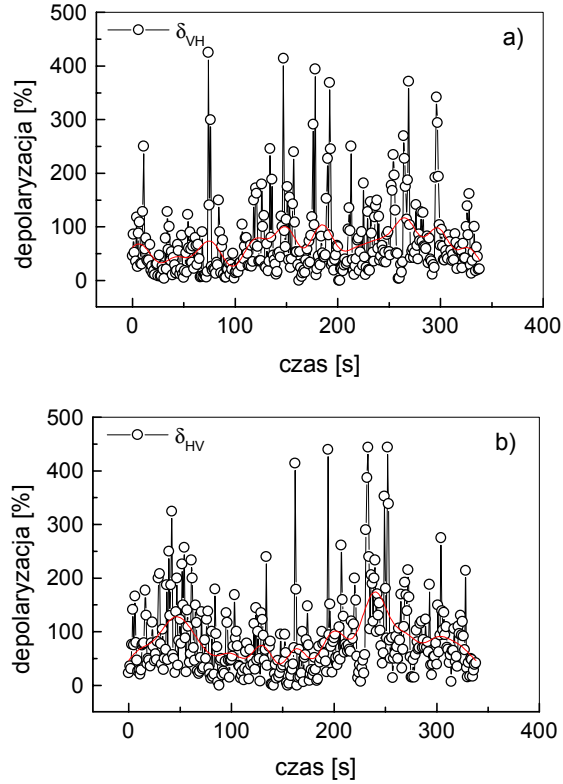
Rysunek 26: Krzywa skalowania (linia ciągła) rzeczywistej amplitudy pola zmiennego U_{AC} do wielkości sygnału przetworzonego U_{OUT} .

pułapkowania cząsteczki. Jednocześnie ze zmianą napięcia mierzymy z pomocą kamery CCD natężenia światła rozproszonego na poszczególnych składowych HH , VV , HV oraz VH (patrz rysunek 27). Rozrzut wartości natężenia (rysunek 27) jest duży ze względu na krótki całkowity czas pomiaru co oznacza mniejszą ilość obrazów branych do uśredniania. Faktem jest też ciągle poruszanie się cząsteczki spułapkowanej wzdłuż osi optycznej obiektywu sprzężonego z kamerą. Taki ruch powoduje zmianę wyglądu cząsteczki na obrazach pobieranych do procesowania. Czasowe zależności współczyn-



Rysunek 27: Czasowe zależności natężenia światła rozproszonego na poszczególnych składowych: a) VV i VH ; b) HH i HV , przy jednoczesnej zmianie amplitudy napięcia zmiennego U_{AC} (Rysunek 25).

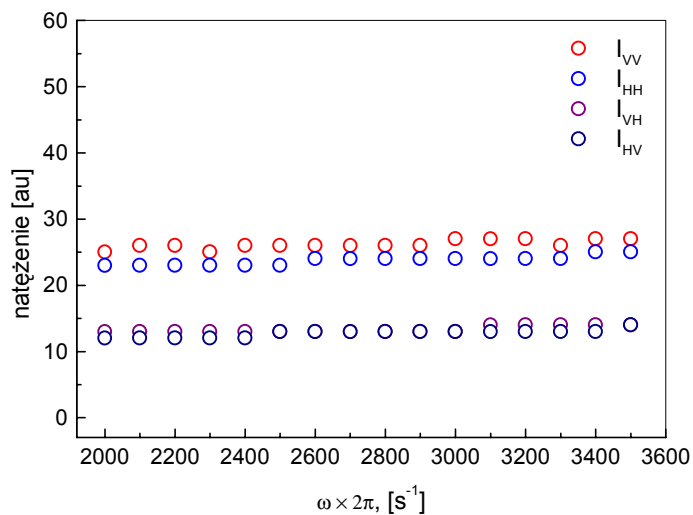
ników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} przedstawione są na rysunku 28. Jak widać w danym zakresie zmian U_{AC} , wartości współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} są niezależne (nie wykazują żadnej korelacji) od amplitudy pola zmiennego.



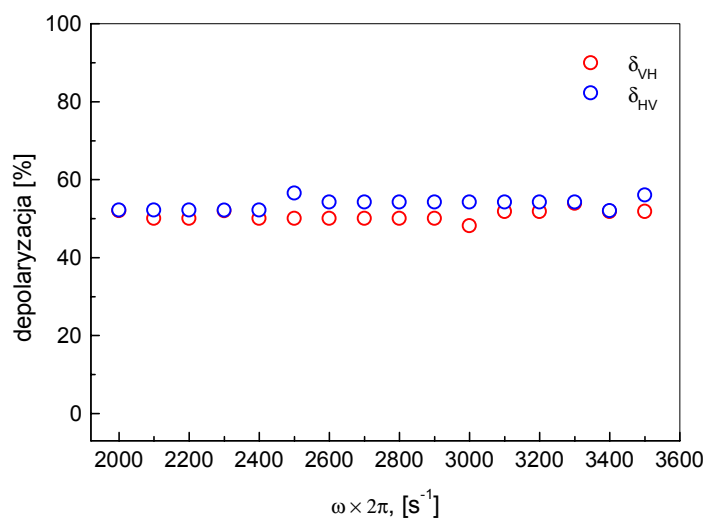
Rysunek 28: Czasowe zależności współczynników depolaryzacji: a) δ_{VH} ; b) δ_{HV} .

Doświadczenie trzecie: wpływ częstotliwości pola zmiennego pułapki na depolaryzację światła rozproszonego.

Częstotliwość ω napięcia zmiennego U_{AC} podawanego na elektrody pułapki zmieniała się od $\omega = 2\pi \times 2000 \text{ s}^{-1}$ do $\omega = 2\pi \times 3500 \text{ s}^{-1}$ z krokiem $\Delta\omega = 2\pi \times 100 \text{ s}^{-1}$ przy stałych amplitudzie napięcia zmiennego $U_{AC} = 240 \text{ V}$, oraz napięcia stałego $U_{DC} = 40 \text{ V}$. Zakres zmiany wielkości ω , podobnie jak i w poprzednich doświadczeniach, ograniczony jest zakresem stabilności pułapkowania cząsteczki. Jednocześnie ze zmianą napięcia mierzymy z pomocą kamery CCD natężenia światła rozproszonego na poszczególnych składowych HH , VV , HV oraz VH (patrz rysunek 29). Zależności wartości współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} od częstotliwość ω napięcia zmiennego przedstawione są na rysunku 30. Jak widać, w danym zakresie zmian ω wartości współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} nie zmieniają się.



Rysunek 29: Zależności natężenia światła rozproszonego na poszczególnych składowych HH , VV , HV oraz VH od częstotliwości ω napięcia zmiennego.

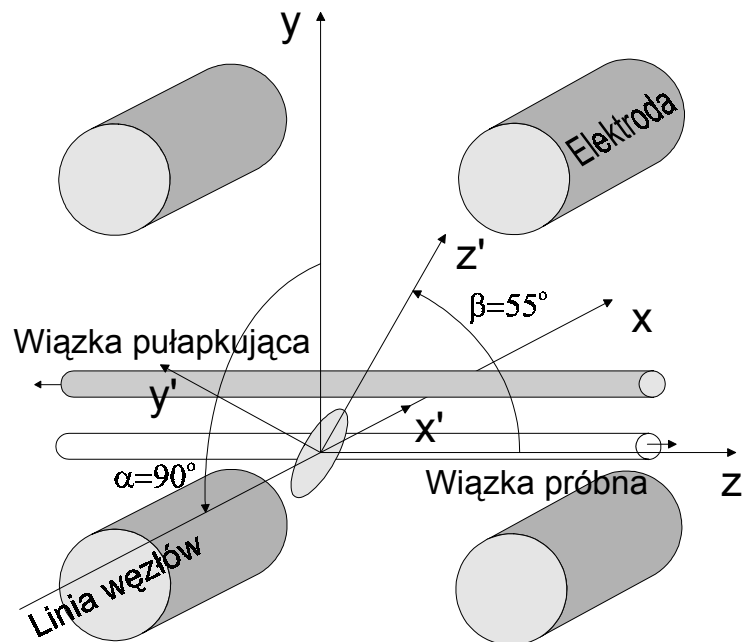


Rysunek 30: Zależności wartości współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} od częstotliwości ω napięcia zmiennego.

Podsumując powyższe obserwacje stwierdzić można że, z przeprowadzonych doświadczeń nie wynika, by obserwowana depolaryzacja światła związana była z obecnością cząsteczki w pułapce opto-elektrycznej. Prawdopodobnie przyczyna tego zjawiska tkwi w naturze samej cząsteczki, a mianowicie w jej kształcie oraz właściwościach materiałowych.

3.3.4 Niesferyczność spuławpkowanej cząsteczki sodu oraz zjawisko depolaryzacji

Zastosowanie metody T-macierzowej do interpretacji rozpraszania światła na cząsteczce sodowej wymaga dodatkowych informacji o zachowaniu się takiej cząsteczki w pułapce opto-elektrycznej. Jeżeli cząsteczka ma kształt niesferyczny (w przyjętym przybliżeniu jest elipsoidą rotacyjną), musimy określić możliwą orientację układu własnego współrzędnych sferoidy $X'Y'Z'$ względem laboratoryjnego układu współrzędnych XYZ , gdyż kąty Eulera α i β (rysunek 4) są parametrami metody T-macierzowej. Niech osie Y i Z laboratoryjnego układu współrzędnych leżą w płaszczyźnie prostopadłej do elektrod kwadrupola pułapki, i oś Z jest równoległa do kierunku propagacji światła laserowego (patrz rysunek 31).



Rysunek 31: Ilustracja orientacji przestrzennej sferoidalnej cząsteczki w pułapce opto-elektrycznej.

Jak pokazuje doświadczenie, cząsteczka spułapkowana wykonuje ruch oscylacyjny wzdłuż dobrze określonego kierunku w płaszczyźnie YZ laboratoryjnego układu współrzędnych. Na ruch cząsteczki wpływają siła elektrodynamiczna kwadrupola oraz siła gradientowa wiązki pułapkującej lasera w proporcjach zależnych od bieżącej odległości cząsteczki od osi wiązki oraz od osi elektrod kwadrupola.

W celu wyznaczenia możliwych orientacji cząsteczki w trakcie pułapkowania, przeprowadzimy numeryczną symulację orientacji pola elektrycznego, które oddziałuje na spułapkowaną cząsteczkę w płaszczyźnie YZ naszej pułapki (patrz Dodatek). Elektryczne potencjały przyłożone do kwadrupola są następujące:

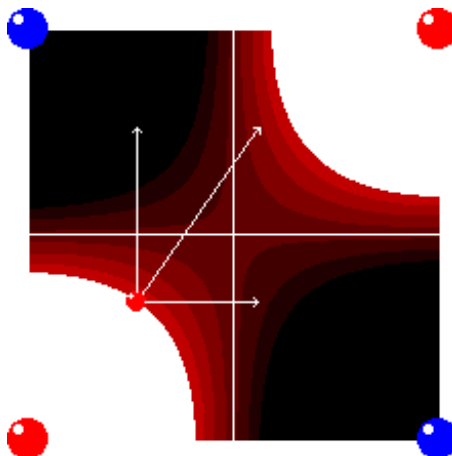
$$\varphi_{13} = u_{dc} + u_{ac} \times \cos(\omega t) \quad (3.1)$$

dla jednej pary elektrod (rysunek 5) i

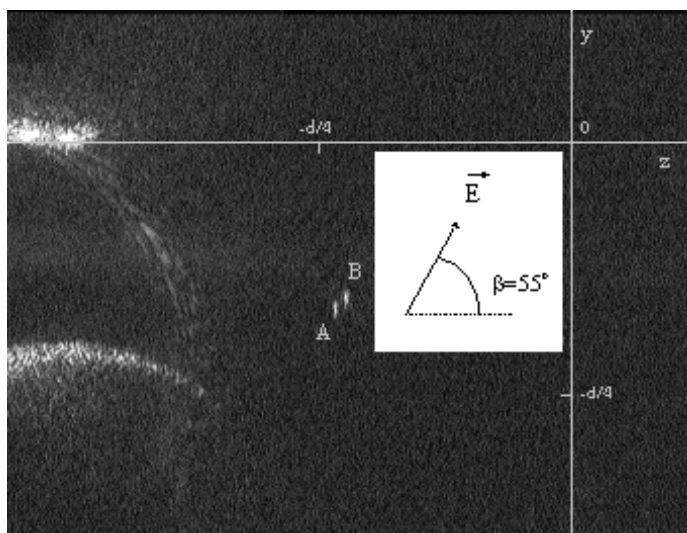
$$\varphi_{24} = u_{dc} - u_{ac} \times \cos(\omega t) \quad (3.2)$$

dla drugiej, gdzie u_{dc} - napięcie stałe przyłożone do wszystkich czterech elektrod, u_{ac} - amplituda napięcia zmiennego o częstotliwości ω . Eksperymentalne wartości $u_{dc} = 40$ V, $u_{ac} = 338$ V i $\omega = 2\pi \times 2100$ s⁻¹ są parametrami wejściowymi programu symulującego pole wewnątrz pułapki. Wyniki symulacji pokazują, że pole elektryczne kwadrupola oscyluje wzdłuż wyznaczonego kierunku scharakteryzowanego kątem $\beta_{el} \simeq 55^\circ$ w stosunku do osi Y laboratoryjnego układu współrzędnych (patrz rysunek 32). Kąt ten odpowiada kątowi uzyskanemu z analizy obrazków uzyskanych kamerą CCD ilustrujących ruch oscylacyjny spułapkowanej cząsteczki. Na rysunku 33 widoczne są dwa skrajne położenia A i B cząsteczki w jej ruchu oscylacyjnym.

