

STANISŁAW KIELICH

NIELINIOWE ZMIANY WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNYCH, MAGNETYCZNYCH I OPTYCZNYCH WYWOŁANE W CIAŁACH IZOTROPOWYCH SILNYM ŚWIATŁEM LASEROWYM*

Przedmiotem pracy jest szczegółowa dyskusja kilku nieliniowych zjawisk polegających na zmianach własności elektrycznych, magnetycznych i optycznych ciał izotropowych poddanych działaniu intensywnego światła laserowego. Wymienione zmiany zależą od natężenia światła padającego oraz stanu jego polaryzacji, przy czym mają one równocześnie charakter nieliniowy, jak i anizotropowy pod względem własności elektromagnetycznych i strukturalnych. W ten sposób nieliniowym zmianom przenikalności elektrycznej lub magnetycznej, czy też współczynnika załamania światła, towarzyszą, obok elektrostrykcji lub efektu elektrokalorycznego, takie zjawiska jak indukowana optycznie anizotropia elektryczna lub magnetyczna oraz dwójłomność optyczna. Przedstawiony jest jednolity tensorowy opis tych zjawisk w ramach klasycznej półmakroskopowej teorii, która w molekularno-statystycznej interpretacji daje możliwość ujawnienia roli rozmaitych czynników natury mikroskopowej. Na przykładzie całego szeregu konkretnych przykładów pokazano, że badania tych nowych zjawisk nieliniowych dostarczają cennych informacji, pełniejszych od uzyskanych z badań zjawiska Kerra lub Cottona-Moutona, o liniowych i nieliniowych własnościach elektromagnetycznych atomów i molekuł izolowanych oraz o ich wzajemnym oddziaływaniu w ośrodkach zgęszczonych. Przedstawiony jest również przegląd badań, zarówno doświadczalnych, jak i teoretycznych, w tej nowej dziedzinie nieliniowej optyki molekularnej oraz ich powiązanie z anizotropowym rozpraszaniem światła, nieliniową aktywnością optyczną oraz samoogniskowaniem światła laserowego.

I. WSTĘP

Odkrycie laserów i szybki rozwój techniki laserowej pozwolił w ostatnich latach na eksperymentalne ujawnienie rozmaitych nieliniowych procesów optycznych wywołanych silnym światłem laserowym w różnorodnych materiałach izotropowych i anizotropowych.

* Praca referowana na posiedzeniu Komisji Matematyczno-Przyrodniczej dnia 20 I 65, a następnie uzupełniona ważniejszymi wynikami najnowszych badań.

Przeglądowa analiza ważniejszych osiągnięć w tej stosunkowo młodej dziedzinie nieliniowej optyki dokonana została przez wielu autorów [1 - 9].

W niniejszej pracy ograniczamy się do przedyskutowania tylko kilku zjawisk polegających na nieliniowych zmianach makroskopowych własności optycznych wywołanych w ciałach izotropowych przez silną wiązkę światła laserowego. Z fenomenologicznego punktu widzenia chodzi tutaj o to, że pewna wielkość Q opisująca fizyczne własności ciała izotropowego staje się określoną funkcją natężenia I światła padającego:

$$Q = Q(I). \quad (1.1)$$

Jeśli więc wiązkę padającą uznamy za czynnik zaburzający początkowy stan układu, pod wpływem którego wielkość Q doznaje określonej zmiany, wówczas zgodnie z klasyczną metodą perturbacyjną możemy napisać formalnie

$$Q(I) = Q_0 + Q_1 I + Q_2 I^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} Q_n I^n, \quad (1.2)$$

gdzie Q_0 jest wielkością fizykalną w nieobecności światła zaburzającego, zaś pozostałe współczynniki rozwinięcia Q_1, Q_2, \dots określają strukturę i stan termodynamiczny ciała zmieniony działaniem światła.

W istocie pod wpływem światła o dużym natężeniu ośrodek izotropowy staje się nie tylko optycznie nieliniowy, ale równocześnie optycznie anizotropowy. Zostało to zasugerowane jeszcze przed istnieniem laserów przez Buckingham [10], który na podstawie klasycznych rozwiązań Voigta [11] i Langevina [12] pokazał, że bardzo silna wiązka światła może spowodować dwójłomność optyczną gazu lub cieczy. To zjawisko – indukowanej optycznie dwójłomności – zostało ujawnione eksperymentalnie dopiero przez Mayera i Giresa [13] przy użyciu techniki laserowej i zostało przebadane następnie w kilku cieczach przez Paillette'a [14]. Zależność współczynnika załamania od natężenia światła I została również ujawniona eksperymentalnie przez Makera i współpracowników [15] oraz innych autorów [16] przez pomysłowy pomiar rotacji elipsoidy polaryzacji światła.

Molekularny i statystyczny mechanizm tych zjawisk dyskutowany jest szczegółowo przez szereg autorów zarówno na poziomie klasycznym [17 - 20], jak i kwantowo-mechanicznym [21 - 24]. Wspomniane wyżej eksperymenty potwierdzają sugestie teoretyczne, przy czym bliższa analiza ilościowa np. indukowanej dwójłomności wskazuje, że w większości substancji przeważającą rolę odgrywa Langevinowski proces optycznej reorientacji molekularnej [25 - 26], chociaż w ogólności w pewnych substancjach nie bez znaczenia jest Voigtowski efekt nieliniowej deformacji optycznej atomów i molekuł [27, 28].

Nieliniowe zmiany współczynnika załamania ujawniają się również w innych zjawiskach, takich jak np. samokanalizacja i samoogniskowanie się światła laserowego [29] oraz rozmaite wymuszone rozproszenia Rayleigha, Ramana i Brillouina [6, 9, 30].

Za pomocą klasycznych metod Piekara i Kielich [17, 31] pokazali, że w bardzo silnym polu optycznym ulegać mogą zmianie również własności elektryczne i magnetyczne ciał izotropowych, takich jak gazy i ciecze. Te nieznaczne nieliniowe zmiany opisane są formalnie rozwinięciem (1.2), jeśli przez wielkość Q rozumiemy przenikalność elektryczną ϵ lub magnetyczną μ , mamy mianowicie:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 I + \varepsilon_2 I^2 + \varepsilon_3 I^3 + \dots, \quad (1.3)$$

$$\Delta\mu = \mu_1 I + \mu_2 I^2 + \mu_3 I^3 + \dots \quad (1.4)$$

Przeprowadzone przy pomocy techniki laserowej eksperymenty [13 - 16] ujawniające zależność współczynnika załamania od natężenia światła dają podstawę do przypuszczeń, że będzie można ujawnić eksperymentalnie również nieliniowe zmiany (1.3) i (1.4). Podobnie jak poprzednio w przypadku czysto optycznym, również i teraz zmiany (1.3) i (1.4) objawiają się anizotropią elektryczną lub magnetyczną indukowaną w ośrodku izotropowym przez silne światło. W istocie rzeczy przy pomysłowo zastosowanej technice laserowej można tak ustalić warunki doświadczenia, aby np. zjawisko indukowanej optycznie w ośrodku anizotropii elektrycznej można było potraktować jako odwrócone zjawisko Kerra. W badanym od niemal 100 lat zjawisku Kerra czynnikiem mierzącym współczynniki załamania jest wiązka światła, polem zaś wywołującym dwójłomność ciała izotropowego jest stałe pole elektryczne o dużym natężeniu. W substancjach polarnych, jak wiadomo [12, 32], zjawisko Kerra zależy o wiele silniej od temperatury aniżeli indukowana optycznie dwójłomność [10, 17]. Natomiast w proponowanym do odkrycia zjawisku optycznie indukowanej anizotropii elektrycznej [33], na odwrót, pomiaru przenikalności elektrycznej dokonujemy słabym polem elektrycznym stałym lub powoli zmiennym w czasie, zaś czynnikiem indukującym anizotropię elektryczną jest silne pole optyczne.

Podobnie efekt indukowanej optycznie anizotropii magnetycznej można potraktować jako odwrócone zjawisko Cottona-Moutona [34]. Badanie indukowanych optycznie anizotropii elektrycznej $\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx}$ lub magnetycznej $\mu_{zz} - \mu_{xx}$, a nie bezwzględnych nieliniowych zmian (1.3) i (1.4), może okazać się odpowiedniejsze i łatwiejsze, ponieważ nie zależą one od innych termodynamicznych efektów towarzyszących, takich jak optykstrykcja [15, 26] lub efekt optykokaloryczny [35] itp. Trudności pomiaru tych nowych efektów nieliniowych związane są z tym, że aczkolwiek wywołane są silną wiązką światła, to jednak rejestrowane być muszą techniką stałego lub powoli zmiennego pola elektrycznego lub magnetycznego, a więc metodami statycznymi mniej czułymi od metody optycznej pomiaru współczynnika załamania. Ewentualne udoskonalenie czułości pomiaru bardzo małych zmian $\Delta\varepsilon$ i $\Delta\mu$ może przynieść oczekiwany wynik.

W niniejszej pracy przedstawimy jednolitą klasyczną teorię omówionych wyżej zjawisk w ujęciu półmakroskopowym. Taki ogólny opis pozwala przy przejściu do statystyczno-molekularnej interpretacji ujawnić rolę rozmaitych czynników natury mikroskopowej. W ramach takiego ujęcia możliwa jest pełna dyskusja nie tylko nieliniowych własności elektromagnetycznych atomów lub molekuł izolowanych, ale przede wszystkim ich rozmaitych wzajemnych oddziaływań, jakie mają miejsce w ośrodkach zagęszczonych takich, jak gazy rzeczywiste, ciecze lub ich mieszaniny.

II. MOLEKULARNA I RELAKSACYJNA TEORIA

A. OPTYCZNIE INDUKOWANE NIELINIOWE ZMIANY WSPÓLCZYNNIKA ZAŁAMANIA GAZU

Rozważmy izotropowy ośrodek o objętości V zawierającej N jednakowych molekuł optycznie anizotropowych. Niech na ośrodek pada wiązka świetlna, z którą związane jest pole elektryczne o natężeniu $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$, oscylujące z częstością ω . Jeśli natężenie

poła optycznego jest dostatecznie duże, wówczas ośrodek o gęstości $\rho=N/V$ staje się optycznie anizotropowy, a jego współczynnik załamania określony jest tensorem

$$n_{\sigma\tau}^2 - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi\rho \int \frac{\partial m_{\sigma}}{\partial E_{\tau}} f(\Omega, \mathbf{E}) d\Omega, \quad (2.1)$$

gdzie składowe σ i τ numerują osie X, Y, Z układu laboratoryjnego.

Anizotropowe molekuly doznają orientacji w polu elektrycznym, przy czym ich rozkład przestrzenny w stanie równowagi termodynamicznej układu w temperaturze T określony jest zgodnie z klasyczną statystyką następująco:

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = \frac{\exp\{-\beta u(\Omega, \mathbf{E})\}}{\int \exp\{-\beta u(\Omega, \mathbf{E})\} d\Omega}, \quad (2.2)$$

gdzie $u(\Omega, \mathbf{E})$ jest energią potencjalną molekuł posiadających orientację Ω względem kierunku pola elektrycznego \mathbf{E} ; $\beta=1/kT$.

W silnym polu elektrycznym molekula doznaje nie tylko liniowej, ale również nieliniowej polaryzacji [32] i uzyskaną przez nią energię potencjalną możemy przedstawić rozwinięciem [36]:

$$u(\Omega, \mathbf{E}) = u(\Omega, 0) - \mu_{\sigma} E_{\sigma} - \frac{1}{2} \alpha_{\sigma\tau} E_{\sigma} E_{\tau} - \frac{1}{6} \beta_{\sigma\tau\nu} E_{\sigma} E_{\tau} E_{\nu} - \frac{1}{24} \gamma_{\sigma\tau\nu\rho} E_{\sigma} E_{\tau} E_{\nu} E_{\rho} - \dots, \quad (2.3)$$

w którym $u(\Omega, 0)$ jest energią w nieobecności zewnętrznego pola, zaś μ_{σ} jest składową trwałego momentu dipolowego molekuly. Tensor $\alpha_{\sigma\tau}$ określa liniową, zaś tensory $\beta_{\sigma\tau\nu}$ i $\gamma_{\sigma\tau\nu\rho}$ nieliniową polaryzowalność molekuly. Dla molekuł substancji optycznie nieaktywnych w nieobecności dyspersji i absorpcji tensory te są całkowicie symetryczne, przy czym liczba ich nieznikających składowych oraz wzajemna zależność między nimi wynika z rodzaju symetrii molekularnej.

Różniczkując rozwinięcie (2.3) względem pola elektrycznego, otrzymujemy na składową całkowitego momentu dipolowego drobin [32,36]

$$m_{\sigma} = \mu_{\sigma} + \alpha_{\sigma\tau} E_{\tau} + \frac{1}{2} \beta_{\sigma\tau\nu} E_{\tau} E_{\nu} + \frac{1}{6} \gamma_{\sigma\tau\nu\rho} E_{\tau} E_{\nu} E_{\rho} + \dots \quad (2.4)$$

Funkcja rozkładu statystycznego (2.2) stosuje się do układu w stanie równowagi cieplnej, wobec czego należy tam podstawić energię (2.3) uśrednioną w czasie na pełny okres drgań pola [10]. Ograniczając się do efektu kwadratowego otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle u(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_t &= u(\Omega, 0) - \frac{1}{2} \alpha_{\sigma\tau} E_{0\sigma} E_{0\tau} = \\ &= u(\Omega, 0) - \frac{1}{2} \alpha_{\sigma\tau} I_{\sigma\tau}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

gdzie wprowadziliśmy tensor natężenia światła padającego

$$I_{\sigma\tau} = \frac{1}{2} E_{0\sigma} E_{0\tau} = \langle E_{\sigma} E_{\tau} \rangle_t, \quad (2.6)$$

przy czym symbol $\langle \rangle_t$ oznacza średniowanie w czasie.

Wobec (2.2) i (2.5) funkcja rozkładu statystycznego w wystarczającym dla nas przybliżeniu ma postać [19]:

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f(\Omega, 0) \left\{ 1 + \frac{\beta}{2} (\alpha_{\sigma\tau} - \alpha \delta_{\sigma\tau}) I_{\sigma\tau} + \dots \right\}, \quad (2.7)$$

gdzie przez $\alpha = (\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33})/3$ oznaczyliśmy średnią polaryzowalność optyczną molekuly.