Pole elektryczne wpływa na orientację cząsteczki sferoidalnej poprzez oddziaływanie z dipolem elektrycznym indukowanym tym polem. Pole elektryczne w środku metalicznej sferoidy powinno być równe zeru. Dlatego dipol elektryczny musi być indukowany na powierzchni cząsteczki, przy czym jego wielkość musi być taka, by mógł on skompensować pole zewnętrzne. To znaczy, że indukowany dipol musi oscylować wzdłuż tego samego kierunku, co wektor pola elektrycznego pułapki, ale w przeciwnej fazie. Obecność indukowanego momentu dipolowego sferoidalnej cząsteczki metalowej orientuje jej osie symetrii wzdłuż pola elektrycznego kwadrupola, zgodnie z zasadą minimum energetycznego. To znaczy, że dłuższa oś (sferoida typu "prolate") cząsteczki zorientowana jest wzdłuż uprzednio wyznaczonego kierunku scharakteryzowanego kątem $\beta_{el} \simeq 55^\circ$ w płaszczyźnie YZ . A więc, z przeprowadzonych rozważań, otrzymujemy następujące kąty Eulera dla spułapkowanej cząsteczki: $\alpha = 90^\circ$ i $\beta = \beta_{el} \simeq 55^\circ$ (patrz rysunek 31).



Rysunek 32: Wyniki symulacji pola elektrycznego pułapki (patrz Dodatek).



Rysunek 33: Przykładowy obraz spułapkowanej cząsteczki sodu uzyskany kamerą CCD oraz ilustracja efektywnego kierunku pola elektrycznego pułapki w obszarze pułapkowania.

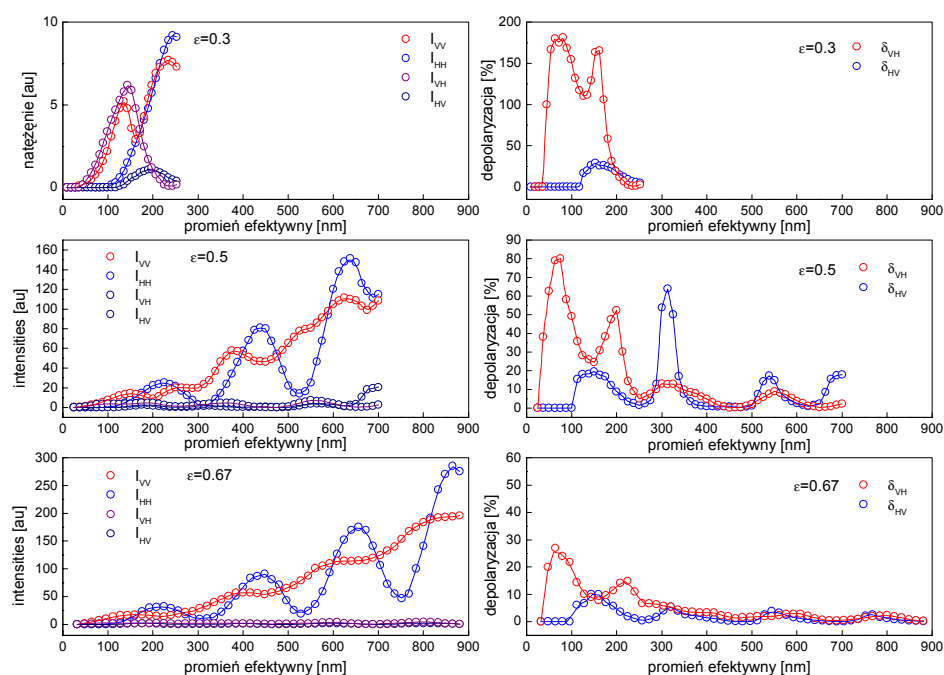
Z punktu widzenia zrozumienia problemu depolaryzacji, określenie orientacji przestrzennej cząsteczki jest dużo ważniejsze niż analiza dynamiki ruchu jej centrum masy. Jednak dla pełności obrazu, krótko przedstawmy siły działające na centrum masy spuląpkowanej cząsteczki. Istnieją cztery główne siły działające na naszą cząsteczkę: siła elektrodynamiczna, siła gradientowa światła, siła grawitacyjna oraz siła tłumienia (czyli tarcia). Siła elektrodynamiczna była opisana wyżej i jest odpowiedzialna za orientację przestrzenną cząsteczki oraz jej ruch translacyjny. Siła gradientowa zogniskowanej wiązki puląpkującej lasera działa na moment dipolowy cząsteczki i może być skierowana [27, 28, 29] do centrum osi wiązki lub w kierunku odwrotnym [30]. W przeprowadzonych doświadczeniach spuląpkowana cząsteczka jest przyciągana do wiązki lasera, co oznacza, że siła gradientowa jest skierowana ku środkowi wiązki. Oczywiście siła grawitacyjna jest skierowana w dół i działa w kierunku przeciwnym do siły gradientowej światła w przypadku, kiedy cząsteczka została spuląpkowana pod wiązką lasera. Siła tłumienia zależy od współczynnika lepkości ośrodka otaczającego cząsteczkę, jej rozmiar oraz prędkość poruszania się w pułapce. Trajektorja ruchu spuląpkowanej cząsteczki może być dokładnie opisana rozwiązaniami równania Mathieu [25, 31].

3.3.5 Zastosowanie metody T-macierzowej do wyjaśnienia zjawiska depolaryzacji

Do opisu rozpraszania światła na pojedynczej sferoidalnej cząsteczce został zmodyfikowany i zintegrowany z aplikacją ScatLab1.2 (patrz Dodatek) kod TMM napisany w Fortranie przez M. Miszczenko. Symulacja została przeprowadzona dla cząsteczki metalowej o współczynniku niesferyczności $\varepsilon = a/b = 0.5$, gdzie b jest półosią rotacyjną, a jest półosią nierotacyjną. Współczynnik załamania $0.418 + i2.661$ wyliczony został na podstawie dielektrycznej funkcji Drudego dla metalu o współczynniku tłumienia $\gamma = 0.54$ eV [33], częstości plazmowej $\omega_{pl} = 5.6$ eV oraz dla długości fali światła padającego $\lambda = 647$ nm. Z poprzednich rozważań wynika, że kąty Eulera są następujące: $\alpha = 90^\circ$ oraz $\beta = 55^\circ$ [34].

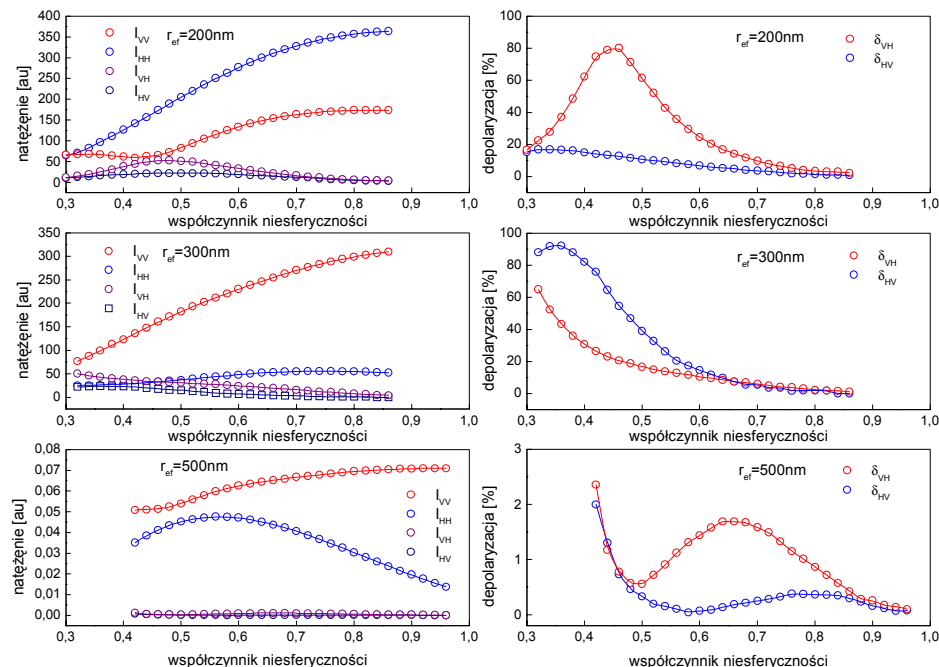
Zależności natężeń rozproszonego światła I_{HH} , I_{VV} , I_{HV} i I_{VH} jako funkcje efektywnego rozmiaru cząsteczki o kształcie sferoidy typu "prolate" zostały policzone i zmagazynowane w specjalnie stworzonej bazie danych. Do wyboru oraz opracowania danych została stworzona aplikacja bazodanowa. Takie rozwiązanie znacząco oszczędza czas pracy procesora, co jest istotne ze względu na konieczność opracowania danych w czasie rzeczywistym. Opracowana aplikacja może funkcjonować na różnych bazach danych, co umożliwia elastyczne budowania różnego rodzaju symulacji (patrz Dodatek).

Zależności natężeń światła rozproszonego I_{VV} , I_{HH} , I_{VH} i I_{HV} oraz współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} w funkcji promienia efektywnego (powierzchnia sfery o promieniu efektywnym r_{ef} równoważna jest powierzchni sferoidy o współczynniku sferyczności ε) oraz w funkcji współczynnika niesferyczności ε zostały wygenerowane dla cząsteczki sferoidalnej typu "prolate" (patrz wykresy 34 i 35). Zależności współczynników depolaryzacji



Rysunek 34: Zależności natężeń światła rozproszonego I_{VV} , I_{HH} , I_{VH} i I_{HV} oraz współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} wygenerowane dla cząsteczki sferoidalnej typu "prolate" jako funkcji promienia efektywnego r_{ef} . Współczynnik załamania cząsteczki $0.418 + i2.661$, współczynnik niesferyczności $\varepsilon = 0.3, 0.5$ oraz 0.67 . Długość fali światła padającego $\lambda = 647$ nm.

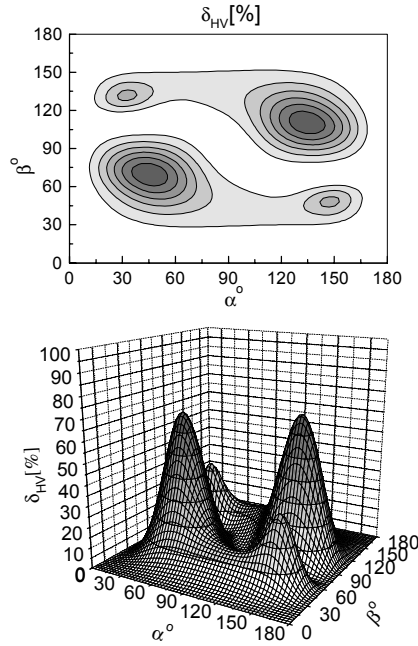
δ_{VH} i δ_{HV} od kątów Eulera dla cząsteczki z efektywnym powierzchniowym promieniem $r_{ef} = 200$ nm pokazane są na rysunkach 36 i 37 w postaci map trójwymiarowych. Zgodnie z mapami, współczynniki depolaryzacji są duże dla pewnych obszarów kątowych α , β , co oznacza że przestrzenna orientacja cząsteczki jest bardzo ważna w badaniach rozpraszania promieniowania elek-



Rysunek 35: Zależności natężeń światła rozproszonego I_{VV} , I_{HH} , I_{VH} i I_{HV} oraz współczynników depolaryzacji δ_{VH} i δ_{HV} wygenerowane dla cząsteczki sferoidalnej typu "prolate" jako funkcji współczynnika niesferyczności ε . Współczynnik załamania cząsteczki $0.418 + i2.661$, promień efektywny $r_{ef} = 200, 300$ oraz 500 nm. Długość fali światła padającego $\lambda = 647$ nm.

romagnetycznego na obiektach niesferycznych.