Ponieważ na razie interesują nas rzeczywiste wartości tensora przenikalności optycznej (2.1), przeto zgodnie z postępowaniem Buckinghama [10] musimy uśrednić w czasie również tensor całkowitej polaryzowalności molekuly, otrzymując wobec (2.4):

$$\left\langle \frac{\partial m_\sigma}{\partial E_\tau} \right\rangle_i = \alpha_{\sigma\tau} + \frac{1}{2} \gamma_{\sigma\tau\nu\rho} I_{\nu\rho} + \dots \quad (2.8)$$

W nieobecności pola \mathbf{E} rozkład molekulek jest jednakowo prawdopodobny we wszystkich kierunkach, wobec czego podstawiając (2.7) i (2.8) bez członu zależnego od natężenia światła do (2.1) znajdujemy, że tensor przenikalności optycznej staje się tensorem izotropowym

$$n_{\sigma\tau}^2 = (1 + 4\pi\alpha\rho) \delta_{\sigma\tau} = n_0^2 \delta_{\sigma\tau}. \quad (2.9)$$

W obecności silnego światła mamy wobec (2.1), (2.7) i (2.8)

$$n_{\sigma\tau}^2 - n_0^2 \delta_{\sigma\tau} = 2\pi\rho \int \{ \gamma_{\sigma\tau\nu\rho} + \beta\alpha_{\sigma\tau}(\alpha_{\nu\rho} - \alpha\delta_{\nu\rho}) \} I_{\nu\rho} f(\Omega, 0) d\Omega. \quad (2.10)$$

Wykonując tutaj uśrednienie na wszystkie możliwe orientacje molekulek, otrzymujemy następujące równanie na zmianę tensora przenikalności optycznej wywołaną silnym światłem o natężeniu $I = I_{\nu\nu} = I_{xx} + I_{yy} + I_{zz}$:

$$\Delta n_{\sigma\tau}^2 = n_{\sigma\tau}^2 - n_0^2 \delta_{\sigma\tau} = AI_{\nu} \delta_{\sigma\tau} + B(3I_{\sigma\tau} - I_{\nu\nu} \delta_{\sigma\tau}), \quad (2.11)$$

gdzie wprowadziliśmy następujące stałe [19]

$$A = \frac{10}{9} \rho \gamma, \quad (2.12)$$

$$B = \frac{2\pi}{45} \rho \{ 3\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta} + \beta(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta}) \}. \quad (2.13)$$

Jak widzimy, stała (2.12) określa zmiany współczynnika załamania o charakterze izotropowym wywołane średnią nieliniową polaryzowalnością molekuly $\gamma = \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta}/5$. Stała (2.13) określa anizotropię optyczną indukowaną w ośrodku przez silne światło. Z równania (2.11) otrzymujemy w szczególności wynik Buckinghama [10] na optycznie indukowaną dwójłomność gazu

$$n_{ZZ}^2 - n_{XX}^2 = 3B(I_{ZZ} - I_{XX}), \quad (2.14)$$

przy założeniu, że wiązka świetlna rozchodzi się wzdłuż osi Y układu laboratoryjnego.

Przepisując równanie (2.11) w postaci

$$\Delta n_{\sigma\tau}^2 = (A - B) I_{\nu\nu} \delta_{\sigma\tau} + 3B I_{\sigma\tau}, \quad (2.15)$$

widzimy, że zmiana tensora $n_{\sigma\tau}^2$ składa się z części niezależnej od stanu polaryzacji wiązki

padającej o natężeniu $I = I_{vv}$ oraz części czysto anizotropowej zależnej od tego, jaka jest polaryzacja tej wiązki dana tensorem natężenia (2.6).

Stała dwójłomności optycznej (2.13) stosuje się do gazów lub par, których drobiny są na ogół optycznie anizotropowe o dowolnej symetrii. Pierwszy człon tej stałej niezależny bezpośrednio od temperatury odpowiada efektowi Voigta [11], który polega na nieliniowej deformacji (trzeciego rzędu) drobiny. Innymi słowy, zgodnie z (2.8), efekt ten nie ma charakteru statystycznego i ma swoje źródło w bezpośredniej zmianie tensora polaryzowalności, wywołanego kwadratem pola elektrycznego lub w przypadku optycznym natężeniem wiązki padającej. Drugi człon stałej (2.13), który zależy bezpośrednio od temperatury, jest wynikiem statystycznego efektu Langevina polegającego na reorientacji optycznej drobin anizotropowych w polu elektrycznym silnego światła. Wyrażenie (2.13) stosuje się zarówno do drobin anizotropowych, jak i izotropowych; mamy mianowicie dla drobin optycznie izotropowych (symetria kulista) [31]:

$$\alpha_{\alpha\beta} = \alpha \delta_{\alpha\beta}, \quad \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = \gamma_{\perp} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \frac{1}{2} (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}) (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}), \quad (2.16)$$

wobec czego stała B redukuje się do wzoru [10, 31]:

$$B = \frac{2\pi}{3} \rho (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}) = \frac{4\pi}{9} \rho \gamma, \quad (2.17)$$

który wyraża w ujęciu molekularnym treść elektronowo-deformacyjnej teorii Voigta: gaz atomowy, lub złożony z molekuł optycznie izotropowych, staje się optycznie dwójłomny dzięki anizotropii $\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ jaka zostaje wymuszona w molekułach silnym polem elektrycznym. Widzimy więc, że w gazach atomowych lub gazach, których molekuły są izotropowe, efekt nieliniowej deformacji optycznej jest jedynym czynnikiem wywołującym dwójłomność optyczną gazu. Tym samym równanie (2.17) dostarcza bezpośrednich informacji o nieliniowych zmianach, jakim podlega atom lub molekula pod wpływem pola elektrycznego silnego światła.

W substancjach złożonych z molekuł optycznie anizotropowych zgodnie z wyrażeniem (2.13) jednocześnie z efektem deformacji optycznej występuje również efekt reorientacji molekularnej. Poza obszarem absorpcji danej substancji efekt deformacji nieliniowej jest znacznie mniejszy od przeważającego efektu orientacji molekularnej i możemy z wystarczającą dokładnością stosować wyrażenie:

$$B = \frac{2\pi}{45} \rho \{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2\}, \quad (2.18)$$

wynikające z (2.13) przy zaniedbaniu efektu Voigta i przy przejściu z tensorem $\alpha_{\alpha\beta}$ do osi głównych elipsoidy polaryzowalności molekuly $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$. Zgodnie ze wzorem (2.18) widzimy, że dwójłomność optyczna gazu zależy od wartości anizotropii optycznej drobin i ich gęstości oraz maleje ze wzrostem temperatury.

B. NIELINIOWOŚĆ OPTYCZNA WYWOŁANA ZMIENNYM POLEM ELEKTRYCZNYM

Funkcje rozkładu molekularnego określonego przez (2.2) stosuje się tylko do przypadku, gdy na molekuły działa statyczne pole elektryczne i mamy określone warunki równowagi termodynamicznej układu. Jeśli np. molekula dipolowa znajdzie się w zmiennym polu

elektrycznym, to w zależności od wartości jego częstości drgań ω mogą wystąpić dwa procesy krańcowe, mianowicie przy ω znacznie mniejszym od częstości drgań własnych drobin ω_0 pole wpływa na orientację molekuly, powodując dipolową polaryzację ośrodka, natomiast przy ω znacznie większym od ω_0 nie może ustalić się orientacja molekuly i pole nie wywołuje polaryzacji typu dipolowego, a tylko polaryzację deformacyjną elektronową. Jak pokazał Debye [37], polaryzacja dipolowa ośrodka składa się z części zgodnej z fazą przyłożonego pola elektrycznego i części przesuniętej w fazie odpowiedzialnej za zjawisko absorpcji. Badania dyspersji dielektrycznej substancji polarnych, których przeglądu dokonał ostatnio Smyth [38], stanowią źródło cennych informacji o strukturze płynów i siłach międzymolekularnych.

Określony rozkład orientacji przestrzennej dipoli elektrycznych w zmiennym polu elektrycznym uwarunkowany jest przeciwdziałającymi ruchami Browna, które dążą do przywrócenia pierwotnego bezładności, oraz strukturą i lepkością ośrodka. W tym przypadku, jak pokazał Debye [37], funkcja rozkładu musi być wyznaczona z odpowiedniego równania kinetycznego, którego rozwiązanie w przypadku molekuly o kulistej geometrii prowadzi do pojawienia się jednego czasu relaksacji, zaś w przypadku molekuly o kształcie elipsoidalnym do większej liczby czasów relaksacji [39, 40]. Dla prostoty przyjmijmy tutaj, że molekuly mają geometrię kulistą, chociaż ich własności optyczne są anizotropowe, wówczas unkcję rozkładu należy wyznaczyć z następującego równania kinetycznego [41, 42]

$$\nabla^2 f + \beta \{(\nabla f) \cdot (\nabla u) + f \nabla^2 u\} = \beta W \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (2.19)$$

gdzie $W = 8\pi r^3 \eta$ jest siłą tarcia molekuly o promieniu r w ośrodku o lepkości η ; ∇ – operatorem różniczkowym.

Debye rozwiązał to równanie z dokładnością do pierwszego rzędu otrzymując wynik [37]:

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f(\Omega, 0) \left\{ 1 + \beta \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}_0 e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau_D} \right\}, \quad (2.20)$$

w którym $\tau_D = \frac{1}{2} W \beta$ jest czasem relaksacji Debye'a zaś F_0 amplitudą pola lokalnego działającego na dipol w cieczy.

Nas interesuje tutaj przede wszystkim rozwiązanie drugiego rzędu, które dla molekuly anizotropowych osiowo symetrycznych zostało znalezione przez Peterlina i Stuarta [41] oraz innych [18, 19, 42, 43]. Pełne rozwiązanie równania (2.19) z dokładnością do drugiego rzędu możemy zapisać następująco [19, 30]:

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = f(\Omega, 0) \left\{ 1 + \beta \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}_0 e^{i\omega t}}{1 + i\omega\tau_D} + \frac{\beta}{12} \left(\alpha_{\parallel}^{\omega} - \alpha_{\perp}^{\omega} + \frac{\beta \mu^2}{1 + i\omega\tau_D} \right) \left(1 + \frac{e^{i\omega t}}{1 + i2\omega\tau_R} \right) (3 s_{\sigma} s_{\tau} - \delta_{\sigma\tau}) F_{0\sigma} F_{0\tau} + \dots \right\}, \quad (2.21)$$

gdzie $\boldsymbol{\mu}$ jest trwałym momentem dipolowym wzdłuż osi symetrii molekuly \mathbf{s} , α_{\parallel} i α_{\perp} są polaryzowalnościami równoległą i prostopadłą do osi symetrii oraz $\tau_R = \tau_D/3 = W/6kT$ jest czasem relaksacji związanej z dwójłomnością wywołaną w ośrodku przez silne pole elektryczne.

Jeśli w rozwinięciu (2.4) ograniczymy się do liniowej polaryzowalności, wtedy równanie (2.1) przyjmujemy dla drobin osiowo symetrycznych postaci:

$$\Delta n_{\sigma\tau}^2 = \frac{4\pi}{3} \rho (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \int (3 s_{\sigma} s_{\tau} - \delta_{\sigma\tau}) f(\Omega, \mathbf{E}) d\Omega \quad (2.22)$$

i następnie wobec (2.21) mamy

$$\begin{aligned} \Delta n_{\sigma\tau}^2 = \frac{2\pi}{45} \rho \beta \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \left\{ \alpha_{||}^{\omega} - \alpha_{\perp}^{\omega} + \frac{\beta \mu^2}{1 + i\omega\tau_D} \right\} \times \\ \times \left(1 + \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau_R} \right) (3 F_{0\sigma} F_{0\tau} - F_0^2 \delta_{\sigma\tau}). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Z powyższego widzimy, że w przypadku oscylującego pola elektrycznego $\Delta n_{\sigma\tau}^2$ jest w ogólności wielkością zespoloną, którą możemy w znany sposób rozdzielić na części rzeczywistą i urojoną, opisujące nieliniową dyspersję i absorpcję.

Z równania (2.23) otrzymujemy na dwójłomność optyczną indukowaną w ośrodku przez silne oscylujące pole elektryczne

$$\begin{aligned} n_Z^2 - n_X^2 = \frac{2\pi}{15} \rho \beta \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) \left\{ \alpha_{||}^{\omega} - \alpha_{\perp}^{\omega} + \frac{\beta \mu^2}{1 + i\omega\tau_D} \right\} \times \\ \times \left(1 + \frac{e^{i2\omega t}}{1 + i2\omega\tau_R} \right) (F_{0Z}^2 - F_{0X}^2). \end{aligned} \quad (2.24)$$

W szczególności przy $\omega \rightarrow 0$ równanie (2.24) redukuje się do znanego wzoru Langevina-Borna na efekt Kerra [32]:

$$n_Z^2 - n_X^2 = \frac{4\pi}{15} \rho \beta \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) (\alpha_{||}^0 - \alpha_{\perp}^0 + \beta \mu^2) (E_Z^2 - E_X^2), \quad (2.25)$$

zaś w drugim granicznym przypadku, gdy równocześnie $\omega\tau_D$ i $\omega\tau_R$ są bardzo duże, otrzymujemy wynik Buckinghama [10]:

$$n_Z^2 - n_X^2 = \frac{4\pi}{15} \rho \beta \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 (\alpha_{||} - \alpha_{\perp})^2 (I_Z - I_X), \quad (2.26)$$

opisujący dwójłomność optyczną indukowaną w ośrodku przez silną wiązkę światła.

Wzór (2.26) wskazuje, że w rozważanym tutaj przybliżeniu teorii dwójłomność optyczna wywołana jest wyłącznie procesem reorientacji optycznej anizotropowych molekuł bez zupełnego udziału trwałych dipoli elektrycznych, jak to ma miejsce w efekcie Kerra zgodnie z (2.25).

III. PÓŁMAKROSKOPOWA TEORIA

Przebieg nieliniowych zjawisk optycznych w ośrodkach gęstych zależy nie tylko od optycznych własności izolowanych atomów lub molekuł, ale również od ich własności elektrycznych, ewentualnie magnetycznych, a przede wszystkim od ich wzajemnych oddzia-

ływań. Aby można było uwzględnić wpływ rozmaitych czynników natury mikroskopowej i strukturalnej na zjawiska nieliniowe w ośrodkach zgęszczonych, wygodnie jest posłużyć się najpierw półmakroskopowym ujęciem teorii, następnie zaś przejść do jej statystyczno-molekularnej interpretacji. Metoda ta zainicjowana przez Kirkwooda [44] i rozwinięta przez Fröhlicha [45] w teorii dielektryków była już z powodzeniem stosowana do rozmaitych procesów nieliniowych [46], w tym również do zjawisk elektro- i magnetoptycznych [47]. Półmakroskopowe podejście daje nam szerokie możliwości wydedukowania, z tak ogólnie sformułowanej teorii, rozmaitych przypadków szczególnych, w których przejawia się wyraźnie rola różnorodnych czynników statystyczno-molekularnych.

A. ZMIANY PODATNOŚCI MAGNETYCZNEJ W SILNYM POLU OPTYCZNYM

Weźmy pod uwagę gęsty jednorodny ośrodek, który w nieobecności zewnętrznych pól jest izotropowy. Własności magnetyczne ośrodka mierzymy polem magnetycznym o małym natężeniu \mathbf{H} stałym lub powoli zmiennym w czasie. W środku próbki o przenikalności magnetycznej μ_e rozważać będziemy kulę makroskopowych rozmiarów o objętości V i przenikalności magnetycznej μ_i . Średnie makroskopowe pole magnetyczne \mathbf{H}_i panujące wewnątrz kuli o objętości V związane jest z polem zewnętrznym \mathbf{H}_e wzorem [48]:

$$\mathbf{H}_i = \frac{3\mu_e}{\mu_i + 2\mu_e} \mathbf{H}_e. \quad (3.1)$$

W ogólnym przypadku, gdy własności magnetyczne ośrodka opisane są tensorem przenikalności magnetycznej $\mu_{\sigma\tau}$, wektorowy związek (3.1) należy zastąpić następującym związkiem tensorowym:

$$(\mu_{\sigma\tau}^{(i)} + 2\mu_{\sigma\tau}^{(e)}) E_{\tau}^{(i)} = 3\mu_{\sigma\tau}^{(e)} E_{\tau}^{(e)}. \quad (3.1a)$$

Interesują nas teraz zmiany własności magnetycznych ośrodka izotropowego wywołane wiązką świetlną, przy czym przyjmiemy dla prostoty, że nie występują procesy dyspersji ani absorpcji, co pozwoli ograniczyć nasze rozważania do rzeczywistych zmian tensora przenikalności magnetycznej

$$\mu_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi \frac{\partial P_{m\sigma}}{\partial H_{\tau j}}. \quad (3.2)$$

W naszym przypadku wektor polaryzacji magnetycznej \mathbf{P}_m , wywołanej w ośrodku przez słabe pole magnetyczne \mathbf{H} w obecności silnego światła o natężeniu \mathbf{I} , jest

$$\mathbf{P}_m = \frac{1}{V} \int \mathbf{M}^m(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I}) f(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I}) d\tau, \quad (3.3)$$

gdzie \mathbf{M}^m jest magnetycznym dipolowym momentem objętości V , zaś $f(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I})$ funkcją rozkładu statystycznego układu znajdującego się w konfiguracji τ w obecności pola \mathbf{H} i światła o natężeniu \mathbf{I} :

$$f(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I}) = \frac{\exp\{-\beta U(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I})\}}{\int \exp\{-\beta U(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I})\} d\tau}. \quad (3.4)$$

W powyższej definicji $U(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I})$ oznacza całkowitą energię potencjalną, jaką układ posiada w obecności \mathbf{H} i \mathbf{I} , którą w interesującym nas przybliżeniu możemy zapisać następująco [49]:

$$U(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I}) = U(\tau, 0) - M_{0\sigma}^m H_\sigma - \frac{1}{2} A_{\sigma\tau}^m H_\sigma H_\tau - \frac{1}{2} A_{\sigma\tau}^o I_{\sigma\tau} - \\ - \frac{1}{2} B_{\sigma\tau\nu}^{mo} H_\sigma I_{\tau\nu} - \frac{1}{4} C_{\sigma\tau\nu\rho}^{mo} H_\sigma H_\tau I_{\nu\rho} - \dots, \quad (3.5)$$

gdzie M_0^m jest dipolowym momentem magnetycznym, kiedy na ośrodek nie działają siły zewnętrzne, zaś $A_{\sigma\tau}^m$ i $A_{\sigma\tau}^o$ są tensorami liniowej polaryzowalności magnetycznej i optycznej ośrodka. Tensor $B_{\sigma\tau\nu}^{mo}$ określa zmianę momentu, zaś tensor $C_{\sigma\tau\nu\rho}^{mo}$ zmianę polaryzowalności magnetycznej wywołaną silnym światłem o natężeniu \mathbf{I} .

Na podstawie (3.4) i (3.5) znajdujemy, ograniczając się do członów liniowych względem \mathbf{H} i \mathbf{I} :

$$f(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I}) = f(\tau, 0) \left\{ 1 + \beta M_{0\sigma}^m H_\sigma + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \beta (A_{\sigma\tau}^o - \langle A_{\sigma\tau}^o \rangle) I_{\sigma\tau} + \frac{1}{2} \beta^2 M_{0\sigma}^m (A_{\tau\nu}^o - \langle A_{\tau\nu}^o \rangle) H_\sigma I_{\tau\nu} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \beta (B_{\sigma\tau\nu}^{mo} - \langle B_{\sigma\tau\nu}^{mo} \rangle) H_\sigma I_{\tau\nu} + \dots \right\}, \quad (3.6)$$

gdzie symbolem $\langle \rangle$ oznaczyliśmy średnią statystyczną wartość w nieobecności zewnętrznych pól:

$$\langle X \rangle \doteq \int X(\tau) f(\tau, 0) d\tau = \frac{\int X(\tau) \exp\{-\beta U(\tau, 0)\} d\tau}{\int \exp\{-\beta U(\tau, 0)\} d\tau}. \quad (3.7)$$

Na podstawie rozwinięcia (3.5) możemy napisać następujące rozwinięcie na składową całkowitego momentu magnetycznego:

$$M_\sigma^m(\tau, \mathbf{H}, \mathbf{I}) = M_{0\sigma}^m + A_{\sigma\tau}^m H_\tau + \frac{1}{2} B_{\sigma\tau\nu}^{mo} I_{\tau\nu} + \\ + \frac{1}{2} C_{\sigma\tau\nu\rho}^{mo} H_\tau I_{\nu\rho} + \dots \quad (3.8)$$

Podstawiając (3.6) i (3.8) do (3.3), otrzymujemy na składową wektora polaryzacji magnetycznej:

$$P_\sigma^m = \frac{1}{V} \left\{ \langle A_{\sigma\tau}^m + \beta M_{0\sigma}^m M_{0\tau}^m \rangle H_\tau + \frac{1}{2} \langle B_{\sigma\tau\nu}^{mo} + \beta M_{0\sigma}^m A_{\tau\nu}^o \rangle I_{\tau\nu} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} [\langle C_{\sigma\tau\nu\rho}^{mo} + 2\beta M_{0\sigma}^m B_{\tau\nu\rho}^{mo} \rangle + \beta (\langle A_{\sigma\tau}^m A_{\nu\rho}^o \rangle - \langle A_{\sigma\tau}^m \rangle \langle A_{\nu\rho}^o \rangle) + \right. \\ \left. + \beta^2 (\langle M_{0\sigma}^m M_{0\tau}^m A_{\nu\rho}^o \rangle - \langle M_{0\sigma}^m M_{0\tau}^m \rangle \langle A_{\nu\rho}^o \rangle) \right] H_\tau I_{\nu\rho} + \dots \left. \right\}. \quad (3.9)$$

Pierwszy człon proporcjonalny do natężenia pola \mathbf{H} określa liniową polaryzację magnetyczną ośrodka. Następny człon proporcjonalny do \mathbf{I} określa dyskutowane niedawno przez Pershana [50] namagnetyzowanie ośrodka wywołane światłem, które prowadzi do odwróconego zjawiska Faradaya. Wreszcie trzeci człon, proporcjonalny do \mathbf{HI} , określa indukowaną optycznie nieliniowość magnetyczną. Formalnie rozwinięcie (3.9) jest termodynamiczno-statystycznym odpowiednikiem wyniku otrzymanego przez Pershana [51] w jego fenomenologicznej teorii procesów nieliniowych.

W przypadku ciała izotropowego, jeśli po prawej stronie (3.9) przeprowadzimy uśrednienie na wszystkie możliwe kierunki pola magnetycznego i optycznego, otrzymamy w rezultacie wobec (3.2) zmianę tensora przenikalności magnetycznej, wywołaną silnym światłem

$$\mu_{\sigma\tau} - \mu_0 \delta_{\sigma\tau} = \{A_{m0} I \delta_{\sigma\nu} + B_{m0} (3I_{\sigma\nu} - I \delta_{\sigma\nu})\} \frac{\partial H_v^{(e)}}{\partial H_i^{(i)}}. \quad (3.10)$$

Tutaj $\mu_{0\sigma\tau}$ jest tensorem przenikalności magnetycznej w nieobecności światła, zaś stałe A_{m0} i B_{m0} określają izotropowe i anizotropowe zmiany tensora $\mu_{\sigma\tau}$ i mają postać następującą:

$$A_{m0} = \frac{2\pi}{9V} \langle C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{m0} + 2\beta M_{0\alpha}^m B_{\alpha\beta\beta}^{m0} + \beta (A_{\alpha\alpha}^m + \beta M_{0\alpha}^m M_{0\alpha}^m) (A_{\beta\beta}^0 - \langle A_{\beta\beta}^0 \rangle) \rangle, \quad (3.11)$$

$$B_{m0} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{m0} + 2\beta M_{0\alpha}^m B_{\beta\gamma\delta}^{m0} + \beta A_{\alpha\beta}^m A_{\gamma\delta}^0 + \beta^2 M_{0\alpha}^m M_{0\beta}^m A_{\gamma\delta}^0 \rangle, \quad (3.12)$$

gdzie oznaczyliśmy

$$\chi_{\alpha\beta\gamma\delta} = 3\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + 3\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - 2\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}. \quad (3.13)$$

Jeśli dokonamy pomiaru składowych tensora przenikalności magnetycznej w dwóch kierunkach X i Z prostopadłych do kierunku rozchodzenia się światła Y , wówczas na podstawie (3.10) i (3.1a) różnica między nimi jest (przyjmujemy dla prostoty $\mu_i = \mu$ oraz $\mu_e = 1$, co zachodzi dla kuli w próżni):

$$\mu_{ZZ} - \mu_{XX} = 3B_{m0} \left(\frac{\mu + 2}{3} \right)^2 (I_{ZZ} - I_{XX}), \quad (3.14)$$

a więc zależy tylko od stałej B_{m0} , która określa anizotropię magnetyczną indukowaną w ośrodku przez silne światło. Proces ten może być traktowany jako odwrócone zjawisko Cottona-Moutona, przy czym stała B_{m0} jest formalnie identyczna ze stałą Cottona-Moutona [52] $C = B_{om}$, jeśli w wyrażeniu (3.12) zamienimy miejscami wskaźniki m i o .

Inne efekty polegające na wpływie pola magnetycznego na optyczne lub elektryczne własności ciał rozważał Bloembergen i współpracownicy [53, 54], mianowicie odwrócony efekt optycznie indukowanej magnetyzacji [53] oraz zjawisko paramagnetoelektryczne [54].

B. ZALEŻNOŚĆ PRZENIKALNOŚCI ELEKTRYCZNEJ OD NATĘŻENIA ŚWIATŁA LASEROWEGO

Jeśli w wyrażeniach (3.1) - (3.10) zastąpimy pole magnetyczne H przez stałe lub powoli zmienne pole elektryczne E , wówczas możemy napisać następujące równanie [33]:

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - \varepsilon_{0\sigma\tau} = \{A_{e0} I \delta_{\sigma\nu} + B_{e0} (3I_{\sigma\nu} - I \delta_{\sigma\nu})\} \frac{\partial E_v^{(e)}}{\partial E_i^{(i)}}, \quad (3.15)$$

określające zmianę tensora przenikalności elektrycznej wywołaną silnym światłem o natężeniu I , przy czym występujące w nim stałe A_{eo} i B_{eo} mają postać

$$A_{eo} = \frac{2\pi}{9V} \langle C_{\alpha\beta\beta}^{eo} + 2\beta M_{0\alpha}^e B_{\alpha\beta}^{eo} + \beta(A_{\alpha\alpha}^e + \beta M_{0\alpha}^e M_{0\alpha}^e)(A_{\beta\beta}^o - \langle A_{\beta\beta}^o \rangle) \rangle, \quad (3.16)$$

$$B_{eo} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eo} + 2\beta M_{0\alpha}^e B_{\beta\gamma\delta}^{eo} + \beta A_{\alpha\beta}^e A_{\gamma\delta}^o + \beta^2 M_{0\alpha}^e M_{0\beta}^e A_{\gamma\delta}^o \rangle. \quad (3.17)$$

Tutaj M_0^e jest dipolowym momentem elektrycznym ośrodka w nieobecności zewnętrznych pól zaś $A_{\alpha\beta}^e$ – tensorem liniowej polaryzowalności elektrycznej ośrodka. Pozostałe tensory $B_{\alpha\beta\gamma}^{eo}$ i $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eo}$ określają odpowiednio zmianę momentu i polaryzowalności elektrycznej wywołanej silnym polem optycznym.

Podobnie do związku (3.1a) możemy napisać dla pól elektrycznych

$$(\varepsilon_{\sigma\tau}^{(i)} + 2\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)}) \cdot E_{\tau}^{(i)} = 3\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)} E_{\tau}^{(e)}, \quad (3.18)$$

wobec czego możemy równanie (3.15) przepisać następująco:

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - \varepsilon_{0\sigma\tau} = \frac{1}{3} \{ A_{eo} I \delta_{\sigma\nu} + B_{eo} (3I_{\sigma\nu} - I \delta_{\sigma\nu}) \} (\varepsilon_{\nu\tau} + 2\delta_{\nu\tau}),$$

w przypadku gdy rozważana próbka kulista jest w próżni ($\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)} = \delta_{\sigma\tau}$), a nie otoczona ośrodkiem.

Z równania (3.15a) otrzymujemy na zmiany diagonalnych składowych tensora przenikalności elektrycznej

$$\begin{aligned} \varepsilon_{XX} - \varepsilon_{0XX} &= \left(\frac{\varepsilon_{XX} + 2}{3} \right) \{ (A_{eo} + 2B_{eo}) I_{XX} + (A_{eo} - B_{eo}) I_{ZZ} \}, \\ \varepsilon_{YY} - \varepsilon_{0YY} &= \left(\frac{\varepsilon_{YY} + 2}{3} \right) (A_{eo} - B_{eo}) (I_{XX} + I_{ZZ}), \\ \varepsilon_{ZZ} - \varepsilon_{0ZZ} &= \left(\frac{\varepsilon_{ZZ} + 2}{3} \right) \{ (A_{eo} - B_{eo}) I_{XX} + (A_{eo} + 2B_{eo}) I_{ZZ} \}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

przy założeniu, że światło rozchodzi się wzdłuż osi Y układu laboratoryjnego, to jest kiedy $I = I_{XX} + I_{ZZ}$, ponieważ $I_{YY} = 0$.

Na podstawie wyrażeń (3.19) różnica między składowymi diagonalnymi w dwóch kierunkach prostopadłych do kierunku rozchodzenia się światła wynosi:

$$\varepsilon_{ZZ} - \varepsilon_{XX} = 3 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 B_{eo} (I_{ZZ} - I_{XX}). \quad (3.20)$$

Również i w tym przypadku równanie powyższe opisuje efekt odwrotny do zjawiska Kerra, polegający na indukowaniu w izotropowym ośrodku przez silne światło anizotropii elektrycznej opisanej w ogólności stałą (3.17), która jest odpowiednikiem stałej Kerra [47, 55, 56].