Względnie duże wartości natężenia światła rozproszonego pod kątem prostym do kierunku światła padającego dla "krzyżowych" VH i HV polaryzacji otrzymane z doświadczenia przedstawione są na rysunkach 20 i 21. W ogólności, zjawisko depolaryzacji światła występuje w rozpraszaniu na dowolnych cząsteczkach niesferycznych. W przypadku, gdy mamy styczność z obiektem sferoidalnym, składowe depolaryzacyjne światła rozproszonego są bardzo czułe na wartości kątów Eulera α i β , które określają orientację przestrzenną cząsteczki. Kiedy kąty $\alpha = 0^\circ$ lub 90° oraz kąty $\beta = 0^\circ$ lub $\beta = 90^\circ$ (tak zwane trywialne kombinacje kątów), wtedy na pewno nie obserwujemy żadnej depolaryzacji, natomiast dla innych orientacji cząsteczki wartości współczynników depolaryzacji mogą znacznie różnić się od zera.

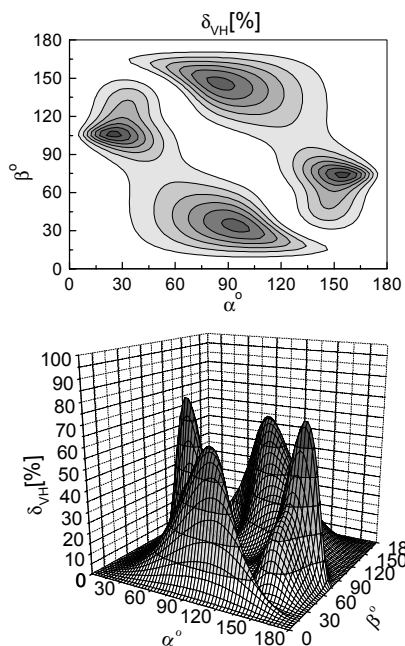


Rysunek 36: Trójwymiarowa mapa zależności współczynnika depolaryzacji δ_{VH} od kątów Eulera α i β dla cząsteczki typu "prolate" z promieniem efektywnym $r_{ef} = 200 \text{ nm}$ oraz współczynnikiem załamania $0.418 + i2.661$. Długość fali światła padającego $\lambda = 647 \text{ nm}$.

Taka sytuacja zademonstrowana jest na rysunkach 36 i 37, gdzie współczynniki depolaryzacji δ_{sp} i δ_{ps} mogą, dla pewnych orientacji, osiągać wartości powyżej 50%. Oczywiście w przypadku trywialnych kombinacji kątów Eulera nie mamy żadnej depolaryzacji, jak to było pokazane przez Asano [10, 35]. To samo jest słuszne dla dowolnej kombinacji kątów pod warunkiem, że współczynnik sferyczności jest równy jedynce (wypadek cząsteczki sferycznej).

Analiza orientacji przestrzennej cząsteczki sodowej spulapkowanej w pułapce opto-elektrycznej w kombinacji z algorytmem T-macierzowym jakościowo tłumaczy nam zjawisko depolaryzacji obserwowane podczas doświadczeń. Możemy wyciągnąć wniosek, że obserwowana spulapkowana cząsteczka ma kształt prawdopodobnie odbiegający od sferycznego. Dla dokładnego zbadania depolaryzacji światła rozproszonego niezbędna jest wiedza o kształcie utrzymywanego obiektu oraz jego orientacji przestrzennej w polu pułapki.

W wielu doświadczeniach obserwowane były cząsteczki sodu w kształcie łańcucha kul. Oznacza to, że badane cząsteczki sodu nie w każdych warun-



Rysunek 37: Trójwymiarowa mapa zależności współczynnika depolaryzacji δ_{HV} od kątów Eulera α i β dla cząsteczki typu "prolate" z promieniem efektywnym $r_{ef} = 200 \text{ nm}$ oraz współczynnikiem załamania $0.418 + i2.661$. Długość fali światła padającego $\lambda = 647 \text{ nm}$.

kach są obiektami ciekłymi lub są obiektami ciekłymi ale nie są sferyczne. Wytłumaczeniem może być obecność molekuł wody wewnątrz komórki, co powoduje proces utleniania powierzchni sodu. W wyniku mogą powstawać aglomeracje cząsteczek różnego kształtu.

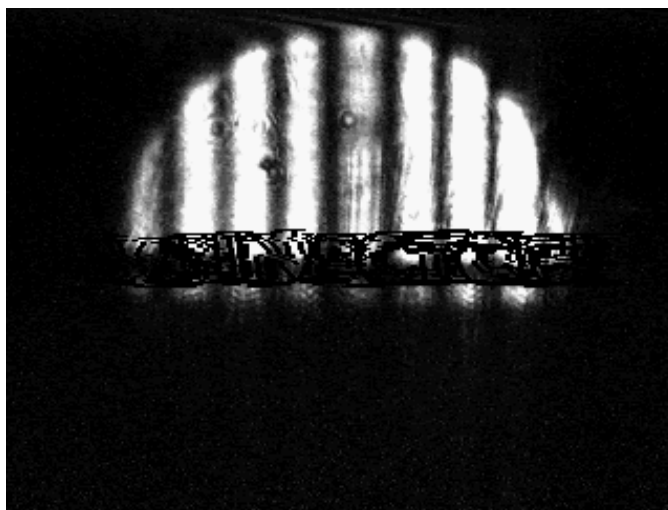
Depolaryzacja światła rozproszonego jest wynikiem niesferyczności cząsteczki rozpraszającej, a więc teoria Mie jest w tym przypadku bezużyteczna. Jak zademonstrowano, formalizm T-macierzowy może być z powodzeniem stosowany do jakościowej interpretacji obserwowanych nieoczekiwanie dużych wartości natężeń światła rozproszonego I_{VH} oraz I_{HV} . Duże współczynniki depolaryzacji δ_{sp} i δ_{ps} są osiągane dla pewnych przestrzennych orientacji cząsteczki rozpraszającej. Analiza zachowania cząsteczki spulapkowanej w polu pułapki opto-elektrycznej pozwoliła znaleźć kąty Eulera α i β . Jednak dla dokładnej ilościowej interpretacji zjawiska depolaryzacji powinna być znana nie tylko dokładna orientacja przestrzenna cząsteczki, ale też jej rzeczywisty kształt.

3.4 Ocena rozmiaru spułapkowanej cząsteczki

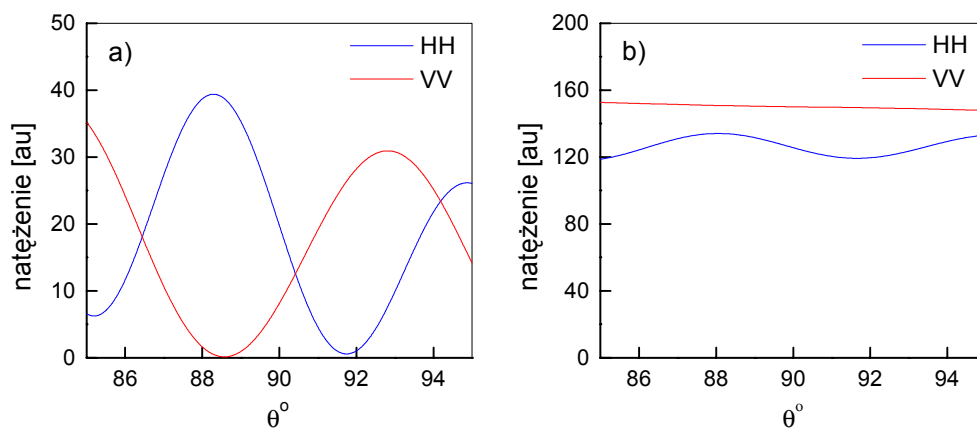
3.4.1 Trudności oszacowania rozmiarów cząsteczek metalowych metodą dopasowywania prążków

Oszacowanie rozmiarów cząsteczki jest ważnym elementem w badaniach rozpraszania światła. W naszym zespole opracowano metodę wyznaczenia promienia cząsteczki metodą analizy prążków interferencyjnych. Na czym polega ta metoda? Zgodnie z teorią Mie natężenie światła rozproszonego zależy od kąta rozpraszania θ (rysunek 1). Układ detekujący rozproszone światło ma jakąś skończoną aperturę kątową. W naszym przypadku obserwujemy rozpraszanie z pomocą kamery CCD ulokowanej w płaszczyźnie rozpraszania pod kątem prostym do kierunku światła padającego. Otrzymywany obraz "rozpraszacza" zazwyczaj jest obrazem interferencyjnym w postaci prążków a nie obrazem powierzchni cząsteczki. Oczywiście, to, co my "widzimy" przy pomocy kamery CCD zależy od rozmiaru badanych obiektów oraz mocy rozdzielczej układu obserwacyjnego. W zakresie cząsteczek mikronowych obraz interferencyjny światła rozproszonego w pewnym kącie bryłowym w pobliżu kątów $\theta = 90^\circ$ oraz $\varphi = 0^\circ$, jest bardzo wyraźny dla obiektów dielektrycznych. Na rysunku 38 pokazany jest typowy obraz kropli wodnej o rozmiarach kilku mikronowych (kombinacja polaryzator-analizator: VV). Szereg kontrastujących między sobą minimów i maksimów natężenia światła rozproszonego dość skutecznie można dopasować do wyników teorii Mie. Procedura taka została przez mnie opracowana i z powodzeniem stosowana jest w połączeniu z metodą FFT do wyznaczenia rozmiarów oraz współczynnika załamania kropelek wody spułapkowanych w klasycznej pułapce Paula [1]. Procedura napisana została w postaci biblioteki dynamicznej, co daje możliwość jej łatwej dystrybucji oraz integracji ze środowiskiem OriginLab. Standardowa wersja takiej procedury fitującej zawiera siedem parametrów wejściowych: długość fali światła padającego λ , zespolony współczynnik załamania ośrodka otaczającego krople n_1 , początkowy promień cząsteczki a oraz jej zespolony współczynnik załamania n_2 , współczynnik skalowania natężenia światła rozproszonego P_0 oraz dwa parametry P_1 i P_2 umożliwiające precyzyjną kalibrację relacji piksel - kąt rozpraszania: $(P_1 + P_2\theta)$.

Chociaż procedura fitująca daje dobre wyniki w przypadku kulek dielektrycznych o rozmiarach mikronowych, nie jest dobrym rozwiązaniem w przypadku kulek metalowych o tych samych rozmiarach. Można to zobaczyć na rysunku 39, gdzie pokazane są natężenia światła rozproszonego dla geometrii rozpraszania VV oraz HH , przy θ leżącym w przedziale od 85° do 95° oraz $\varphi = 0^\circ$, dla cząsteczek wody oraz sodu o promieniu 2000 nm oraz długości fali światła padającego $\lambda = 488$ nm. Obraz interferencyjny cząsteczki sodu



Rysunek 38: Typowy obraz kropli wody o rozmiarach kilku mikronów. Kombinacja polaryzator-analizator: VV ; długość fali światła padającego $\lambda = 632$ nm; $\theta = 90^\circ$; $\varphi = 0^\circ$.



Rysunek 39: Natężenia światła rozproszonego dla geometrii rozpraszania VV oraz HH jako funkcji kąta θ przy $\varphi = 0^\circ$, dla cząsteczek wody (a) oraz sodu (b) o promieniu 2000 nm oraz długości fali światła padającego $\lambda = 488$ nm.

jest zupełnie gładki dla geometrii rozpraszania VV i ma kształt bardzo słabo widocznych prążków odpowiadających minimom i maksimom dla geometrii HH , co gwałtownie zmniejsza szansę na pomyślne oszacowanie rozmiaru takiej cząstki za pomocą wyżej wspomnianej procedury fitującej.

3.4.2 Oszacowanie rozmiaru spuląpkowanej cząsteczki sodu metodą swobodnego spadku w polu grawitacyjnym

Jak wynika z poprzedniego rozdziału, oszacowanie rozmiaru spuląpkowanych cząsteczek sodu w pułapce opto-elektrycznej, ze względu na wartość współczynnika załamania metalu nie może być przeprowadzone z pomocą metody dopasowywania prążków. Opracowano więc inną metodę oszacowania tego promienia. Nie dorównuje ona jednak efektywnością i precyzją metodzie poprzedniej, opartej na analizie prążków interferencyjnych. Jest to metoda oparta na równaniu Stokesa dla cząsteczek poruszających się w ośrodku o danej lepkości.

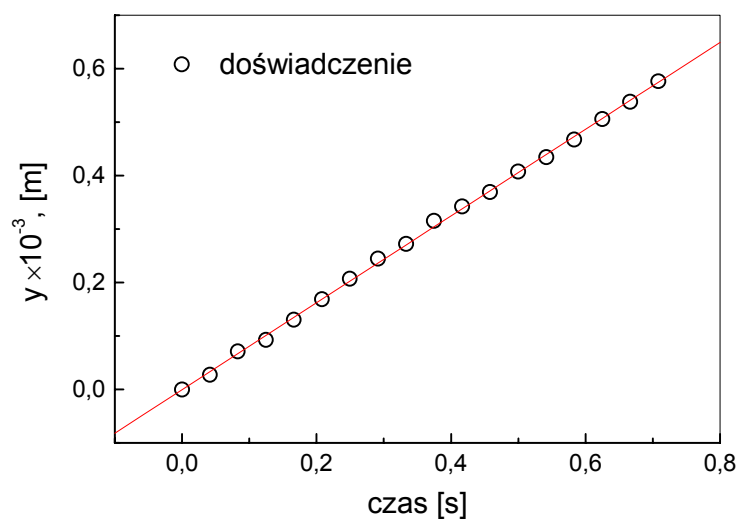
Rozpatrzmy sytuację, kiedy cząsteczka sodu o kształcie kulistym została spuląpkowana w pułapce opto-elektrycznej. Po jednoczesnym wyłączeniu pól pułapkujących, uziemieniu elektrod pułapki oraz wyeliminowaniu wiązki laserowej na cząsteczkę oddziałują tylko dwie siły: siła grawitacyjna oraz siła tarcia ośrodka. Przy takich warunkach cząsteczka swobodnie opada i w zależności od wielkości siły tarcia nabywa pewnego przyspieszenia, albo porusza się ze stałą prędkością. Doświadczenie takie zostało przygotowane i przeprowadzone. Jego wynikiem jest obrazek stroboskopowy (rysunek 40) oraz wykres zależności współrzędnej pionowej położenia cząsteczki od czasu od momentu wyłączenia pól pułapkujących (rysunek 41). Proces opadania nagrany został na taśmę magnetowidową, co umożliwia budowę obrazka stroboskopowego w odstępach czasowych równych $1/24$ sekundy. Przeliczenie położenia cząsteczki, a mianowicie współrzędnej Y , z kolejnych pikseli na miarę metryczną przeprowadzono na podstawie znajomości rzeczywistej odległości pomiędzy elektrodami pułapki widocznych na filmowanych obrazach, oraz odległości w pikselach między nimi. Jak widać z wykresu 41, cząsteczka opada ze stałą prędkością, co oznacza, że siła grawitacyjna jest zrównoważona siłą tarcia ośrodka. Możemy zapisać więc następujące proste równanie:

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \rho g = K v \quad (3.3)$$

gdzie a - promień cząsteczki, ρ - jej gęstość, $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ - przyspieszenie spadku swobodnego, K - współczynnik tarcia oraz v - prędkość ruchu cząsteczki. Prędkość ruchu v wyznaczono jako tangens kąta nachylenia linii



Rysunek 40: Obrazek stroboskopowy cząsteczki opadającej od momentu wyłączenia pułapkujących.



Rysunek 41: Wykres zależności współrzędnej pionowej położenia cząsteczki od czasu od momentu wyłączenia pułapkujących.

prostej na wykresie 41, który wynosi $8.124 * 10^{-4}$ m/s. Stosując zmodyfikowane równania Stokesa dla kulki [36], współczynnik tarcia K może być przedstawiony w sposób następujący:

$$K = 6\pi\eta a \left(1 + 0.683 \frac{\lambda}{a} + 0.354 \frac{\lambda}{a} e^{-1.845 \frac{R}{\lambda}}\right)^{-1} \quad (3.4)$$

gdzie

$$\lambda = \frac{\sqrt{\frac{\pi}{8}}}{0.30967} \frac{\eta}{\rho_1} \frac{1}{p} = 0.0872 * \eta \quad (3.5)$$

η - współczynnik lepkości oraz $p = 640$ Torr - ciśnienie ośrodka. Wielkość ρ_1 jest gęstością ośrodka przy ciśnieniu $7.5 * 10^{-4}$ Torr oraz temperaturze $T = 640$ K. Podstawiając równanie (3.4) do równania (3.5) otrzymujemy:

$$2a^2 \rho g - 9\eta v \left(1 + 0.683 \frac{\lambda}{a} + 0.354 \frac{\lambda}{a} e^{-1.845 \frac{R}{\lambda}}\right)^{-1} = 0. \quad (3.6)$$

Współczynnik lepkości η wyliczamy na podstawie równania Czapmana-Enskoga dla gazów niepolarnych słusznego dla niskich ciśnień (do kilku atmosfer) [37]:

$$\eta = 0.002669 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2} \Omega_v \quad (3.7)$$

gdzie M - masa molowa gazu (w naszym wypadku helu), T - temperatura w stopniach Kelwina, σ - średnica molekuly gazu oraz Ω_v - całka zderzeniowa wyliczana na podstawie potencjału Lenarda-Jonsa. Pobierając dane tablicowe dla helu [37] przy temperaturze $T = 640$ K na podstawie formuły (3.7) otrzymujemy że $\eta = 1.297 * 10^{-5}$ kg/(ms).

Żeby móc zastosować równanie Stokesa, musimy najpierw sprawdzić poprawność jego stosowalności dla naszej cząsteczki. W tym celu musimy oszacować liczbę Reynoldsa dla cząsteczek kulistych o promieniu w zakresie 0.1-10 μm (spodziewany zakres promienia spulapkowanej cząsteczki). Liczbę Reynoldsa otrzymuje się następująco:

$$R_e = \frac{\rho_g a v}{\eta} \quad (3.8)$$

gdzie ρ_g - gęstość helu przy $T = 640$ K oraz $p = 640$ Torr, a - promień cząsteczki, v - prędkość ruchu cząsteczki oraz η - współczynnik lepkości wyliczony powyżej. Dla zakresu $a = [0.1 - 10]$ μm otrzymujemy zakres liczb Reynoldsa $R_e = [4.01 * 10^{-7} - 4.01 * 10^{-5}]$. Równanie Stokesa jest stosowalne przy liczbach Reynoldsa $R_e \leq 0.5$, co odpowiada naszym warunkom doświadczalnym.

Przyjmując, że gęstość sodu $\rho \approx 852 \text{ kg/m}^3$ przy $T = 640 \text{ K}$ [38], możemy rozwiązać równanie (3.6) względem a . Takiego typu równanie z pewnością jest rozwiązać numerycznie, metodą Newtona. Zadając początkowy zakres promienia a od $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ do $10 \text{ }\mu\text{m}$ z pomocą napisanego programu otrzymujemy promień spulapkowanej cząsteczki $a \simeq 2.00 \text{ }\mu\text{m}$. Oczywiście że ta wielkość nie jest zbyt dokładna, gdyż zastosowaliśmy kilka przybliżeń. Po pierwsze ośrodek nie jest czystym helem, a mieszkanką helu oraz pary sodowej. Po drugie spulapkowana cząsteczka sodu nie jest obiektem kulistym, jak zapostulowano w równaniu Stokesa.

3.5 Badania rozpraszania światła na cząsteczkach w bliskim polu

3.5.1 Zagadnienie bliskiego pola

W ostatnich latach mikroskopia bliskiego pola znajduje liczne zastosowania w różnych dziedzinach oferując zdolność rozdzielczą poniżej długości fali świetlnej oraz jednocześnie możliwości pomiarów topograficznych. Optyczna mikroskopia skaningowa bliskiego pola (w języku angielskim - "near-field scanning optical microscopy" czyli NSOM [39, 40, 41]) oraz fotonowa skaningowa mikroskopia tunelowa (w języku angielskim - "photon scanning tunneling microscopy" czyli PSTM [42, 43]) są najbardziej popularnymi współczesnymi technikami próbkująco-skanującymi, które pozwalają na otrzymywanie informacji o strukturze badanych obiektów z nanometrową rozdzielczością daleko poniżej przedziału dyfrakcyjnego. Optyczny obraz obiektu można otrzymać wykorzystując detektor (zazwyczaj włókno optyczne z metalową powłoką i otwartym końcem albo próbkę z małą aperturą) przesuwany blisko jego powierzchni [44].

Mimo imponujących osiągnięć w dziedzinie mikroskopii bliskiego pola, prawidłowa interpretacja otrzymywanych obrazków jest nadal problemem. Jednym z powodów takiego stanu rzeczy jest wysoka niejednorodność pola elektrycznego na końcu detektora, które może wносить pewne zaburzenia w "jednorodny" obraz bliskiego pola cząsteczki rozpraszającej. Istnieje jeszcze bardziej fundamentalny problem związany z interpretacją "jednorodnego" obrazu bliskiego pola jako takiego. Rozkład natężenia pola elektrycznego światła rozproszonego na małych obiektach w obszarze pola bliskiego znacznie różni się od rozkładu w polu dalekim. Dlatego, do pełnej interpretacji zeskanowanych obrazów niezbędna jest nie tylko doskonała wiedza o charakterystykach optycznych detektora czy próbki skanującej, ale także wiedza o właściwościach bliskiego pola, rozproszonego przez obiekt.

W naturalny sposób wzrost popularności mikroskopii rozproszeniowej blis-

kiego pola skutkuje wzrostem zainteresowania technikami analizy pola bliskiego, a szczególnie analizą przy pomocy teorii Mie (e.g. [44, 45, 46]). Aktualność zagadnienia stała się motywacją do przeprowadzanych badań, celem których jest ilustracja różnego rodzaju obrazów bliskiego pola dla małych obiektów oświetlonych jednorodnym polem elektromagnetycznym.

Zakładamy, że obiektami rozpraszającymi są kulki o wybranych promieniach i różnych właściwościach optycznych. Pokażemy, jak różnią się obrazy bliskiego pola w zależności od odległości do powierzchni kulki oraz stanu polaryzacji światła padającego. Wybrana geometria detekcji (w kierunku prostopadłym do wektora falowego pola padającego) pozwala na zilustrowanie roli kierunku polaryzacji światła padającego względem płaszczyzny obserwacji, czyli płaszczyzny obrazowania. Rozkład pól elektrycznego i magnetycznego rozproszonych na kulce wyznaczony został na podstawie teorii Mie (e.g. [3, 2, 47]). Wygenerowane obrazy bliskiego pola dla obiektów kulistych z różnymi współczynnikami załamania światła (bez uwzględnienia możliwych modyfikacji pola przez detektor skanujący płaszczyznę obrazowania) różnią się znacząco od odpowiednich obrazów w polu dalekim. Zakres różnych wybranych współczynników załamania kulek pozwala na porównanie otrzymanych obrazów pola rozproszonego dla różnych materiałów zaczynając od dielektryków i półprzewodników i kończąc na metalach.

Załóżmy że płaska monochromatyczna fala świetlna pada na kulkę o promieniu a i względnym współczynniku załamania m , który może być rzeczywisty lub zespolony. k jest modułem wektora falowego pola padającego, a wielkość $x = ka$ jest parametrem dyfrakcyjnym. Naszym celem jest rekonstrukcja obrazu kulki w płaszczyźnie XY (patrz rysunek 42), który otrzymuje się poprzez skanowanie tej płaszczyzny z pomocą detektora. r jest odległością między środkiem kulki rozpraszającej a punktem (x, y) w płaszczyźnie obrazowania.