C. NIELINIOWE ZMIANY WSPÓLCZYNNIKA ZAŁAMANIA ŚWIATŁA

Tensor prz niikliwości optycznej izotropowego ośrodka poddany działaniu silnej wiązki światła o natężeniu I jest

$$n_{\sigma\tau}^2 - \delta_{\sigma\tau} = \frac{4\pi}{V} \frac{\partial E_v^{(e)}}{\partial E_t^{(i)}} \int \frac{\partial M_\sigma^o}{\partial E_v^{(e)}} f(\tau, \mathbf{I}) d\tau, \quad (3.21)$$

gdzie funkcja rozkładu statystycznego może być otrzymana z funkcji (3.6) przez położenie $H=0$, to jest

$$f(\tau, \mathbf{I}) = f(\tau, 0) \left\{ 1 + \frac{\beta}{2} (A_{\sigma\tau}^o - \langle A_{\sigma\tau}^o \rangle) I_{\sigma\tau} + \dots \right\}. \quad (3.22)$$

W tym samym przybliżeniu tensor polaryzowalności optycznej ośrodka jest

$$\frac{\partial M_\sigma^o}{\partial E_t^{(e)}} = A_{\sigma\tau}^o + \frac{1}{2} C_{\sigma\tau\nu\rho}^{oo} I_{\nu\rho} + \dots, \quad (3.23)$$

gdzie $C_{\sigma\tau\nu\rho}^{oo}$ jest tensorem określającym zmianę tensora polaryzowalności wywołaną silnym światłem.

Podstawiając (3.22) i (3.23) do podstawowego równania (3.21), otrzymujemy na zależność współczynnika załamania od natężenia światła laserowego [28]

$$n_{\sigma\tau}^2 - n_{\sigma\tau}^2 = \{A_{oo} I \delta_{\sigma\nu} + B_{oo} (3I_{\sigma\nu} - I \delta_{\sigma\nu})\} \frac{\partial E_v^{(e)}}{\partial E_t^{(i)}}, \quad (3.24)$$

gdzie

$$A_{oo} = \frac{2\pi}{9V} \langle C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{oo} + \beta A_{\alpha\alpha}^o (A_{\beta\beta}^o - \langle A_{\beta\beta}^o \rangle) \rangle, \quad (3.25)$$

$$B_{oo} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{oo} + \beta A_{\alpha\beta}^o A_{\gamma\delta}^o \rangle. \quad (3.26)$$

Wyrażenie (3.26) przedstawia ogólną postać indukowanej optycznie w dowolnym izotropowym ośrodku anizotropii optycznej.

W przypadku kulistej próbki w próżni równanie (3.24) przyjmuje postać:

$$n_{\sigma\tau}^2 - n_{\sigma\tau}^2 = \frac{1}{3} \{A_{oo} I \delta_{\beta\nu} + B_{oo} (3I_{\sigma\nu} - I \delta_{\sigma\nu})\} (n_{\nu\tau}^2 + 2\delta_{\nu\tau}) \quad (3.27)$$

i prowadzi do następującego wzoru na dwójłomność optyczną:

$$n_{ZZ}^2 - n_{XX}^2 = 3B_{oo} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (I_{ZZ} - I_{XX}). \quad (3.28)$$

IV. MOLEKULARNO-STATYSTYCZNA TEORIA

Przejdziemy teraz do przedstawionej wyżej ogólnej półmakroskopowej teorii nieliniowości optycznych ciał izotropowych do molekularno-statystycznej teorii pozwalającej na wniknięcie w mikroskopowy mechanizm omawianych zjawisk.

Równania (3.10), (3.15) i (3.24), określające nieliniowe zmiany tensora przenikalności magnetycznej, elektrycznej i optycznej, zawierają dwie stałe A i B , charakteryzujące budowę i stan termodynamiczny ośrodka w obecności silnego światła. Szczególną uwagę zwrócimy na dyskusję stałych B_{m0} , B_{e0} i B_{o0} określonych przez równania (3.12), (3.17) i (3.26), do których wchodzi bezpośrednio obok temperatury i objętości ciała, uśrednione statystycznie momenty elektryczne i magnetyczne oraz ich odpowiednie polaryzowalności. Te ostatnie wielkości makroskopowe, odnoszące się do spolaryzowanych własności całego ośrodka, powinny być teraz wyrażone przez mikroskopowe wielkości odnoszące się do N atomów lub molekuł zawartych w mikroskopowej kuli o objętości V . W definicji średniowania statystycznego (3.7) przez τ rozumiemy teraz zespół zmiennych τ^N opisujących konfigurację wszystkich N drobin ośrodka. Zespół zmiennych $\tau^N = (\mathbf{r}^N, \omega^N)$ składa się w ogólności z zmiennych \mathbf{r}^N określających położenia molekuł oraz zmiennych ω^N określających ich orientację. Jeśli teraz z zespołu wszystkich N molekuł wybierzemy pewną grupę n molekuł, to możemy średniowanie (3.7) napisać następująco:

$$\langle X \rangle = \int \dots \int_{(n)} X(\tau^n) P^{(n)}(\tau^n) d\tau^n, \quad (4.1)$$

gdzie

$$P^{(n)}(\tau^n) = \frac{\int \dots \int \exp\{-\beta U(\tau^N)\} d\tau^{N-n}}{\int \dots \int_{(N)} \exp\{-\beta U(\tau^N)\} d\tau^N}. \quad (4.2)$$

Tutaj $P^{(n)}(\tau^n) d\tau^n$ jest prawdopodobieństwem znalezienia się grupy n molekuł w elementarnej objętości konfiguracyjnej dookoła punktu \mathbf{r}^N , niezależnie od konfiguracji pozostałych $N-n$ molekuł układu. Prawdopodobieństwo (4.2) spełnia oczywiście warunek normalizacyjny

$$\int \dots \int_{(n)} P^{(n)}(\tau^n) d\tau^n = 1, \quad (4.3)$$

przy czym w przypadku chaotycznego rozkładu, co zachodzi gdy $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ lub $T \rightarrow \infty$, mamy:

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} P^{(n)}(\tau^n) = \lim_{T \rightarrow \infty} P^{(n)}(\tau^n) = \frac{1}{(\Omega V)^n} n, \quad (4.4)$$

gdzie

$$V = \int d\mathbf{r}_1 = \dots = \int d\mathbf{r}_n, \Omega = \int d\omega_1 = \dots = \int d\omega_n.$$

Dalej wygodnie jest posługiwać się korelacyjnymi funkcjami konfiguracyjnego rozkładu n molekuł $g^{(n)}$, związanymi z prawdopodobieństwem (4.2) w sposób następujący [57]:

$$\rho^n g^{(n)}(\tau^n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\tau^n), \quad (4.5)$$

gdzie $\rho = N/V$ jest liczbą gęstości molekuł.

Jeśli w szczególności rozkład molekuł w układzie nie zależy od ich wzajemnej orientacji, wtedy funkcje (4.5) przechodzą w funkcje korelacji typu radialnego

$$\rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}^n). \quad (4.6)$$

A. OPTYCZNIE INDUKOWANA DWÓJŁOMNOŚĆ

Przyjmując, że w objętości V ośrodka znajduje się N jednakowych molekuł, możemy stałą optycznie indukowanej dwójłomności (3.26) zapisać w postaci molekularnej [28]:

$$B = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\langle \sum_{p=1}^N \frac{\partial^3 m_\alpha^{(p)}}{\partial E_\beta \partial E_\gamma \partial E_\delta} + \beta \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \frac{\partial m_\alpha^{(p)}}{\partial E_\beta} \frac{\partial m_\gamma^{(q)}}{\partial E_\delta} \right\rangle, \quad (4.7)$$

gdzie $m_\alpha^{(p)}$ jest składową momentu dipolowego indukowanego w p -tej molekułce przez pole elektryczne \mathbf{E} fali świetlnej.

Rozwinięcie (2.4) stosuje się ściśle do molekuły izolowanej, a w przypadku ośrodka skondensowanego winno być zastąpione przez następujące [58]:

$$m_\alpha^{(p)} = \mu_\alpha^{(p)} + \alpha_{\alpha\beta}^{(p)}(E_\beta + F_\beta^{(p)}) + \frac{1}{2}\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(p)}(E_\beta + F_\beta^{(p)})(E_\gamma + F_\gamma^{(p)}) + \\ + \frac{1}{6}\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)}(E_\beta + F_\beta^{(p)})(E_\gamma + F_\gamma^{(p)})(E_\delta + F_\delta^{(p)}) + \dots, \quad (4.8)$$

w którym oprócz zewnętrznego pola elektrycznego \mathbf{E} występuje również dodatkowe pole molekularne \mathbf{F} wywołane przez rozkład ładunków $N-1$ molekuł spolaryzowanego ośrodka.

Podstawiając rozwinięcie (4.8) do (4.7) i korzystając następnie z definicji (4.1) i (4.5), możemy stałą B_{oo} rozwinąć na szereg według potęg gęstości ρ :

$$B_{oo} = \rho B_{oo}^{(1)} + \rho^2 B_{oo}^{(2)} + \rho^3 B_{oo}^{(3)} + \dots, \quad (4.9)$$

gdzie

$$B_{oo}^{(1)} = \frac{2\pi}{45} \{3\gamma_{\alpha\beta\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha\beta\beta} + \beta(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta})\} \quad (4.10)$$

jest stałą dwójłomności optycznej idealnego układu, w którym nie występują żadne korelacje molekularne. Pozostałe stałe $B_{oo}^{(2)}$, $B_{oo}^{(3)}$, ... wyrażają się przez dwu-, trój- ... i więcej molekularne funkcje korelacji i są różne od zera tylko wtedy, gdy istnieją w danym układzie niezerowe oddziaływania międzymolekularne.

A.1. MOLEKUŁY ANIZOTROPOWE ZE STAŁĄ LINIOWĄ POLARYZOWALNOŚCIĄ

Jeśli na początek zaniedbamy występujące w rozwinięciu (4.8) pola molekularne (oznacza to, że polaryzowalność molekuł jest stała i nie zmienia się w trakcie ich oddziaływania), wówczas oprócz $B_{oo}^{(1)}$ różna od zera jest tylko stała $B_{oo}^{(2)}$, która określona jest następująco:

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{\pi\beta}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \iint \alpha_{\alpha\beta}^{(p)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q)} g^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (4.11)$$

gdzie $g^{(2)}(\tau_p, \tau_q)$ jest molekularną funkcją korelacji między molekułami p i q posiadającymi konfiguracje τ_p i τ_q .

Dalsze konkretne obliczenia (4.11) wymagają znajomości wyrażonej postaci dwumolekularnej funkcji korelacji, którą dla cieczy w ogólnym przypadku nie dysponujemy. Możemy jednak zastosować następujące przybliżenie [59]

$$g^{(2)}(\tau_p, \tau_q) = \Omega^{-2} g(r_{pq}) \exp\{-\beta v_{pq}\}, \quad (4.12)$$

które polega na rozdzieleniu $g^{(2)}$ na część czysto radialną $g(\mathbf{r}_{pq})$ i część zależną zarówno od zmiennych położenia, jak i orientacji molekuł, przy czym tę ostatnią część przyjęliśmy w postaci czynnika boltzmanowskiego zawierającego energię potencjalną niecentralnego oddziaływania $v(\mathbf{r}_{pq}, \omega_p, \omega_q)$ między dwoma molekułami p i q .

Łatwo się przekonać, że jeśli w wyrażeniu (4.12) zaniedbamy część orientacyjną funkcji korelacji i ograniczymy się tylko do korelacji typu radialnego, wówczas stała (4.11) znika. Aby uzyskać więc wartości niezerowe, musimy przyjąć określone energie orientacyjnego oddziaływania molekuł. Rozważmy kilka przykładów.

a) Molekuły anizotropowe niepolarne. Między molekułami anizotropowymi nie posiadającymi żadnych trwałych momentów elektrycznych występują tylko anizotropowe oddziaływania dyspersyjne Londona [60], które prowadzą do energii potencjalnej postaci [61]

$$v_{pq} = -\frac{1}{8}h\nu(\alpha_{\alpha\beta}^{(p)}\alpha_{\gamma\delta}^{(q)} - \alpha^2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta})T_{\alpha\gamma}^{(pq)}T_{\beta\delta}^{(pq)}, \quad (4.13)$$

gdzie $h\nu$ jest charakterystyczną energią molekuły, zaś

$$T_{\alpha\beta}^{(pq)} = -r_{pq}^{-5}(3r_{pq\alpha}r_{pq\beta} - r_{pq}^2\delta_{\alpha\beta})$$

jest tensorem oddziaływania typu dipolowego między molekułami p i q , znajdującymi się w odległości r_{pq} od siebie.