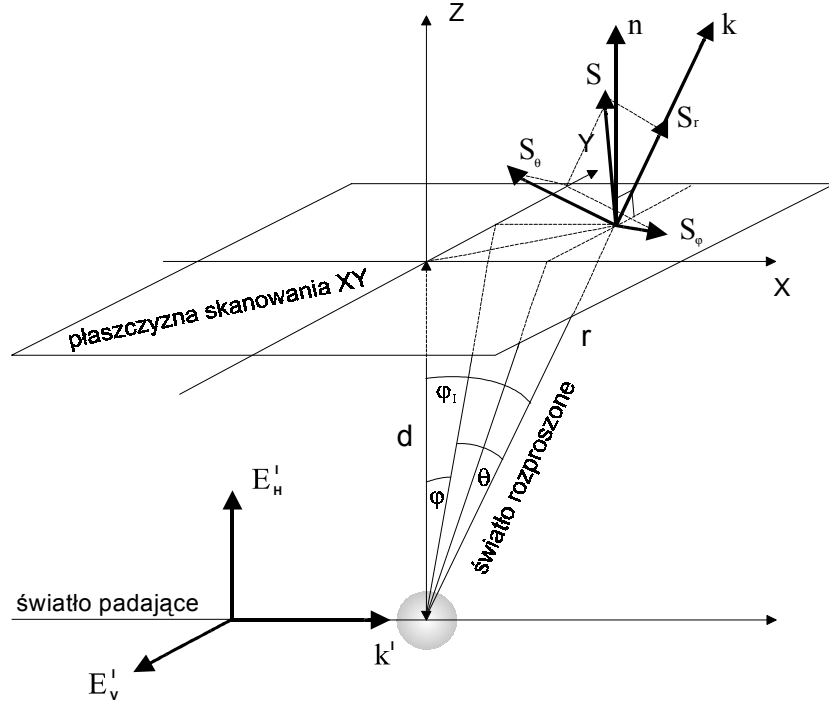
Składowe pól elektrycznego i magnetycznego światła rozproszonego wyliczane są na podstawie formuł otrzymanych z teorii Mie (2.58)-(2.63).

3.5.2 Obrazowanie sferycznej cząsteczki w bliskim polu

W optyce natężenie światła definiuje się jako całkę rzeczywistą wektora Poyntinga \mathbf{S} , uśrednioną po czasie w przedziale czasowym dużo większym niż okres oscylacji fali świetlnej $2\pi/\omega$ [2]:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*), \quad (3.9)$$

Wektor Poyntinga dla pól rozproszonych (patrz równania (2.58-2.63)) wyraża się następująco:



Rysunek 42: Ilustracja wielkości definiujących normalną składową $S_n(\theta, \varphi, r)$ wektora Pointinga w skanowanej płaszczyźnie obrazowania XY.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{S}(\theta, \varphi, r) &= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{r}} & \hat{\boldsymbol{\theta}} & \hat{\boldsymbol{\varphi}} \\ E_R & E_H & E_V \\ H_R^* & H_H^* & H_V^* \end{vmatrix} \right\} = \\
 &= \hat{\mathbf{r}} S_r(\theta, \varphi, r) + \hat{\boldsymbol{\theta}} S_\theta(\theta, \varphi, r) + \hat{\boldsymbol{\varphi}} S_\varphi(\theta, \varphi, r), \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

gdzie $\hat{\mathbf{r}}$, $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ i $\hat{\boldsymbol{\varphi}}$ są wektorami jednostkowymi w polarnym układzie współrzędnych. Moduł wektora Pointinga \mathbf{S} reprezentuje uśrednioną gęstość strumienia energii pola rozproszonego, natomiast jego kierunek wskazuje kierunek propagacji tej energii.

By otrzymać obraz obiektu w płaszczyźnie XY (patrz rysunek 42), należy wyliczyć rozkład normalnej składowej $S_n(\theta, \varphi, r)$ wektora Pointinga w tej płaszczyźnie:

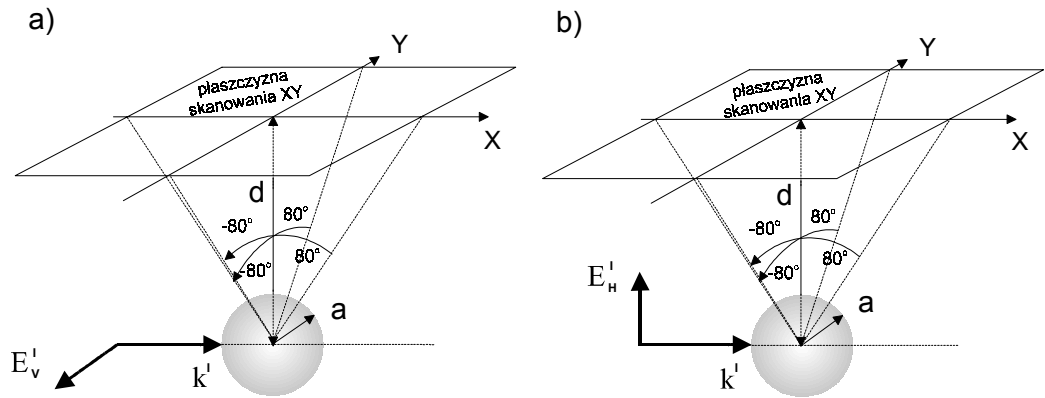
$$S_n(\theta, \varphi, r) = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{S}(\theta, \varphi, r) \quad (3.11)$$

gdzie $\hat{\mathbf{n}}$ - wektor jednostkowy normalny do płaszczyzny XY.

Wykorzystując kąty θ , φ i φ_1 dla zdefiniowania położenia (x, y) w płaszczyźnie XY, zgodnie z notacją zaprezentowaną na rysunku 42, normalna składowa $S_n(\theta, \varphi, r)$ uśrednionego wektora Pointinga wyraża się następująco:

$$S_n(\theta, \varphi, r) = S_r(\theta, \varphi, r) \cos \varphi_1 + S_\theta(\theta, \varphi, r) \sin \theta \cos \varphi - S_\varphi(\theta, \varphi, r) \sin \varphi. \quad (3.12)$$

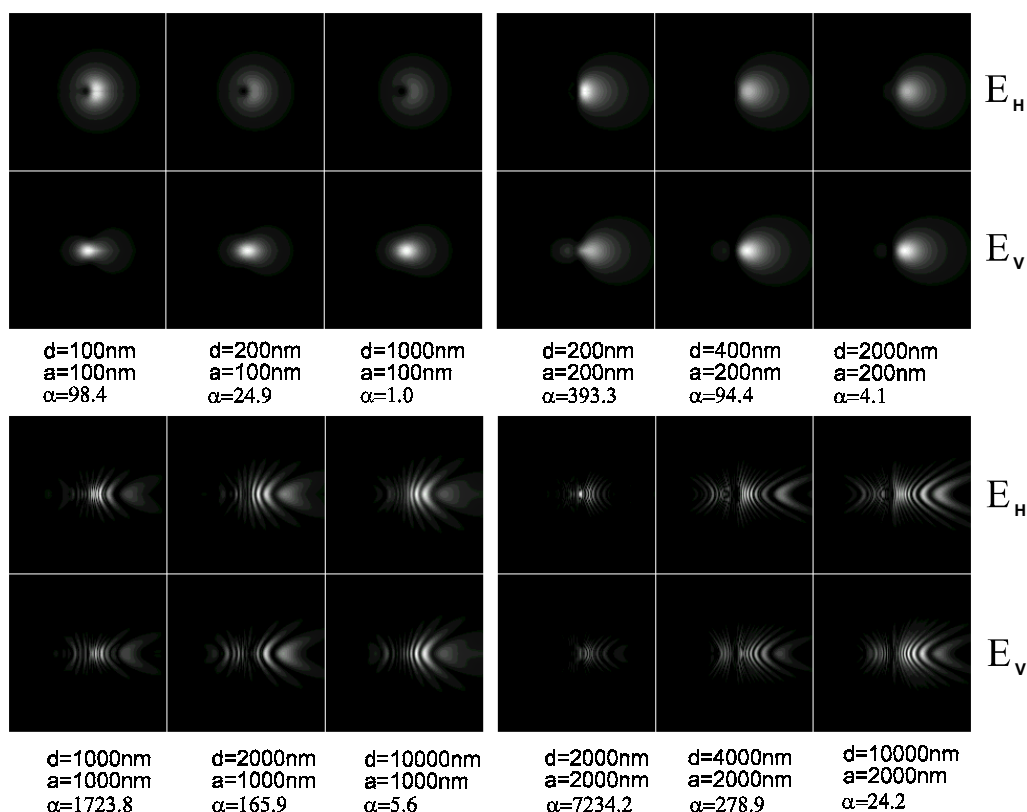
Rozkład $S_n(\theta, \varphi, r)$ w płaszczyźnie XY pozwala znaleźć obraz kulki z rozdzielczością zaimplementowanego algorytmu (\sim jeden piksel na jeden stopień).



Rysunek 43: Badane konfiguracji polaryzacji pola padającego w stosunku do płaszczyzny skanowania XY: a) geometria rozpraszania E_V^I (dolny rząd na rysunkach 44-48); a) geometria rozpraszania E_H^I (górny rząd na rysunkach 44-48).

Na rysunkach 44, 45, 46, 47 i 48 przedstawiono otrzymane obrazy kulek o różnych współczynnikach materiałowych: woda ($m = 1.33$), diament ($m = 2.43$), krzem ($m = 4.42 + i0.02$), złoto ($m = 0.97 + i1.85$) i sód ($m = 0.25 + i1.92$). Każda kolumna serii na danym rysunku odpowiada obrazowi cząsteczki o tym samym promieniu a i umieszczonej w tej samej odległości d do płaszczyzny XY. Symulacje zostały wykonane dla kulek o następujących promieniach: 100 nm, 200 nm, 1000 nm and 2000 nm. Dystans d

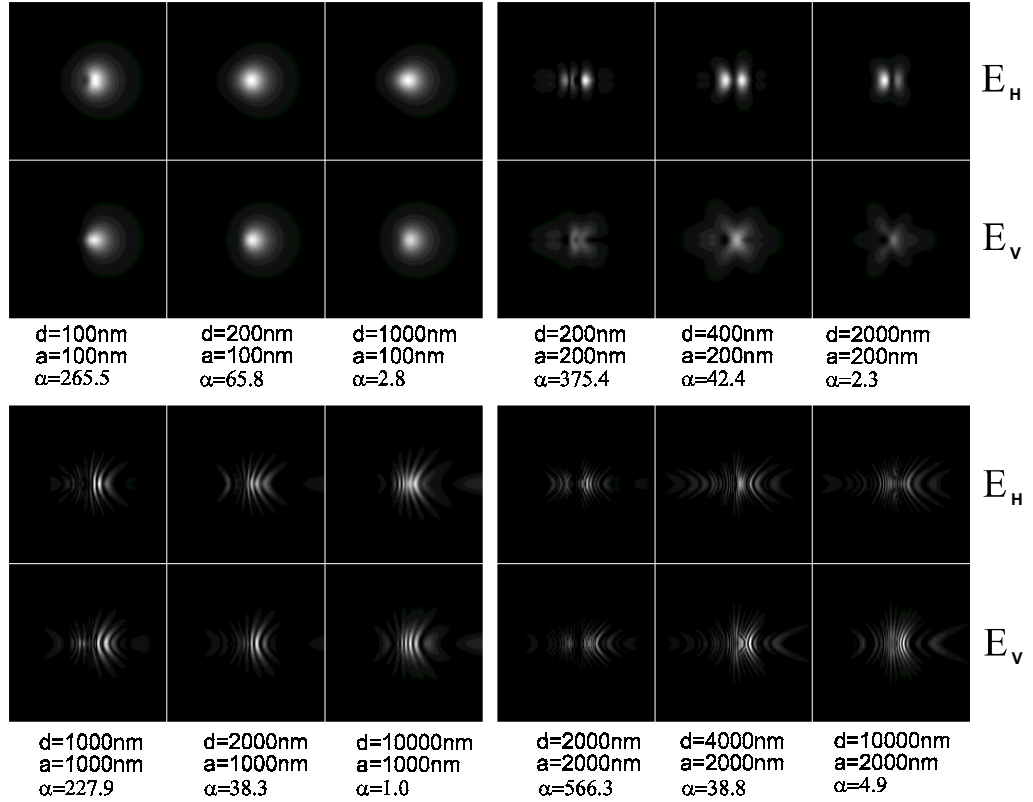
od centrum cząsteczki do skanowanej płaszczyzny wybrano tak, by był on równy: promieniowi cząsteczki, podwójnemu promieniowi cząsteczki i dziesięciu promieniom cząsteczki dla mniejszych rozmiarów (przybliżenie dalekiego pola) lub pięciu promieniom cząsteczki (dla dużych kulek o promieniu 2000 nm). Taki wybór parametru d dla dużych a ograniczony jest od góry zbieżnością procedury numerycznej. Obszar płaszczyzny obrazowania XY (obszar skanowania) ograniczony jest zakresami kątów θ i φ odpowiednio ($-80^\circ < \theta < 80^\circ$) i ($-80^\circ < \varphi < 80^\circ$)(patrz rysunek 43).