Podstawiając (3.13) do (4.12) otrzymujemy z (4.11) po zastosowaniu metody perturbacyjnej i uśrednieniu na wszystkie wzajemne orientacje molekuł:

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{\pi h\nu\beta^2}{13500} \left\{ (3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta})^2 (R_6 + \frac{2835}{98}h\nu\beta\alpha^2 R_{12} + \dots) + \right. \\ \left. + \frac{135}{49}h\nu\beta(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\gamma}\alpha_{\beta\gamma} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta}\alpha_{\gamma\gamma})(57\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\gamma}\alpha_{\beta\gamma} - \right. \\ \left. - 37\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\gamma\gamma} + 6\alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta}\alpha_{\gamma\gamma}) R_{12} + \dots \right\}, \quad (4.14)$$

gdzie wprowadziliśmy parametry korelacji radialnych

$$R_n = \int r_{pq}^{-n} g(\mathbf{r}_{pq}) d\mathbf{r}_{pq}. \quad (4.15)$$

Jeśli w szczególności molekuły są osiowo symetryczne, wówczas (4.14) redukuje się do postaci prostej:

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{\pi h\nu\beta^2}{3375} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^4 \left\{ R_6 + \frac{3}{4}h\nu\beta\alpha^2(1 - \frac{4}{7}\kappa + \frac{38}{49}\kappa^2) R_{12} + \dots \right\}, \quad (4.16)$$

gdzie przez $\kappa = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})/3\alpha$ oznaczyliśmy bezwymiarową anizotropię drobiny osiowo-symetrycznej.

b) Molekuły anizotropowe dipolowe. Energia potencjalna wzajemnego oddziaływania dwóch molekuł dipolowych jest [61]

$$v_{pq} = \mu_{\alpha}^{(p)}T_{\alpha\beta}^{(pq)}\mu_{\beta}^{(q)} - \frac{1}{2}(\alpha_{\alpha\beta}^{(p)}\mu_{\gamma}^{(q)}\mu_{\delta}^{(q)} + \alpha_{\alpha\beta}^{(q)}\mu_{\gamma}^{(p)}\mu_{\delta}^{(p)})T_{\alpha\gamma}^{(pq)}T_{\beta\delta}^{(pq)}, \quad (4.17)$$

wobec czego otrzymujemy na podstawie (4.11) i (4.12) w ogólnym przypadku wynik

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{2\pi\beta^2}{3375} (3\alpha_{\alpha\beta}\mu_\alpha\mu_\beta - \alpha_{\alpha\alpha}\mu_\beta\mu_\beta) \{ (3\alpha_{\gamma\delta}\alpha_{\gamma\delta} - \alpha_{\gamma\gamma}\alpha_{\delta\delta}) (R_6 + \dots) + \\ + \frac{1}{2}\beta (3\alpha_{\gamma\delta}\mu_\gamma\mu_\delta - \alpha_{\gamma\gamma}\mu_\delta\mu_\delta) (R_6 + \frac{12}{49}\beta^2\mu^4 R_{12} + \dots) \}, \quad (4.18)$$

który dla molekuł osiowo symetrycznych upraszcza się do postaci:

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{8\pi\beta^2\mu^2}{375} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2 \{ 3\alpha\kappa R_6 + \frac{1}{2}\beta\mu^2 (R_6 + \frac{12}{49}\beta^2\mu^4 R_{12} + \dots) \}. \quad (4.19)$$

c) Molekuły anizotropowe kwadrupolowe. Energia potencjalna wzajemnego oddziaływania dwóch molekuł kwadrupolowych anizotropowo polaryzowalnych jest [61]

$$v_{pq} = -\frac{1}{9}\Theta_{\alpha\beta}^{(p)} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pq)} \Theta_{\gamma\delta}^{(q)} - \frac{1}{18} (\alpha_{\alpha\beta}^{(p)} \Theta_{\gamma\delta}^{(q)} \Theta_{\epsilon\eta}^{(q)} + \alpha_{\alpha\beta}^{(q)} \Theta_{\gamma\delta}^{(p)} \Theta_{\epsilon\eta}^{(p)}) T_{\alpha\gamma\delta}^{(pq)} T_{\beta\epsilon\eta}^{(pq)}, \quad (4.20)$$

gdzie

$$\Theta_{\alpha\beta}^{(p)} = \frac{1}{2} \sum_i e_{pi} (3r_{pia} r_{pi\beta} - r_{pi}^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (4.21)$$

jest tensorem momentu kwadrupolowego p -tej molekuły złożonej z ładunków elektrycznych e_{pi} , posiadających promienie wodzące r_{pi} . Tensory oddziaływania typu dipol-kwadrupol i kwadrupol-kwadrupol mają postać [61, 62]:

$$T_{\alpha\beta\gamma}^{(pq)} = 3r_{pq}^{-7} \{ 5r_{pq\alpha} r_{pq\beta} r_{pq\gamma} - r_{pq}^2 (r_{pq\alpha} \delta_{\beta\gamma} + r_{pq\beta} \delta_{\gamma\alpha} + r_{pq\gamma} \delta_{\alpha\beta}) \}, \\ T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pq)} = -3r_{pq}^{-9} \{ 35r_{pq\alpha} r_{pq\beta} r_{pq\gamma} r_{pq\delta} - 5r_{pq}^2 (r_{pq\alpha} r_{pq\beta} \delta_{\gamma\delta} + r_{pq\alpha} r_{pq\gamma} \delta_{\beta\delta} + \\ + r_{pq\alpha} r_{pq\delta} \delta_{\beta\gamma} + r_{pq\beta} r_{pq\gamma} \delta_{\alpha\delta} + r_{pq\beta} r_{pq\delta} \delta_{\alpha\gamma} + \\ + r_{pq\gamma} r_{pq\delta} \delta_{\alpha\beta}) + r_{pq}^4 (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \}. \quad (4.22)$$

Postępując podobnie jak poprzednio otrzymujemy na podstawie (4.11) i (4.20) dla dowolnej symetrii molekularnej

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{8\pi\beta^2}{4725} (3\alpha_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\gamma} \Theta_{\beta\gamma} - \alpha_{\alpha\alpha} \Theta_{\beta\gamma} \Theta_{\beta\gamma}) \{ (3\alpha_{\epsilon\eta} \alpha_{\epsilon\eta} - \alpha_{\epsilon\epsilon} \alpha_{\eta\eta}) R_8 + \\ + \frac{8}{3}\beta (3\alpha_{\delta\epsilon} \Theta_{\delta\eta} \Theta_{\epsilon\eta} - \alpha_{\delta\delta} \Theta_{\epsilon\eta} \Theta_{\epsilon\eta}) R_{10} + \dots \}, \quad (4.23)$$

a stąd dla symetrii osiowej znajdujemy prosty wynik

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{8\pi\beta^2}{1575} \Theta^2 (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2 \{ 3\alpha\kappa R_8 + 2\beta\Theta^2 R_{10} + \dots \}, \quad (4.24)$$

gdzie $\Theta = \Theta_{33} = -2\Theta_{11} = -2\Theta_{22}$ jest momentem kwadrupolowym molekuły osiowo-symetrycznej. W powyższych wyrażeniach człony R_8 wynikają z indukcyjnego oddziaływania kwadrupol-indukowany dipol, zaś człony przy R_{10} pochodzą od oddziaływania elektrostatycznego kwadrupol-kwadrupol.

d) Molekuły anizotropowe multipolowe. Jeśli molekuły posiadają jednocześnie zarówno moment dipolowy, jak i kwadrupolowy, wówczas oprócz energii (4.17) i (4.20) należy jeszcze uwzględnić energię wynikającą z oddziaływania dipol-kwadrupol [61, 62]

$$v_{pq} = \frac{1}{3} \{ \mu_\alpha^{(p)} \Theta_{\beta\gamma}^{(q)} - \Theta_{\alpha\beta}^{(p)} \mu_\gamma^{(q)} \} T_{\alpha\beta\gamma}^{(pq)} - \dots \quad (4.25)$$

i otrzymamy dodatkowy przyczynek

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{8\pi\beta^2}{4725} \{ (3\alpha_{\alpha\beta}\mu_\alpha\mu_\beta - \alpha_{\alpha\alpha}\mu_\beta\mu_\beta)(3\alpha_{\gamma\delta}\Theta_{\gamma\epsilon}\Theta_{\delta\epsilon} - \\ - \alpha_{\gamma\gamma}\Theta_{\delta\epsilon}\Theta_{\delta\epsilon})R_8 - \frac{2}{5}\beta[\alpha_{\alpha\beta}\Theta_{\alpha\beta}\mu^2(12\alpha_{\gamma\delta}\Theta_{\gamma\epsilon}\mu_\delta\mu_\epsilon - \\ - 4\alpha_{\gamma\gamma}\Theta_{\delta\epsilon}\mu_\delta\mu_\epsilon + 3\alpha_{\gamma\delta}\Theta_{\gamma\delta}\mu_\epsilon\mu_\eta) + \\ + 4(3\alpha_{\alpha\beta}\Theta_{\delta\gamma}\mu_\beta\mu_\gamma - \alpha_{\alpha\beta}\Theta_{\alpha\beta}\mu_\gamma\mu_\gamma - \alpha_{\alpha\alpha}\Theta_{\beta\gamma}\mu_\beta\mu_\gamma)^2]R_{11} + \dots \}. \quad (4.26)$$

Jeśli zastosujemy powyższe wyrażenie do molekuł o symetrii osiowej otrzymamy prosty wynik

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{8\pi\beta^2}{1575} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2 \mu^2 \Theta^2 (R_8 - 2\beta\mu^2 R_{11} + \dots). \quad (4.27)$$

A.2. MOLEKUŁY ANIZOTROPOWE Z LINIOWĄ POLARYZOWALNOŚCIĄ EFEKTYWNA

Przyczynek (4.11) otrzymuje się przy założeniu, że molekuły anizotropowe posiadają stałą liniową polaryzowalność, tj. polaryzowalność molekuł izolowanych. Ścisłe rzecz biorąc drobiny zanurzone w ośrodku posiadają na ogół polaryzowalność różną od polaryzowalności molekuł izolowanych, nawet wtedy, gdy są tylko liniowo polaryzowalne [63]. W tym przypadku tensor efektywnej polaryzowalności molekuły zmieniony jest przez działanie pól elektrycznych otaczających ją molekuł. Jeśli ograniczymy się tylko do liniowej polaryzowalności w rozwinięciu (4.8), wówczas otrzymamy [64]

$$\frac{\partial m_\alpha^{(p)}}{\partial E_\chi} = \alpha_{\alpha\chi}^{(p)} - \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N \alpha_{\alpha\beta}^{(p)} T_{\beta\gamma}^{(pq)} \alpha_{\gamma\chi}^{(q)} + \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq q}}^N \alpha_{\alpha\beta}^{(p)} T_{\beta\gamma}^{(pq)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q)} T_{\delta\epsilon}^{(qr)} \alpha_{\epsilon\chi}^{(r)} - \dots \quad (4.28)$$

Widzimy stąd, że tylko w nieobecności korelacji molekuł typu dipolowego, to jest gdy $T_{\alpha\beta} = 0$, tensor polaryzowalności efektywnej równa się polaryzowalności molekuły izolowanej $\alpha_{\alpha\beta}$. Inaczej mówiąc w ośrodku gęstym istnieją translacyjne fluktuacje statystyczne, w wyniku których indukowane w molekułach momenty dipolowe nie mają stałych wartości we wszystkich fazach ich ruchu cieplnego.

Ograniczając się w rozwinięciu (4.28) do członu liniowego względem tensora $T_{\alpha\beta}$, otrzymujemy w przypadku molekuł anizotropowych oprócz (4.11) następujący dodatek do stałej $B_{oo}^{(2)}$ występującej w rozwinięciu (4.9):

$$B_{oo}^{(2)} = -\frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \iint \{ \alpha_{\alpha\beta}^{(p)} \alpha_{\gamma\epsilon}^{(p)} \alpha_{\eta\delta}^{(q)} + \alpha_{\alpha\beta}^{(p)} \alpha_{\gamma\epsilon}^{(q)} \alpha_{\eta\delta}^{(p)} + \\ + \alpha_{\alpha\epsilon}^{(q)} \alpha_{\eta\beta}^{(p)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q)} + \alpha_{\alpha\epsilon}^{(p)} \alpha_{\eta\beta}^{(q)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q)} \} T_{\epsilon\eta}^{(pq)} g^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q. \quad (4.29)$$

Przyczynek ten był ostatnio dyskutowany przez Takatsuji [65] dla specjalnego modelu równoległe sprzężonych molekuł cieczy. Tutaj obliczymy ten przyczynek dla przybliżenia określonego przez (4.12), który – jak łatwo się przekonać – jest różny od zera tylko wtedy, gdy istnieją orientacyjne korelacje molekularne. Rozważymy dwa przypadki:

a) Dla molekuł anizotropowych niepolarnych oddziaływujących ze sobą siłami dyspersyjnymi Londona (4.13) wyrażenie (4.29) daje dla dowolnej symetrii

$$B_{oo}^{(2)} = -\frac{\pi\beta h\nu}{13400} \{90\alpha^3(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta}) - 11\alpha(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta})^2 + \\ + (3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\gamma}\alpha_{\beta\gamma} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\gamma}\alpha_{\beta\gamma})(3\alpha_{\delta\epsilon}\alpha_{\delta\epsilon} - 11\alpha_{\delta\delta}\alpha_{\epsilon\epsilon})\} R_9 \quad (4.30)$$

oraz dla symetrii osiowej

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{\pi\beta}{375} h\nu\alpha^3(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2(5 + 5\kappa + 9\kappa^2 - \kappa^3) R_9. \quad (4.31)$$

b) Dla molekuł dipolowych anizotropowych posiadających energię oddziaływania (4.17) znajdujemy z (4.29) w ogólnym przypadku

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{4\pi\beta^2}{10125} \{10(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta})(3\alpha_{\gamma\delta}\mu_{\gamma}\mu_{\delta} - \alpha_{\gamma\gamma}\mu_{\delta}\mu_{\delta})\mu^2 + \\ + [30\alpha\mu^2 - (3\alpha_{\alpha\beta}\mu_{\alpha}\mu_{\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\mu_{\beta}\mu_{\beta})][3(3\alpha_{\gamma\delta}\alpha_{\gamma\epsilon} - \alpha_{\gamma\gamma}\alpha_{\delta\epsilon})\mu_{\delta}\mu_{\epsilon} - \\ - (3\alpha_{\gamma\delta}\alpha_{\gamma\delta} - \alpha_{\gamma\gamma}\alpha_{\delta\delta})\mu^2]\} R_9, \quad (4.32)$$

a stąd otrzymujemy dla symetrii osiowej:

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{16\pi\beta^2}{1125} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\alpha^2\mu^4(5 + 4\kappa + 9\kappa^2) R_9. \quad (4.33)$$

Jeśli teraz podstawimy do (4.7) pełne rozwinięcie (4.28), wtedy przekonamy się, że nawet przy zastosowaniu funkcji radialnego rozkładu człony proporcjonalne do kwadratu tensora interakcji $T_{\alpha\beta}$ nie znikają przy uśrednieniu po wszystkich orientacjach molekuł i otrzymujemy następujące przyczynki:

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{2\pi\beta}{15} \left\{ 12\alpha^4 + \frac{16}{15}\alpha^2(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta}) + \frac{4}{3}\alpha(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\gamma}\alpha_{\beta\gamma} - \right. \\ \left. - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\gamma}\alpha_{\beta\gamma}) + \frac{67}{675}(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta})^2 \right\} R_6, \quad (4.34)$$

$$B_{oo}^{(3)} = \frac{8\pi\beta}{225} \{45\alpha^2 + 7(3\alpha_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta})\} R_6^{(3)}, \quad (4.35)$$

gdzie

$$R_6^{(3)} = \iiint \{3(\mathbf{r}_{pq} \cdot \mathbf{r}_{qr})^2 - r_{pq}^2 r_{qr}^2\} r_{pq}^{-5} r_{qr}^{-5} g^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) d\tau_p d\tau_q d\tau_r, \quad (4.36)$$

przy czym $g^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r)$ jest trinarym funkcją rozkładu trzech molekuł p, q i r posiadających konfigurację τ_p, τ_q i τ_r .

Jeśli zastosujemy wyrażenia (4.34) i (4.35) do molekuł o symetrii osiowej, wówczas otrzymamy

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{8\pi}{5} \beta\alpha^4 \left(1 + \frac{28}{5}\kappa^2 + 2\kappa^3 + \frac{67}{25}\kappa^4 \right) R_6, \quad (4.37)$$

$$B_{oo}^{(3)} = \frac{8\pi}{5} \beta\alpha^4 \left(1 + \frac{14}{5}\kappa^2 \right) R_6^{(3)}. \quad (4.38)$$

Otrzymane teraz przyczynki są o tyle ciekawe, że nie znikają nawet wtedy, gdy molekuly są izotropowo polaryzowalne; mamy mianowicie z (4.37) i (4.38) przy zaniedbaniu anizotropii ($\kappa=0$):

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{8\pi}{5} \beta \alpha^4 R_6, \quad (4.39)$$

$$B_{oo}^{(3)} = \frac{8\pi}{5} \beta \alpha^4 R_6^{(3)}. \quad (4.40)$$

Parametry R_6 i $R_6^{(3)}$ dla dwójkowych i trójkowych korelacji molekularnych, określone przez (4.15) i (4.36), pojawiają się również w teorii polaryzacji deformacyjnej [66] refrakcji molekularnej [67] przy zastosowaniu do płynów zgęszczonych modelu Kirkwooda-Yvona [63]. Model ten polegający na redystrybucji molekuł był już z powodzeniem stosowany przez autora do obliczenia stopnia depolaryzacji [52], anizotropowego rozpraszania światła [59, 64], zjawiska Kerra i Cottona-Moutona [52] oraz optycznie indukowanej dwójłomności [19] w płynach atomowych lub złożonych z molekuł optycznie izotropowych. Niedawno Hellwarth [20] zastosował model Kirkwooda do obliczenia nieliniowego współczynnika załamania światła dla cieczy złożonych z molekuł izotropowych lub osiowo symetrycznych, analizując udziały pochodzące od reorientacji i dystrybucji molekularnej.

Wyniki (4.39) i (4.40) są szczególnie ciekawe, ponieważ wskazują, że nawet w cieczach atomowych lub złożonych z molekuł izotropowych, dzięki wzajemnemu oddziaływaniu między indukowanymi przez pola molekularne momentami dipolowymi, powstaje w ośrodku dwójłomność typu orientacyjnego. Chodzi tutaj oczywiście o efekt orientacji sprzężonych ze sobą siłami radialnymi określonych zespołów atomów lub molekuł kulistych. Zgodnie ze wzorem (2.17), w ośrodku nie oddziałujących ze sobą atomów lub molekuł izotropowych powstać może tylko dwójłomność wywołana efektem nieliniowej deformacji, ponieważ pojedyncze atomy lub kuliste molekuly nie doznają orientacji w polu elektrycznym. Jednakże, jak to widać z (4.31) i (4.40), wystarczy, aby ośrodek był na tyle zgęszczony, aby mogły powstać dwójkowe lub trójkowe korelacje radialne sprzyjające tworzeniu się zespołów, które zachowują się w danej chwili jak elementy anizotropowe doznające orientacji w przyłożonym polu elektrycznym. W ten sposób powstaje słaba dwójłomność ośrodka zależna dość silnie od temperatury.

A.3. DROBINY NIELINIOWO POLARYZOWALNE

W ośrodku silnie zgęszczonym nawet w nieobecności zewnętrznych pól istnieją pola molekularne F_0 wytwarzane przez trwałe lub indukowane multipole elektryczne molekuł. Pola te powodują zmianę polaryzowalności określoną rozwinięciem [52]:

$$\frac{\partial m_\alpha^{(p)}}{\partial E_\beta} = \alpha_{\alpha\beta}^{(p)} + \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(p)} F_{0\gamma}^{(p)} + \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)} F_{0\gamma}^{(p)} F_{0\delta}^{(p)} + \frac{1}{3} q_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)} F_{0\gamma\delta}^{(p)} + \dots, \quad (4.41)$$

gdzie $q_{\alpha\beta\gamma\delta}$ jest tensorem kwadrupolowej polaryzowalności [68]. Elektryczne pole molekularne i jego gradient mają postać z dokładnością do członu oktopolowego [61]:

$$F_{0\alpha}^{(p)} = - \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N \{ T_{\alpha\beta}^{(pq)} \mu_\beta^{(q)} - \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma}^{(pq)} \Theta_{\beta\gamma}^{(q)} + \frac{1}{15} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pq)} Q_{\beta\gamma\delta}^{(q)} - \dots \}, \quad (4.42)$$

$$F_{0\alpha\beta}^{(p)} = - \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq p}}^N \{ T_{\alpha\beta\gamma}^{(pq)} \mu_\gamma^{(q)} - \frac{1}{3} T_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(pq)} \Theta_{\gamma\delta}^{(q)} + \dots \}, \quad (4.43)$$

gdzie tensor momentu oktopolowego jest [68]

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(p)} = \frac{1}{2} \sum_i e_{pi} \{ 5r_{pia} r_{pi\beta} r_{pi\gamma} - r_{pi}^2 (r_{pia} \delta_{\beta\gamma} + r_{pi\beta} \delta_{\gamma\alpha} + r_{pi\gamma} \delta_{\alpha\beta}) \}. \quad (4.44)$$

Zastosujemy teraz stałą (4.7) i rozwinięcie (4.41) do kilku przypadków szczególnych:

a) Molekuły dipolowe nieliniowo polaryzowalne. Podstawiając (4.41) do (4.7) oraz zaniedbując w (4.12) orientacyjną część funkcji rozkładu, otrzymujemy dla dwójkowych korelacji molekuł dipolowych:

$$\begin{aligned} B_{oo}^{(2)} = & \frac{4\pi\beta}{3375} \{ 25(3\alpha_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\gamma} - \alpha_{\alpha\alpha} \gamma_{\beta\beta\gamma\gamma}) \mu^2 + \\ & + 5\gamma(3\alpha_{\alpha\beta} \mu_\alpha \mu_\beta - \alpha_{\alpha\alpha} \mu_\beta \mu_\beta) + 9(\beta_{\alpha\beta} \mu_\alpha)^2 + \\ & + 25(3\beta_{\alpha\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} - \beta_{\alpha\alpha\gamma} \beta_{\beta\beta\gamma}) \mu^2 \} R_6. \end{aligned} \quad (4.45)$$

b) Molekuły kwadropolowe nieliniowo polaryzowalne. W przypadku molekuł kwadropolowych ze środkiem symetrii otrzymujemy z (4.7), (4.41) i (4.42)

$$\begin{aligned} B_{oo}^{(2)} = & \frac{4\pi\beta}{945} \{ 20\gamma(3\alpha_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\gamma} \Theta_{\beta\gamma} - \alpha_{\alpha\alpha} \Theta_{\beta\gamma} \Theta_{\beta\gamma}) + \\ & + 7(3\alpha_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\gamma} - \alpha_{\alpha\alpha} \gamma_{\beta\beta\gamma\gamma}) \Theta_{\delta\epsilon} \Theta_{\delta\epsilon} \} R_8. \end{aligned} \quad (4.46)$$

c) Molekuły tetraedralne oktopolowe. Drobinę tetraedralną posiadają izotropową liniową polaryzowalność $\alpha_{\alpha\beta} = \alpha \delta_{\alpha\beta}$ oraz różne od zera składowe tensora $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ dla $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, wobec czego otrzymujemy w tym przypadku z (4.7) i (4.41)

$$B_{oo} = \frac{2\pi\beta}{15} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(p)} \beta_{\alpha\beta\delta}^{(q)} F_{0\gamma}^{(p)} F_{0\delta}^{(q)} \right\rangle. \quad (4.47)$$

Podstawiając tutaj pole oktopolowe (4.42), otrzymujemy w rezultacie dla dwójkowych korelacji:

$$B_{oo}^{(2)} = \frac{128\pi}{35kT} \beta_{123}^2 \Omega_{123}^2 R_{10}. \quad (4.47)$$

B. OPTYCZNIE INDUKOWANA ANIZOTROPIA MAGNETYCZNA

Przystąpimy teraz do krótkiego przedyskutowania stałej anizotropii magnetycznej (3.12), jaka zostaje indukowana w izotropowym ośrodku przez silne światło. Naszą dyskusję ograniczymy jednakże do przypadku, kiedy można położyć $\mathbf{M}_0^m = 0$, co zachodzi w przybliżeniu dla ciał czysto diamagnetycznych, wobec czego (3.12) upraszcza się do postaci

$$B_{mo} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{mo} + \beta A_{\alpha\beta}^m A_{\gamma\delta}^o \rangle. \quad (4.48)$$

Jeśli w objętości V znajduje się N jednakowych molekuł diamagnetycznych, wówczas możemy napisać w nieobecności pól molekularnych

$$A_{\alpha\beta}^m = \sum_{p=1}^N \chi_{\alpha\beta}^{(p)}, \quad A_{\gamma\delta}^o = \sum_{q=1}^N \alpha_{\gamma\delta}^{(q)}, \quad C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{mo} = \sum_{p=1}^N \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)}, \quad (4.49)$$

gdzie $\chi_{\alpha\beta}$ jest tensorem liniowej polaryzowalności magnetycznej izolowanej molekuly p , zaś $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ jest tensorem określającym zmianę jej polaryzowalności wywołaną kwadratem silnego pola optycznego. Tensor $\chi_{\alpha\beta}$ jest symetryczny, zaś tensor $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}$ jest symetryczny ze względu na pary wskaźników $\alpha\beta$ i $\gamma\delta$ oddzielnie.

Po podstawieniu (4.49) do (4.48) otrzymujemy wyrażenie

$$B_{mo} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\langle \sum_{p=1}^N \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)} + \beta \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \chi_{\alpha\beta}^{(p)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q)} \right\rangle, \quad (4.50)$$

które podobnie do (4.9) możemy rozwinąć na szereg według potęg gęstości, którego stałe rozwinięcia są:

$$B_{mo}^{(1)} = \frac{2\pi}{45} \{3\eta_{\alpha\beta\alpha\beta} - \eta_{\alpha\alpha\beta\beta} + \beta(3\chi_{\alpha\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \chi_{\alpha\alpha}\alpha_{\beta\beta})\}, \quad (4.51)$$

$$B_{mo}^{(2)} = \frac{2\pi}{45} \beta \iint \{3\chi_{\alpha\beta}^{(p)}\alpha_{\alpha\beta}^{(q)} - \chi_{\alpha\alpha}^{(p)}\alpha_{\beta\beta}^{(q)}\} g^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q. \quad (4.52)$$

Z postaci stałej (4.52) widzimy, że różni się ona od zera tylko wtedy, gdy w ośrodku istnieją dwójkowe korelacje molekularne typu orientacyjnego. W nieobecności takich korelacji stała $B_{mo}^{(2)}$ znika i w takim przybliżeniu teorii zjawisko indukowanej optycznie anizotropii magnetycznej określone jest tylko stałą (4.51) składającą się z części niezależnej od temperatury, opisującej efekt nieliniowej deformacji molekularnej (odpowiednik efektu Voigta), oraz części zależnej od temperatury związanej z efektem orientacji molekularnej Langevina. W szczególności dla atomów lub molekuł izotropowych stała (4.52) znika, zaś stała (4.51) redukuje się do postaci

$$B_{mo}^{(1)} = \frac{2\pi}{3} (\eta_{\parallel} - \eta_{\perp}), \quad (4.53)$$

analogicznej do wzoru Buckinghama i Pople [36] na stałą Cottona-Moutona.

Stają (4.52) określającą wpływ korelacji orientacyjnych na anizotropię magnetyczną w ośrodkach gęstych można przedyskutować dla poszczególnych modeli molekularno-statystycznych, rozważanych poprzednio w punkcie 4A na przykładzie stałej dwójłomności optycznej. Podobnie możemy obliczyć dalsze przyczynki do $B_m^{(1)}$ pochodzące od pól molekularnych, przy czym ograniczymy się tutaj do wypisania wzoru na stałą $B_{mo}^{(2)}$ dla atomów i molekuł izotropowych, który ma postać analogiczną do wzoru na stałą Cottona-Moutona [52] dla tego samego przypadku

$$B_{mo}^{(2)} = \frac{8\pi}{5} \beta \chi^2 \alpha^2 R_6, \quad (4.54)$$

gdzie $\chi = \chi_{\alpha\alpha}/3$ jest średnią polaryzowalnością magnetyczną molekuly izolowanej.

C. INDUKOWANA OPTYCZNIIE ANIZOTROPIA ELEKTRYCZNA

Jeśli do stałej (3.17) na optycznie indukowaną anizotropię podstawimy w pierwszym przybliżeniu

$$M_{0\alpha}^e = \sum_{p=1}^N \mu_{\alpha}^{(p)}, \quad A_{\alpha\beta}^e = \sum_{p=1}^N a_{\alpha\beta}^{(p)}, \quad B_{\alpha\beta\gamma}^{eo} = \sum_{p=1}^N b_{\alpha\beta\gamma}^{(p)}, \quad C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{eo} = \sum_{p=1}^N c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)}, \quad (4.55)$$

wówczas otrzymamy

$$B_{eo} = \frac{\pi}{45V} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \left\langle \sum_{p=1}^N c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)} + \beta \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N (2\mu_{\alpha}^{(p)} b_{\beta\gamma\delta}^{(q)} + a_{\alpha\beta}^{(p)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q)}) + \right. \\ \left. + \beta^2 \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N \mu_{\alpha}^{(p)} \mu_{\beta}^{(q)} \alpha_{\gamma\delta}^{(r)} \right\rangle, \quad (4.56)$$

gdzie tensory $a_{\alpha\beta}$, $b_{\alpha\beta\gamma}$ i $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ opisują liniowe elektryczne i nieliniowe elektryczno-optyczne własności molekuly izolowanej.

Stosując metody mechaniki statystycznej możemy stałą (4.56) rozwinąć na szereg według potęg ρ :

$$B_{eo} = \rho B_{eo}^{(1)} + \rho^2 B_{eo}^{(2)} + \rho^3 B_{eo}^{(3)} + \dots, \quad (4.57)$$

gdzie stała opisująca własności idealnego układu jest:

$$B_{eo}^{(1)} = \frac{2\pi}{45} \{3 c_{\alpha\beta\alpha\beta} - c_{\alpha\alpha\beta\beta} + 2\beta (3 b_{\alpha\beta\alpha} \mu_{\beta} - b_{\alpha\alpha\beta} \mu_{\beta}) + \\ + \beta (3 a_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha} \alpha_{\beta\beta}) + \beta^2 (3 \mu_{\alpha} \mu_{\beta} \alpha_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha} \mu_{\alpha} \alpha_{\beta\beta})\}. \quad (4.58)$$

W szczególności dla molekuly ze środkiem symetrii wyrażenie to redukuje się do postaci

$$B_{eo}^{(1)} = \frac{2\pi}{45} \{3 c_{\alpha\beta\alpha\beta} - c_{\alpha\alpha\beta\beta} + \beta (3 a_{\alpha\beta} \alpha_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha} \alpha_{\beta\beta})\}, \quad (4.59)$$

która jest analogiczna do stałej (4.10) na indukowaną optycznie dwójłomność gazu.