Rysunek 44: Seria obrazów sferycznej kropli wody o wybranych promieniach a i odległości d do skanowanej płaszczyzny obrazowania XY. α parametr wzmocnienia. Obrazy otrzymane dla polaryzacji równoległej (prostopadłej) do płaszczyzny obrazowania są przedstawione w górnym (dolnym) rzędzie.

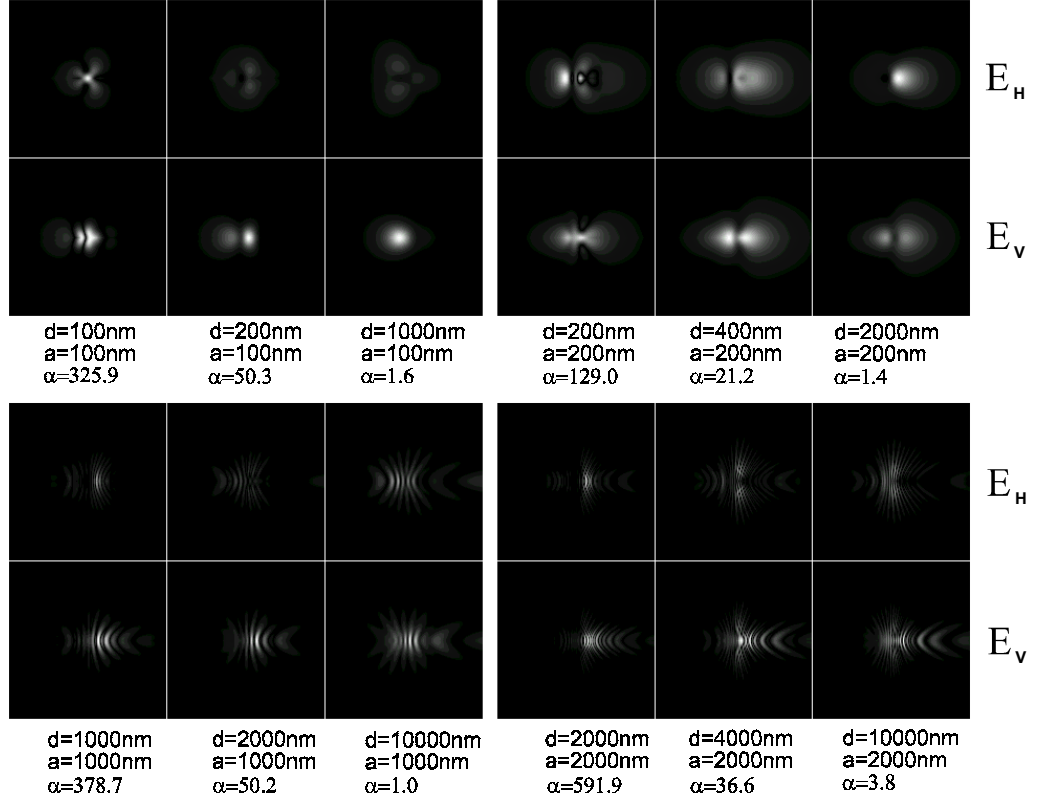
Długość fali światła padającego jest równa długości fali światła lasera argonowego i wynosi $\lambda = 488$ nm. Zaprezentowane na rysunkach dane dotyczą dwóch polaryzacji pola elektrycznego światła padającego: równoległej (\mathbf{E}_V^I) i prostopadłej (\mathbf{E}_H^I) do płaszczyzny skanowania (patrz rysunki 43 a, b).

Obrazy otrzymane dla polaryzacji równoległej (prostopadłej) do płaszczyzny obrazowania znajdują się w górnym (dolnym) rzędzie serii.



Rysunek 45: Seria obrazów sferycznej cząsteczki diamentu o wybranych promieniach a i odległości d do skanowanej płaszczyzny obrazowania XY. α parametr wzmocnienia. Obrazy otrzymane dla polaryzacji równoległej (prostopadłej) do płaszczyzny obrazowania są przedstawione w górnym (dolnym) rzędzie.

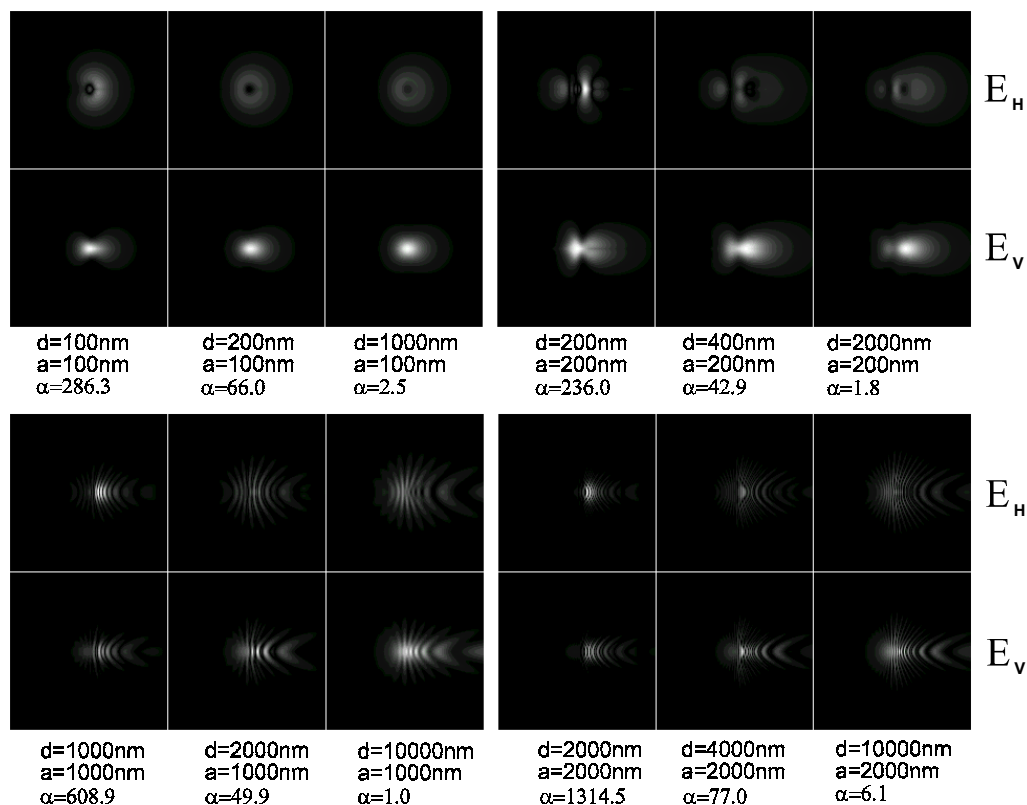
Otrzymane obrazy kulek w obszarze pola bliskiego znacznie różnią się od obrazów w obszarze pola dalekiego. Składa się na to między innymi fakt, że składowe radialne elektrycznego i magnetycznego pola E_R i H_R w obszarze pola bliskiego są porównywalne do składowych poprzecznych E_H , H_H , E_V i H_V . Na dużych odległościach wielkości E_R i H_R zanikają (E_R, H_R proporcjonalnie do $\frac{1}{r^2}$ natomiast E_H, E_V, H_H, H_V zanikają proporcjonalnie do $\frac{1}{r}$) i fala rozproszona staje się falą poprzeczną. Dlatego też w obszarze pola bliskiego wektor Pointinga ma inny kierunek niż w obszarze pola dalekiego. Na dużych odległościach wektor \mathbf{S} dla pól rozproszonych



Rysunek 46: Seria obrazów sferycznej cząsteczki krzemu o wybranych promieniach a i odległości d do skanowanej płaszczyzny obrazowania XY. α parametr wzmocnienia. Obrazy otrzymane dla polaryzacji równoległej (prostopadłej) do płaszczyzny obrazowania są przedstawione w górnym (dolnym) rzędzie.

ma kierunek radialny: istnieje tylko jedna niezerowa radialna składowa wektora Pointinga $S_r(\theta, \varphi, r)$ (patrz wyrażenie 3.10). Natomiast w polu bliskim wszystkie trzy składowe wektora \mathbf{S} mogą dawać swój wkład w obrazowanie, ponieważ $(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)_\theta$, $(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)_\varphi$ i $(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)_r$ są niezerowe i mogą zawierać składowe rzeczywiste (nie robimy żadnych przybliżeń co do wielkości promienia kulki a w porównaniu z odległością r [45]).

Jasność obrazków otrzymanych dla małych d jest większa (jakby wzmocniona) w porównaniu do jasności obrazków dla dużych d . Miarą wzmocnienia jest parametr α wyliczony dla każdego z obrazków w danej serii. $\alpha = 1$ odpowiada obrazowi o najmniejszej jasności w polu dalekim dla każdej z przedstawionych serii. Żeby zaprezentować wszystkie otrzymane obrazki

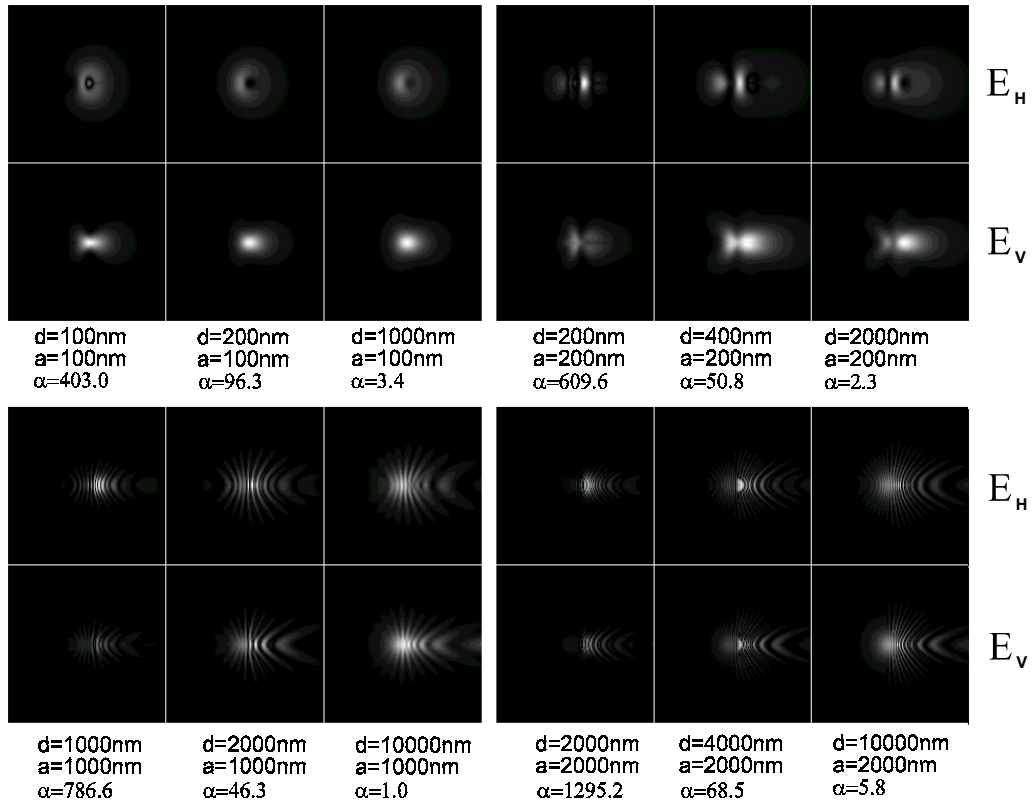


Rysunek 47: Seria obrazów sferycznej cząsteczki złota o wybranych promieniach a i odległości d do skanowanej płaszczyzny obrazowania XY. α parametr wzmocnienia. Obrazy otrzymane dla polaryzacji równoległej (prostopadłej) do płaszczyzny obrazowania są przedstawione w górnym (dolnym) rzędzie.

w formie czytelnej, jasność każdego z nich (patrz rysunki 44-48) została przeskalowana przez odpowiedni współczynnik $1/\alpha$.

Analiza poszczególnych parametrów α pozwala ujawnić niektóre reguły ich zachowania w zależności od materiałowych właściwości rozpraszacza. W przypadku, kiedy rozmiar kulki jest większy od długości fali światła ($a = 1000$ nm), parametr wzmocnienia α dla cząsteczek metalowych (sodu i złota) w polu bliskim jest znacznie większy w porównaniu z wartością którą osiąga w polu dalekim. Dla cząsteczek nie metalowych taka tendencja istnieje, ale jest znacznie słabsza. Kiedy cząsteczka jest mała w porównaniu z długością fali światła, wpływ jej dielektryczności na charakter obserwowanej tendencji jest zdominowany innymi efektami (nabiera wagi przybliżenie dipolowe).