Poprzednio wykazaliśmy, że w gazie w nieobecności korelacji indukowana optycznie dwójłomność nie zależy od efektu bezpośredniej reorientacji trwałych dipoli elektrycznych. Rola dipoli elektrycznych ujawnia się tam w sposób pośredni dopiero w ośrodkach zgęszczonych dzięki różnym korelacjom molekularnym. W przypadku indukowanej optycznie anizotropii elektrycznej, jak to widzimy z (4.58), nawet w gazie idealnym występuje efekt orientacji dipolowej, podobny do tego, jaki rozważał Born [32] dla zjawiska Kerra.

W przypadku gazów złożonych z drobin silnie dipolowych i anizotropowych, znajdujących się w niezbyt wysokich temperaturach, możemy w wyrażeniu (4.58) zaniedbać dwa pierwsze człony z nieliniową polaryzowalnością, jako że ich wartość liczbowa jest na ogół mała w porównaniu z dwoma pozostałymi członami, opisującymi efekt Langevina i Borna. Możemy więc w tym przypadku stosować z wystarczającą dokładnością równanie

$$B_{eo}^{(1)} = \frac{2\pi}{45} \beta \{ (a_1 - a_2)(\alpha_1 - \alpha_2) + (a_2 - a_3)(\alpha_2 - \alpha_3) + (a_3 - a_1)(\alpha_3 - \alpha_1) + \\ + \beta [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(\alpha_1 - \alpha_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(\alpha_2 - \alpha_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(\alpha_3 - \alpha_1)] \}, \quad (4.60)$$

które, jak widzimy, jest w istocie rzeczy identyczne ze wzorem Langevina-Borna na stałą Kerra gazów dipolowych.

Stałe odpowiedzialne za dwójkowe i trójkowe korelacje drobin typu orientacyjnego mają postać:

$$B_{eo}^{(2)} = \frac{\pi\beta}{45} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \iint \{ 2\mu_{\alpha}^{(p)} b_{\beta\gamma\delta}^{(q)} + a_{\alpha\beta}^{(p)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q)} + \beta(\mu_{\alpha}^{(p)} \mu_{\beta}^{(p)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q)} + \mu_{\alpha}^{(p)} \mu_{\beta}^{(q)} \alpha_{\gamma\delta}^{(p)} + \mu_{\alpha}^{(p)} \mu_{\beta}^{(q)} \alpha_{\gamma\delta}^{(q)}) \} g^{(2)}(\tau_p, \tau_q) d\tau_p d\tau_q, \quad (4.61)$$

$$B_{eo}^{(3)} = \frac{\pi\beta^2}{45} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} \iiint \mu_{\alpha}^{(p)} \mu_{\beta}^{(q)} \alpha_{\gamma\delta}^{(r)} g^{(3)}(\tau_p, \tau_q, \tau_r) d\tau_p d\tau_q d\tau_r. \quad (4.62)$$

Również i te wyrażenia można przedyskutować dla rozmaitych modeli [33], jednakże poprzestaniemy tutaj na przytoczeniu obliczeń dipolowo-anizotropowego członu (4.61), który przy uwzględnieniu energii elektrostatycznego oddziaływania dipol-dipol (4.17) daje

$$B_{eo}^{(2)} = \frac{2\pi\beta^4 \mu^4}{3375} (3\mu_{\alpha}\mu_{\beta}\alpha_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha}\mu_{\alpha}\alpha_{\beta\beta})(R_6 + 4\beta\mu^2 R_9 + \frac{12}{49}\beta^2\mu^4 R_{12} + \frac{32}{49}\beta^3\mu^6 R_{15} + \dots). \quad (4.63)$$

V. ELEKTROSTATYCZNO-MODELOWA TEORIA

Rozwinięta poprzednio molekularno-statystyczna teoria prowadzi do wyników zawierających parametry korelacji radialnych (4.15), których numeryczne obliczenie dla cieczy nie jest łatwe. Aby otrzymać wyniki nadające się do bezpośrednich oszacowań liczbowych, lepiej jest posłużyć się modelem Lorentza [64] lub Onsagera [70]. Oba modele rozszerzone na elipsoidalną wnękę stosowane były z powodzeniem do rozmaitych zjawisk elektro- i magnetoptycznych przez szereg autorów [71, 72]. Przede wszystkim Raman i Krishnan [71] pokazali, że przy założeniu elipsoidalnego modelu Lorentza drobina cieczy posiada pewną efektywną polaryzowalność zależną od parametrów kształtu elipsoidy. Również model Onsagera prowadzi do efektywnej polaryzowalności [52, 58, 73], a szczególnie elipsoidalny model Onsagera-Scholte [74], który daje zadowalające rezultaty w wielu zjawiskach, np. takich jak efekt Kerr'a [72] lub molekularne rozpraszanie światła przez anizotropowe drobinę [59, 75] lub polaryzacja elektryczna w cieczach [76]. Na ogół polaryzowalności efektywne różnią się znacznie od polaryzowalności, jakie posiadają izolowane drobinę [77].

Jeśli molekułę o kształcie elipsoidalnym umieścimy w elipsoidalnej wnęce wydrążonej w ośrodku o współczynniku załamania n , wtedy składowa pola lokalnego F_i wzdłuż i -tej osi głównej elipsoidy wyraża się następująco w modelu Lorentza [71]:

$$F_i = \{1 + (n^2 - 1)L_i\} E_i, \quad (5.1)$$

gdzie parametr kształtu jest

$$L_i = \frac{r_1 r_2 r_3}{2} \int_0^{\infty} \frac{ds}{(s + r_i^2) \{(s + r_1^2)(s + r_2^2)(s + r_3^2)\}^{1/2}}, \quad (5.2)$$

przy czym r_1, r_2, r_3 są półosiami głównymi elipsoidy.

W szczególności dla wnąki kulistej mamy $L_1=L_2=L_3=1/3$ i wyrażenie (5.1) przechodzi w znany wzór Lorentza

$$\mathbf{F} = \frac{n^2 + 2}{3} \mathbf{E}. \quad (5.3)$$

Dla walca o osi leżącej wzdłuż osi głównej 1 mamy $L_1=0$ i $L_2=L_3=1/2$, zaś dla płaskiego dysku kołowego $L_1=L_2=0$ i $L_3=1$.

Rozważmy teraz izotropowy dielektryk o przenikalności dielektrycznej ε , umieszczony w jednorodnym polu elektrycznym \mathbf{E} . Niech w ośrodku tym zanurzona będzie elipsoida o przenikalności elektrycznej ε_e . Natężenie pola elektrycznego panującego w elipsoidzie jest [48, 74]

$$E_i^e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (\varepsilon_e - \varepsilon)L_i} E_i. \quad (5.4)$$

Jeśli przyjmiemy, że przenikalność elektryczna elipsoidy $\varepsilon_e=1$, wówczas otrzymujemy z (5.4) na pole wnąki elipsoidalnej

$$G_i = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)L_i} E_i. \quad (5.5)$$

W modelu Onsagera [70] oprócz pola wnąki \mathbf{G} mamy jeszcze pole reakcji \mathbf{R} , tak że całkowite pole lokalne jest $\mathbf{F} = \mathbf{G} + \mathbf{R}$, przy czym dla wnąki elipsoidalnej pole reakcji ma postać

$$R_i = f_i m_i, \quad (5.6)$$

gdzie

$$f_i = \frac{3L_i(1-L_i)(\varepsilon-1)}{r_1 r_2 r_3 [\varepsilon + (1-\varepsilon)L_i]} \quad (5.7)$$

jest parametrem pola reakcji.

Ponieważ składowa całkowitego momentu dipolowego jest w przybliżeniu liniowym

$$m_i = \mu_i + a_i F_i, \quad (5.8)$$

przeto otrzymujemy na całkowite pole lokalne

$$F_i = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1-\varepsilon)L_i} \frac{1}{1 - a_i f_i} E_i + R_{0i}, \quad (5.9)$$

gdzie

$$R_{0i} = \frac{f_i \mu_i^2}{1 - a_i f_i} \quad (5.10)$$

jest polem reakcji w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego.

Podobnie, wobec (5.5) i (5.6), możemy moment (5.8) zapisać w postaci

$$m_i = \frac{\mu_i}{1 - a_i f_i} + \frac{a_i}{1 - a_i f_i} G_i, \quad (5.11)$$

z której wynika, że parametry izolowanej molekuly μ_i i a_i zostają zmienione przez otaczający ośrodek.

Szybko zmienne pole elektryczne fali świetlnej powoduje tylko polaryzację deformacyjną, wobec czego równania (5.9) i (5.11) przyjmują postać [59, 72]:

$$\tilde{F}_i = \frac{n^2}{n^2 + (1 - n^2)L_i} \frac{1}{1 - \alpha_i f_i^0} E_i, \quad (5.12)$$

$$\tilde{m}_i = \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i f_i^0} \tilde{G}_i = \alpha_i^* \tilde{E}_i, \quad (5.13)$$

gdzie przez

$$\alpha_i^* = \frac{n^2}{n^2 + (1 - n^2)L_i} \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i f_i^0} \quad (5.14)$$

oznaczyliśmy efektywną polaryzowalność optyczną molekuly anizotropowej, przy czym

$$f_i^0 = \frac{3L_i(1 - L_i)(n^2 - 1)}{r_1 r_2 r_3 [n^2 + (1 - n^2)L_i]} \quad (5.15)$$

jest parametrem pola reakcji dla przypadku optycznego.

Jeśli w szczególności położymy

$$\alpha_i = \frac{(n^2 - 1)r_1 r_2 r_3}{3[1 + (n^2 - 1)L_i]}, \quad (5.16)$$

wówczas optyczne pole lokalne (5.12) dla modelu Onsagera-Scholte przechodzi w pole lokalne (5.1) dla elipsoidalnego modelu Lorentza.

Jeśli model pola lokalnego opisany równaniami (5.12) i (5.13) zastosujemy do obliczenia indukowanej optycznie dwójłomności, wówczas przy zaniedbaniu statystycznych korelacji molekularnych otrzymujemy zamiast (2.18) następujące wyrażenie:

$$B_{oo} = \frac{2\pi}{45} \beta \rho \{(\alpha_1^* - \alpha_2^*)^2 + (\alpha_2^* - \alpha_3^*)^2 + (\alpha_3^* - \alpha_1^*)^2\}, \quad (5.17)$$

w którym efektywna polaryzowalność optyczna molekuly określona jest przez (5.14).

Ścisłe rzecz biorąc model Onsagera pozwala na uwzględnienie wpływu na polaryzowalność optyczną trwałego momentu elektrycznego [58, 64]. Mianowicie jeśli w rozwinięciu (4.41) pole molekularne F_0 zastąpimy przez pole reakcji (5.10), wtedy otrzymamy na efektywną polaryzowalność z uwzględnieniem nieliniowej polaryzowalności

$$\alpha_i^{NL} = \alpha_i^* \left\{ 1 + \frac{f_i^1}{\alpha_i} \beta_{ij} \mu_j^* + \dots \right\}, \quad (5.18)$$

gdzie przez

$$\mu_i^* = \frac{\mu_i}{1 - \alpha_i f_i} \quad (5.19)$$

oznaczyliśmy efektywny moment dipolowy molekuly zanurzonej w ośrodku.

Oczywiście również i w tym przypadku wyrażenie (5.17) zachowuje swoją postać, bowiem wystarczy polaryzowalność efektywną α_{ij}^* określoną przez (5.14) zastąpić przez polaryzowalność α_i^{NL} określoną przez (5.18).

W podobny sposób zastosowując model Onsagera-Scholte do obliczenia optycznie indukowanej anizotropii elektrycznej otrzymujemy zamiast wyrażenia (4.60):

$$B_{eo} = \frac{2\pi}{45} \rho\beta \{ (a_1^* - a_2^*)(\alpha_1^* - \alpha_2^*) + (a_2^* - a_3^*)(\alpha_2^* - \alpha_3^*) + (a_3^* - a_1^*)(\alpha_3^* - \alpha_1^*) + \beta [(\mu_1^{*2} - \mu_2^{*2})(\alpha_1^* - \alpha_2^*) + (\mu_2^{*2} - \mu_3^{*2})(\alpha_2^* - \alpha_3^*) + (\mu_3^{*2} - \mu_1^{*2})(\alpha_3^* - \alpha_1^*)] \}, \quad (5.20)$$

gdzie efektywny moment dipolowy jest określony przez (5.19).

Jeśli polaryzowalność efektywną (5.14) dla modelu Onsagera-Scholte zastosujemy w szczególności dla wnęki kulistej, tak jak to ma miejsce w oryginalnym modelu Onsagera [70], wówczas otrzymamy

$$\alpha_i^* = \frac{3n^2 r_0^3 \alpha_i}{(2n^2 + 1)r_0^3 - 2(n^2 - 1)\alpha_i}, \quad (5.21)$$

gdzie $r_0 = r_1 = r_2 = r_3$ jest promieniem kulistej wnęki o rozmiarach molekularnych.

Z drugiej strony wobec (5.1) albo jeśli do (5.14) podstawimy związek (5.16), wtedy otrzymamy polaryzowalność efektywną dla modelu elipsoidalnego Lorentza:

$$\alpha_i^* = \{1 + (n^2 - 1)L_i\} \alpha_i, \quad (5.22)$$

która w szczególności dla kuli przyjmuje znaną postać

$$\alpha_i^* = \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right) \alpha_i. \quad (5.23)$$

W wielu wypadkach nie znamy wartości r_1, r_2, r_3 i wtedy zamiast wyrażenia (5.14) należy stosować następujące, wynikające bezpośrednio z (5.14) - (5.16):

$$\alpha_i^* = \frac{n^2(n^2 + 2)\alpha_i}{[n^2 + (1 - n^2)L_i](n^2 + 2) - 3L_i(1 - L_i)(n^2 - 1)^2 p \lambda_i}, \quad (5.24)$$

gdzie $\lambda_i = \alpha_i / \alpha$

oraz

$$p = \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right) \sum_{i=1}^3 \frac{1}{1 + (n^2 - 1)L_i}. \quad (5.25)$$

Dla kulistej wnęki $p = 1$ oraz $L_1 = L_2 = L_3 = 1/3$ i (5.24) redukuje się do postaci [64]:

$$\alpha_i^* = \frac{3n^2(n^2 + 2)\alpha_i}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2) - 2(n^2 - 1)^2 \lambda_i}. \quad (5.26)$$

VI. NIELINIOWE ZMIANY WYWOŁANE ELEKTROSTRYKCJĄ I EFEKTEM ELEKTROKALORYCZNYM

Kilku autorów [25, 29, 78 - 80] zwróciło uwagę na pewną rolę elektrostrykcji w samogniskowaniu się światła laserowego. Elektrostrykcja jako zjawisko termodynamiczne jest opóźnione w stosunku do dwójłomności optycznej, która powstaje prawie natych-

miast po przyłożeniu pola elektrycznego. Przedstawimy tutaj teorię elektrostrykcji w ujęciu termodynamicznym [48, 81], chociaż istnieją ujęcia molekularne [82] i półmakroskopowe [83].