Optyka konwencjonalna zajmuje się obszarem pola dalekiego, czyli ope-



Rysunek 48: Seria obrazów sferycznej cząsteczki sodu o wybranych promieniach a i odległości d do skanowanej płaszczyzny obrazowania XY. α parametr wzmocnienia. Obrazy otrzymane dla polaryzacji równoległej (prostopadłej) do płaszczyzny obrazowania są przedstawione w górnym (dolnym) rzędzie.

ruje na dużych odległościach od obiektu. W przybliżeniu dalekiego pola, rozproszone fale elektromagnetyczne są poprzeczne, dlatego tylko poprzeczne składowe pól tworzą obserwowany obraz. W klasycznym przypadku wykorzystywane są rozwiązania teorii Mie w przybliżeniu pola dalekiego, natomiast kompletne rozwiązanie zawiera również niezerowe składowe radialne pól elektrycznego i magnetycznego, których obecność powoduje odchylenie wektora Pointinga od kierunku ściśle radialnego.

3.5.3 Możliwość zastosowania metody obrazowania w badaniach rozproszeniowych

Na podstawie pełnej teorii Mie został opracowany i zaimplementowany algorytm generacji obrazków w polu bliskim cząsteczek sferycznych w zakresie

promienia do ~ 10000 nm. Opracowana metoda obrazowania może być wykorzystywana w dziedzinie optycznej mikroskopii bliskiego pola jako metoda wstępnej analizy właściwości optycznych badanych obiektów. Wygenerowane obrazy kulek o różnych właściwościach materiałowych są odpowiednikami obrazów otrzymywanych z pomocą techniki PSTM. Jednakowoż opracowana metoda obrazowania nie jest przystosowana do interpretacji obrazów cząsteczek ulokowanych na płaskim podłożu oraz oświetlonych falami elektromagnetycznymi typu "evanescent" (e.g. [48]). W przypadku rozpraszania fal typu "evanescent", skanowany obraz może znacznie się różnić od obrazu wygenerowanego na podstawie teorii Mie w polu bliskim z powodu niejednorodności przestrzennej fali typu "evanescent" oraz zjawiska wielokrotnego odbicia fali pomiędzy cząsteczką a podłożem [49]. By opisać tę sytuację, posłużyć się trzeba bardziej złożonymi metodami [50, 51, 52], co jednak wymaga zaangażowania również większych mocy obliczeniowych.

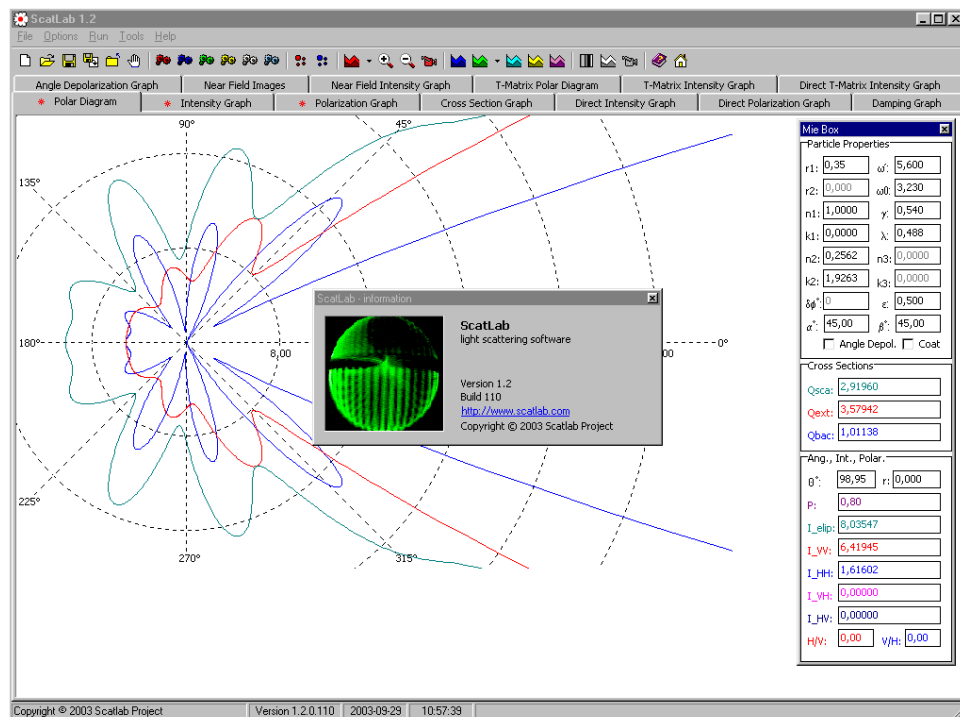
4 Dodatek

Przewodnik po stworzonym na potrzeby pracy narzędzi numerycznych.

ScatLab 1.2. Program umożliwiający przeprowadzanie symulacji rozpraszania promieniowania elektromagnetycznego na podstawie teorii Mie oraz metody T-macierzowej (rysunek 49).

Program oferuje następujące możliwości:

- symulacje polarnych diagramy rozpraszania dla cząsteczek sferycznych z powłoką oraz bez powłoki;
- wykresy zależności natężenia światła rozproszonego od kąta rozpraszania θ dla cząsteczek sferycznych z powłoką oraz bez powłoki;
- wykresy zależności stopnia polaryzacji od kąta rozpraszania θ dla cząsteczek sferycznych z powłoką oraz bez powłoki;
- wykresy zależności natężenia światła rozproszonego od promienia cząsteczki a dla jednorodnych cząsteczek sferycznych;
- wykresy zależności stopnia polaryzacji od promienia cząsteczki a dla jednorodnych cząsteczek sferycznych;
- wykresy przekrojów czynnych całkowitej ekstynkcji, rozpraszania oraz rozpraszania do tyłu;
- wykresy zależności stopnia polaryzacji od współczynnika tłumienia funkcji dielektrycznej Drudego γ dla jednorodnych cząsteczek sferycznych;
- wykresy depolaryzacji kątowej (patrz rozdział 3.3.2);
- generowanie obrazów jednorodnych cząsteczek sferycznych w polu bliskim (patrz rozdział 3.5.2);



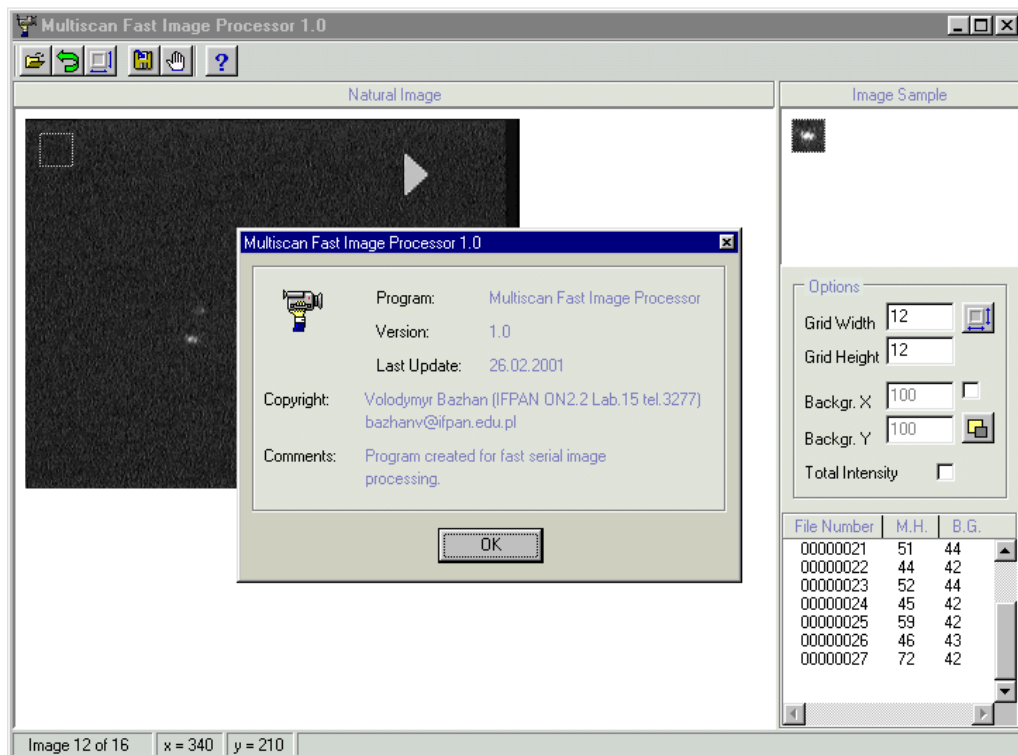
Rysunek 49: "Screenshot" programu ScatLab 1.2.

- wykresy zależności uśrednionego natężenia światła rozproszonego od promienia cząsteczki a dla jednorodnych cząsteczek sferycznych w polu bliskim;
- implementacja dielektrycznych funkcji Lorentza oraz Drudego dla wyliczenia współczynników załamania cząsteczek;
- generatory obrazków rozpraszania Mie w polach bliskim i dalekim;
- T-macierzowe polarne diagramy rozpraszania dla cząsteczek niesferycznych: sferoid typu "oblate/prolate", cylindrów typu "oblate/prolate", cząsteczek Czebyszewa oraz uogólnionych cząsteczek Czebyszewa;
- T-macierzowe wykresy zależności natężenia światła rozproszonego od kąta rozpraszania θ dla cząsteczek niesferycznych: sferoid typu "oblate/prolate", cylindrów typu "oblate/prolate", cząsteczek Czebyszewa oraz uogólnionych cząsteczek Czebyszewa;
- T-macierzowe wykresy zależności natężenia światła rozproszonego od promienia efektywnego cząsteczki r_{ef} dla cząsteczek niesferycznych: sferoid typu "oblate/prolate", cylindrów typu "oblate/prolate", cząsteczek Czebyszewa oraz uogólnionych cząsteczek Czebyszewa;
- standardowe zarządzanie plikami;

- możliwość eksportu w formacie ASCII;
- możliwość zapisywania diagramów/wykresów/obrazów w formacie BMP;
- opcji wyglądu/konstruowania diagramów/wykresów/obrazów;
- pomoc dla użytkownika;

Program ScatLab 1.2 ma licencje "freeware" i można go pobrać z Internetu pod adresem: <http://www.scatlab.com>.

Multiscan Fast Image Processor 1.0. Program pozwala na szybkie opracowanie otrzymanych z kamery CCD obrazków rozpraszania światła na spulapkowanych cząsteczkach (rysunek 50). Zasady działania programu opisane w rozdziale 3.1.2.



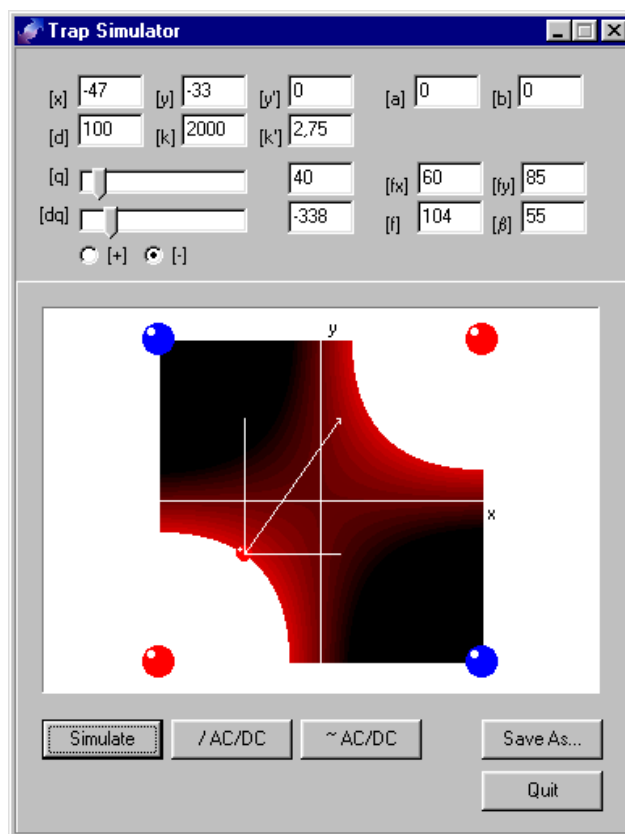
Rysunek 50: "Screenshot" programu Multiscan Fast Image Processor 1.0.

Program oferuje następujące możliwości:

- wciąganie i porządkowanie kolejności procesowanych obrazów w formacie BMP, WMF oraz EMF;
- zmiana pozycji oraz powierzchni obszaru obrazka służącego jako tło;

- zmiana pozycji oraz powierzchni obszaru obrazka służącego jako obiekt docelowy;
- podgląd obszaru obrazka służącego jako obiekt docelowy;
- automatyczne wyliczanie średniego stopnia szarości obrazka służącego jako tło oraz obszaru obrazka służącego jako obiekt docelowy;
- eksport wyników procesowania w formacie danych ASCII.

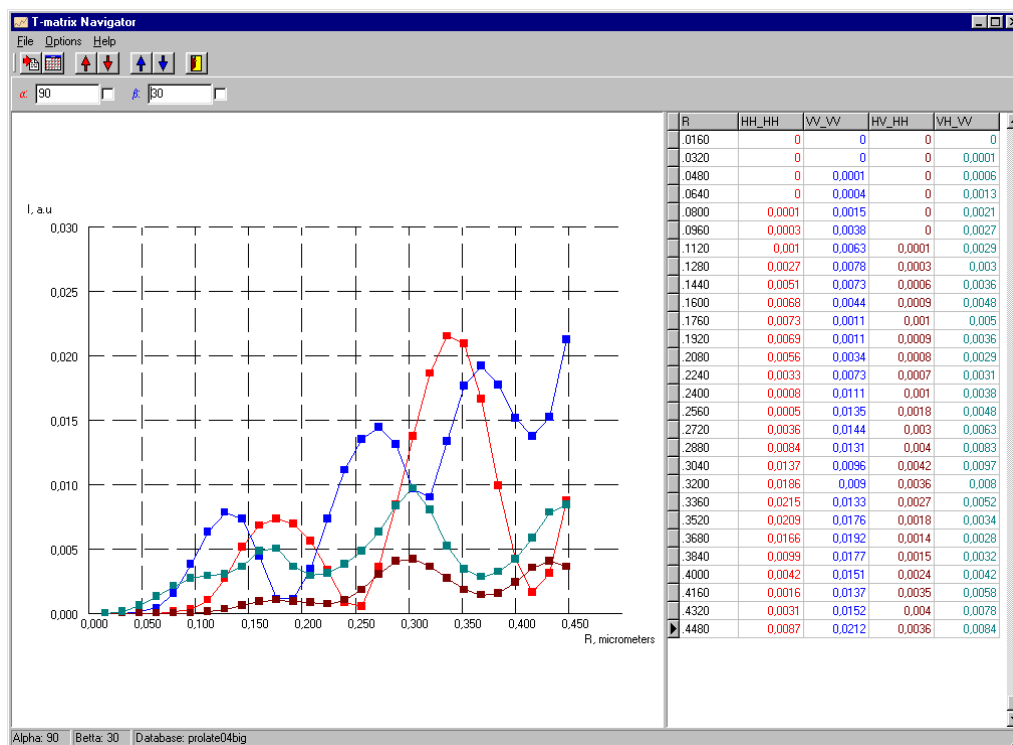
Trap Simulator. Program pozwala przeprowadzać modelowanie pola elektrycznego wewnątrz kwadrupola Paula (rysunek 51). Teoretyczne zasady działania programu opisane w rozdziale 3.3.4.



Rysunek 51: "Screenshot" programu Trap Simulator.

T-matrix Navigator. Aplikacja bazodanowa służąca do wybierania oraz analizy wyliczonych na podstawie metody T-macierzowej danych rozpraszania światła na cząsteczkach sferoidalnych o danym promieniu efektywnym

r_{ef} oraz kątach Eulera α i β (rysunek 52). Zasady działania programu opisane w rozdziale 3.3.5.



Rysunek 52: "Screenshot" programu T-matrix Navigator.

5 Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań rozpraszania światła na cząsteczkach sodu w pułapce opto-elektrycznej. Najistotniejsze etapy wykonanej pracy streścić można następująco:

Zautomatyzowany został pomiar i akwizycja danych doświadczalnych dotyczących rozpraszania światła na pojedynczych cząsteczkach oraz ich opracowywanie z pomocą specjalnie stworzonego oprogramowania. Przeprowadzono obserwację i analizę zachowań "chmury" cząsteczek i pojedynczej cząsteczki w obszarze pułapki opto-elektrycznej przy zmieniających się parametrach pułapkowania.

Podjęte zostały szczegółowe badania obserwowanego zjawiska niezwykle dużego stopniu depolaryzacji światła rozproszonego na pojedynczych pułap-

kowanych obiektach metalowych. Zaproponowana została i rozpracowana hipoteza niesferyczności pojedynczych spułapkowanych cząsteczek sodu oraz jej związek z obserwowanym zjawiskiem depolaryzacji światła. Opracowano i zastosowano aparat numeryczny dla interpretacji zachowania spułapkowanej cząsteczki w polu pułapki oraz interpretacji depolaryzacji światła rozproszonego na niej.

Przedstawiono dwie metody wyznaczenia promienia badanych obiektów lewitujących: metoda dopasowywania prążków stosowana obecnie w badaniach kropeł wodnych przeprowadzanych w zespole oraz metoda swobodnego spadku. Na podstawie metody swobodnego spadku szacowany promień pojedynczej cząsteczki sodu spułapkowanej w pułapce opto-elektrycznej wynosi około $2.00 \mu\text{m}$.

Podjęte zostały badania numeryczne rozpraszania światła na cząsteczkach sferycznych o różnych współczynnikach materiałowych w polu bliskim. Opracowana metoda obrazowania obiektów w ich polu bliskim może być stosowana do interpretacji obrazów otrzymywanych techniką optycznej mikroskopii skaningowej pola bliskiego.

Najważniejszymi wynikami otrzymanymi w pracy są:

- wyjaśnienie zjawiska depolaryzacji światła rozproszonego na pojedynczej cząsteczce sodu spułapkowanej w pułapce opto-elektrycznej;
- opracowanie narzędzi numerycznych do wyznaczenia promienia badanych obiektów lewitujących: metody dopasowywania prążków oraz metody swobodnego spadku;
- wyznaczenie promienia spułapkowanej cząsteczki sodu;
- opracowanie metody obrazowania obiektów sferycznych w polu bliskim;
- stworzenie szerokiej gamy narzędzi programowych z powodzeniem stosowanych nie tylko w zespole ale i poza nim (<http://www.scatlabs.com>).

W kontekście prac zespołu przeprowadzona praca badawcza jest jedną z prac zamykających pewien dział badań rozpraszaniowych na cząsteczkach metalowych. Niektóre metody i opracowania przedstawione w pracy (szczególnie narzędzia numeryczne) są skutecznie stosowane i rozwijane w bieżących badaniach zespołu związanych z rozpraszaniem światła na spułapkowanych cząsteczkach dielektrycznych wody oraz wody wraz z innymi inkluzjami.

6 Odnośniki

Bibliografia

- [1] D. Jakubczyk, M. Zientara, W. Bazhan, M. Kolwas, K. Kolwas, *Opto-Electron. Rev.* 9(4) (2001) 423.

- [2] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, 1983.
- [3] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, Oxford, 1970.
- [4] P.C. Waterman, *Phys. Rev. D* 3 (1971) 825.
- [5] M.I. Mishchenko, L.D. Travis, D.W. Mackowski, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 55 (1996) 535.
- [6] L. Tsang, J.A Kong, R.T. Shin, *Theory of Microwave Remote Sensing*, Wiley, New York, 1985.
- [7] M.I. Mishchenko, J.W. Hovenier, L.D. Travis, *Light Scattering by Non-spherical Particles*, Academic Press, San Diego, 2000.
- [8] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore, 1988.
- [9] M.I. Mishchenko, *Appl. Opt.* 39 (2000) 1026.
- [10] S. Asano, G. Yamamoto, *Appl. Opt.* 14 (1975) 29.
- [11] N.V. Voshchinnikov, V.G. Farafonov, *Astrophys. Space Sci.* 204 (1993) 19.
- [12] J.H. Bruning, Y.T. Lo, *IEEE Trans. Antennas Propag.* 19 (1971) 378.
- [13] F. Borghese, P. Denti, G. Toscano, O.I. Sindoni, *Appl. Opt.* 18 (1979) 116.
- [14] A.-K. Hamid, I.R. Ciric, M. Hamid, *Can. J. Phys.* 68 (1990) 1419.
- [15] K.A. Fuller, *Appl. Opt.* 33 (1991) 4731.
- [16] K.A. Fuller, *J. Opt. Soc. Am. A* 11 (1994) 3251.
- [17] D.W. Mackowski, *J. Opt. Soc. Am. A* 11 (1994) 2851.
- [18] D.W. Mackowski, M.I. Mishchenko, *J. Opt. Soc. Am. A* 13 (1996) 2266.
- [19] B.T. Drain, P.J. Flatau, *P.J.* (2000), *User Guide to the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT (Version 5a10)*, <http://arxiv.org/abs/astro-ph/0008151v4>
- [20] K. Kolwas, M. Kolwas, D. Jakubczyk, *Appl. Phys. B* 60 (1995) 173.

- [21] K. Kolwas, S. Demianiuk, M. Kolwas, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 8436.
- [22] S. Demianiuk, K. Kolwas, *Appl. Phys. B* 60 (2001) 1651.
- [23] C.R. Vidal, J. Cooper, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 3370.
- [24] W. Paul, *Rev. Mod. Phys.* 62 (1990) 531.
- [25] P. Markowicz, D. Jakubczyk, K. Kolwas, M. Kolwas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 33 (2000) 3605.
- [26] P. Markowicz, D. Jakubczyk, K. Kolwas, M. Kolwas, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 33 (2000) 5513.
- [27] A. Ashkin, *Sci. Am.* 226 (1972) 62.
- [28] G. Roosen, C. Imbert, *Opt. Commun.* 26 (1978) 432.
- [29] K. Svoboda, S. M. Block, *Opt. Lett.* 19 (1994) 930.
- [30] S. Sato, Y. Harada, and Y. Waseda, *Opt. Lett.* 19 (1994) 1807.
- [31] R.F. Wuerker, H. Shelton, R.V. Langmuir, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 342.
- [32] M.I. Mishchenko, L.D. Travis, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 60 (2000) 309.
- [33] P. Markowicz, K. Kolwas, M. Kolwas, *Phys. Lett. A* 236 (1997) 543.
- [34] W. Bazhan, K. Kolwas, M. Kolwas, *Opt. Comm.* 211 (2002) 171.
- [35] S. Asano, M. Sato, *Appl. Opt.* 19 (1980) 962.
- [36] M. Knudsen, *The Kinetic Theory of Gases*, Methuen & Co. Ltd., London, 1952.
- [37] R.C.Reid, T.K. Sherwood, J.M. Prausnitz, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill Text, 1987.
- [38] J.K. Fink, L. Lejbovitz, *Thermodynamic and Transport Properties of Sodium Liquid and Vapor* webpage www.insc.anl.gov/matprop/sodium/sodium.html.
- [39] F. Zenhausern, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1623.

- [40] N. H. P. Moers, R. G. Tack, N. F. van Hulst, B. Bölger, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1254.
- [41] Y. Inouye, S. Kawata, *Opt. Lett.* 19 159 (1994).
- [42] R. C. Reddick, R.J. Warmack, D.W. Chilcott, S.L. Sharp, T.L Ferrell, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) 3669.
- [43] R. C. Reddick, R.J. Warmack, T.L. Ferrell, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 767.
- [44] J. T. Krug II, E. J. Sánchez, X. S. Xie, *J. Chem. Phys.* 116, (2002) 10895.
- [45] J. Noh, J. Ji, W. Jhe, *J. Korean Phys. Soc.* 36 (2000) 67.
- [46] D. Ganic, X. Gan, M. Gu, *Opt. Comm.* 216 (2003) 1.
- [47] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer, 1995.
- [48] V. A. Sterligov, P. Cheyssac, S. I. Lysenko, R. Kofman, *Opt. Comm.* 186 (2000) 27.
- [49] M. Gu, P. Ke, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5415.
- [50] A. Doicu, Yu. Eremin, T. Wriedt, *Optics Comm.* 182 (2000) 281.
- [51] A. Doicu, Yu. Eremin, *Comp. Phys. Comm.* 134 (2001) 1.
- [52] T. Wriedt, A. Doicu, *Optics Comm.* 152 (1998) 376.