A. ELIPSOIDA DIELEKTRYCZNA

Dla ogólności rozważań weźmy pod uwagę ośrodek o przenikalności elektrycznej $\varepsilon^{(e)}$, w którym panuje jednorodne pole elektryczne $E^{(e)}$. Niech w tym ośrodku zanurzona będzie elipsoida o przenikalności elektrycznej $\varepsilon^{(i)}$, w której panuje pole elektryczne $E^{(i)}$ związane z polem zewnętrznym $E^{(e)}$ następującym równaniem tensorowym

$$\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)} E_{\tau}^{(e)} = \{(\delta_{\sigma\tau} - L_{\sigma\tau}) \varepsilon_{\tau\nu}^{(e)} + L_{\sigma\tau} \varepsilon_{\tau\nu}^{(i)}\} E_{\nu}^{(i)}. \quad (6.1)$$

Tutaj tensor symetryczny $L_{\sigma\tau}$ określa kształt elipsoidy i posiada taką własność, że jego ślad równa się jedności

$$L_{\sigma\sigma} = \delta_{\sigma\sigma} L_{\sigma\tau} = L_{XX} + L_{YY} + L_{ZZ} = 1, \quad (6.2)$$

zaś jego wartości główne określone są wyrażeniem (5.2).

W szczególności dla kuli tensor kształtu staje się tensorem izotropowym

$$L_{\sigma\tau} = \frac{1}{3} \delta_{\sigma\tau}, \quad (6.3)$$

wobec czego związek (6.1) przyjmuje prostą postać

$$3\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)} E_{\tau}^{(e)} = (\varepsilon_{\sigma\tau}^{(i)} + 2\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)}) E_{\tau}^{(i)}. \quad (6.4)$$

Z drugiej strony, jeśli przenikalność elektryczna ośrodka zewnętrznego jest izotropowa

$$\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)} = \varepsilon^{(e)} \delta_{\sigma\tau}, \quad (6.5)$$

wówczas związki (6.1) i (6.4) przyjmują postać

$$\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)} E_{\tau}^{(e)} = \{(\delta_{\sigma\nu} - L_{\sigma\nu}) \varepsilon_{\tau\nu}^{(e)} + L_{\sigma\tau} \varepsilon_{\tau\nu}^{(i)}\} E_{\nu}^{(i)}, \quad (6.6)$$

$$3\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)} E_{\tau}^{(e)} = (\varepsilon_{\sigma\tau}^{(i)} + 2\varepsilon_{\sigma\tau}^{(e)}) E_{\tau}^{(i)}. \quad (6.7)$$

W wypadku gdy również przenikalność elipsoidy jest izotropowa $\varepsilon_{\sigma\tau}^{(i)} = \varepsilon^{(i)} \delta_{\sigma\tau}$, wtedy (6.6) i (6.7) redukują się do znanych wzorów na pola elektryczne wewnątrz elipsoidy oraz kuli [48]:

$$E_{\sigma}^{(i)} = \frac{\varepsilon^{(e)}}{\varepsilon^{(e)} + (\varepsilon^{(i)} - \varepsilon^{(e)}) L_{\sigma}} E_{\sigma}^{(e)}, \quad (6.8)$$

$$E_{\sigma}^{(i)} = \frac{3\varepsilon^{(e)}}{\varepsilon^{(i)} + 2\varepsilon^{(e)}} E_{\sigma}^{(e)}. \quad (6.9)$$

B. ELEKTROSTRYKCJA

Potencjał termodynamiczny ciała dielektrycznego znajdującego się w jednorodnym polu zewnętrznym $E^{(e)}$ jest przy ustalonych wartościach ciśnienia p i temperatury T [48]:

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{1}{2} E_{\sigma}^{(e)} M_{\sigma}^{(i)}, \quad (6.10)$$

gdzie całkowity moment dipolowy elipsoidy możemy wyznaczyć z równania

$$M_{\sigma}^{(i)} = V P_{\sigma}^{(i)} = V \chi_{\sigma\tau}^{(i)} E_{\tau}^{(i)} = \frac{V}{4\pi} (\varepsilon_{\sigma\tau}^{(i)} - \delta_{\sigma\tau}) E_{\tau}^{(i)}, \quad (6.11)$$

w którym $\chi_{\sigma\tau}^{(i)}$ jest tensorem podatności elektrycznej.

Wobec (6.11) możemy potencjał termodynamiczny (6.11) zapisać w postaci

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{V}{2} \chi_{\sigma\tau}^{(i)} E_{\sigma}^{(e)} E_{\tau}^{(i)}, \quad (6.12)$$

gdzie w ogólnym przypadku związek między polami $E^{(e)}$ i $E^{(i)}$ dany jest wyrażeniem (6.1).

Objętość ciała w obecności pola elektrycznego określona jest jako pochodna z potencjału Φ względem ciśnienia p przy ustalonych wartościach T i E ,

$$V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_{T, E}. \quad (6.13)$$

Dla prostoty założymy teraz, że izotropowy ośrodek znajdujący się w polu elektrycznym zmienia swoją objętość w sposób izotropowy bez zmiany kształtu, to jest odkształcenie możemy rozpatrywać jako równomierne, wszechstronne rozciąganie lub ściskanie. W tym przypadku otrzymujemy wobec (6.8), (6.12) i (6.13) na zmianę objętości dla kuli zanurzonej w próżni ($\varepsilon^{(e)} = 1$, $\varepsilon^{(i)} = \varepsilon$):

$$\Delta V = -\frac{3}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\chi_e V}{\varepsilon + 2} \right) \right\}_{T, E} E^2. \quad (6.14)$$

Jeśli ε różni się nieznacznie od jedności, wtedy możemy napisać w przybliżeniu [48]

$$\Delta V = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial p} (\chi_e V) \right\}_{T, E} E^2. \quad (6.15)$$

Wyrażenie (6.14) możemy w przypadku optycznym przedstawić następująco

$$\Delta V = -\frac{V}{8\pi} \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right) \left\{ \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{\partial n^2}{\partial p} \right)_T - (n^2 - 1) \beta_T \right\} \langle E^2 \rangle_t, \quad (6.16)$$

gdzie $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ jest współczynnikiem ściśliwości izotermicznej ośrodka. Jeśli wprowadzimy tensor makroskopowej polaryzowalności ośrodka $A_{\sigma\tau}$ poprzez związek

$$M_{\sigma}^{(i)} = V A_{\sigma\tau} E_{\tau}^{(e)}, \quad (6.17)$$

wtedy wobec (6.10) i (6.13) możemy napisać w ogólnym przypadku na zmianę objętości dowolnego ośrodka

$$\Delta V = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial p} (V A_{\sigma\tau}) \right\}_{T, E} E_{\sigma}^{(e)} E_{\tau}^{(e)}, \quad (6.18)$$

gdzie, jak widzimy z porównania (6.11), (6.1) i (6.17), tensor polaryzowalności $A_{\sigma\tau}$ zależy od tensora przenikalności ośrodka oraz jego kształtu:

$$A_{\sigma\tau} E_{\tau}^{(e)} = \chi_{\sigma\tau} E^{(i)}. \quad (6.19)$$

W podobny sposób zmiany ciśnienia wywołane w ośrodku siłami elektrostrykcyjnymi określone są ogólnym wyrażeniem wynikającym z termodynamiki dielektryków [48]:

$$\Delta p = \int_V \int_E \rho \left(\frac{\partial A_{\sigma\tau}}{\partial \rho} \right)_T E_{\tau}^{(e)} dE_{\sigma}^{(e)} dV. \quad (6.20)$$

W ogólnym przypadku po przyłożeniu pola elektrycznego gęstość ciała zmienia się i staje się niejednorodna, nawet jeśli objętość ciała jest stała. Zmiany gęstości są jednak proporcjonalne do kwadratu E i możemy je w przybliżeniu pominąć, przyjmując, że ρ jest stałe w każdym punkcie ciała. W przypadku ciała izotropowego tensor polaryzowalności $A_{\sigma\tau}$ jest izotropowy i dla kuli wyraża się wzorem:

$$A_{\sigma\tau} = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \delta_{\sigma\tau}, \quad (6.21)$$

wobec czego otrzymujemy na podstawie (6.20) w przybliżeniu kwadratowym

$$\Delta p = \frac{\rho}{8\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{3}{\varepsilon + 2} \right)^2 E^2. \quad (6.22)$$

Dla częstości optycznych wyrażenie powyższe przechodzi w następujące:

$$\Delta p = \frac{\rho}{8\pi} \left(\frac{\partial n^2}{\partial \rho} \right)_T \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 \langle E^2 \rangle_t = \frac{\rho}{8\pi} \left(\frac{\partial n^2}{\partial \rho} \right)_T \langle E_M^2 \rangle_t. \quad (6.23)$$

Jeśli przyjmiemy równanie Lorentza-Lorenta w postaci

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \rho \alpha, \quad (6.24)$$

wtedy

$$\rho \left(\frac{\partial n^2}{\partial \rho} \right)_T = (n^2 - 1) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \quad (6.25)$$

i jak widzimy w tym przybliżeniu zmiana objętości (6.16) znika [82], ponieważ zachodzi związek

$$\left(\frac{\partial n^2}{\partial p} \right) \simeq \beta_T \rho \left(\frac{\partial n^2}{\partial \rho} \right)_T, \quad (6.26)$$

natomiast zmiana ciśnienia (6.23) nie znika.

Zmiany objętości ΔV oraz ciśnienia Δp wywołują odpowiednie zmiany współczynnika załamania, które zapisujemy następująco:

$$\Delta n_V = \left(\frac{\partial n}{\partial V} \right)_{T, E} \Delta V, \quad \Delta n_p = \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T, E} \Delta p, \quad (6.27)$$

albo uwzględniając przybliżone związki (6.16) i (6.22):

$$\Delta n_V = \frac{1}{8\pi\beta_T} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T \left\{ \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 \left(\frac{\partial n^2}{\partial p} \right)_T - 3\beta_T \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \right\} I, \quad (6.28)$$

$$\Delta n_p = \frac{n}{4\pi\beta_T} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)^2 \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 I, \quad (6.29)$$

gdzie $I = \langle E^2 \rangle_t$ oznacza natężenie światła padającego w nieobecności ośrodka, które związane jest z natężeniem I_M w ośrodku następująco:

$$I_M = \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 I. \quad (6.30)$$

Korzystając z (6.26) i (6.30) oraz z przybliżenia (6.25) możemy zmianę (6.29) sprowadzić do postaci stosowanej przez Shena [25]:

$$\Delta n_p = \frac{n\beta_T \rho^2}{4\pi} \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T^2 I_M = \frac{\beta_T}{16\pi n} (n^2-1)^2 \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 I_M. \quad (6.31)$$

Jeśli weźmiemy pod uwagę współczynnik Rayleigha izotropowego rozpraszania światła w postaci termodynamicznej [84]

$$R_{is} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} kT\beta_T \rho^2 \left(\frac{\partial n^2}{\partial \rho} \right)_T^2, \quad (6.32)$$

to możemy zmiany (6.31) wyrazić wzorem

$$\Delta n_p = \frac{\lambda^4 R_{is}}{8\pi^3 n k T} I_M \quad (6.33)$$

nadającym się do bezpośredniego sprawdzenia z doświadczeniem.

C. EFEKT ELEKTROKALORYCZNY

Jeśli ciało dielektryczne jest izolowane pod względem cieplnym, wówczas włączenie pola elektrycznego powoduje w nim przyrost temperatury ΔT [48]. Jest to adiabatyczny efekt elektrokaloryczny, który wobec (6.10) i (6.17) określa zmianę temperatury ośrodka

$$\Delta T = -\frac{T}{2C_p} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (VA_{\sigma\sigma}) \right\}_{p,E} E_p^{(e)} E_T^{(e)}, \quad (6.34)$$

gdzie C_p oznacza ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu.

W przypadku izotropowej kulistej próbki mamy związek (6.21), wobec którego możemy napisać (6.34) dla optycznych częstości pola elektrycznego:

$$\Delta T = -\frac{TV}{8\pi C_p} \left\{ \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 \left(\frac{\partial n^2}{\partial T} \right)_p + 3 \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \alpha_p \right\} I, \quad (6.35)$$

gdzie $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ jest współczynnikiem rozszerzalności objętościowej przy stałym ciśnieniu.

Zmiany temperatury ΔT powodują zmiany współczynnika załamania, które możemy wyrazić następująco:

$$\Delta n_T = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,E} \Delta T, \quad (6.36)$$

albo wobec (6.35) w postaci

$$\Delta n_T = -\frac{TV}{8\pi C_p} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p \left\{ \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_p + 3 \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \alpha_p \right\} I. \quad (6.37)$$

Efekt cieplny (6.36) jest jednym z czynników niszczących samoogniskowanie światła [86].

W analogiczny sposób możemy obliczyć zmiany przenikalności elektrycznej i magnetycznej wywołane elektrostrycją i efektem elektrokalorycznym [87].

VII. ZWIĄZEK NIELINIOWEGO WSPÓLCZYNNIKA ZAŁAMANIA Z MOLEKULARNYM ROZPRASZANIEM ŚWIATŁA W CIECZACH

Wykażemy teraz ściśle powiązanie między rozpraszaniem światła w cieczach a nieliniowym współczynnikiem załamania światła wywołanym reorientacją molekuł w polu elektrycznym lasera [88]. Już poprzednio analogiczny związek został wykazany między rozpraszaniem światła a zjawiskiem Kerra w cieczach [64, 89, 90].

Przyjmijmy teraz, że liniowe rozmiary kulistej próbki o objętości V są małe w porównaniu z długością λ fali świetlnej, co pozwala ograniczyć nasze rozważania do rozpraszania typu dipolowego, którego natężenie określone jest tensorem [59]

$$I_{\sigma\tau}^S = \frac{1}{c^4 V} \langle \Delta \ddot{M}_\sigma \Delta \ddot{M}_\tau \rangle, \quad (7.1)$$

gdzie c jest prędkością światła, zaś symbol Δ oznacza fluktuację

$$\Delta M_\sigma = M_\sigma - \langle M_\sigma \rangle.$$

Zakładając, że natężenie pola elektrycznego E fali świetlnej jest małe, mamy

$$M_\sigma = A_{\sigma\tau} E_\tau + \dots, \quad (7.2)$$

wobec czego definicja (7.1) daje dla liniowego rozpraszania światła następujące równanie ogólne

$$I_{\sigma\tau}^S = S_{is} I_{\sigma\tau} + S_{anis} (3I \delta_{\sigma\tau} + I_{\sigma\tau}), \quad (7.3)$$

w którym

$$S_{is} = \frac{1}{9V} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \{ \langle A_{\alpha\alpha}^o A_{\beta\beta}^o \rangle - \langle A_{\alpha\alpha}^o \rangle \langle A_{\beta\beta}^o \rangle \} \quad (7.4)$$

jest stałą rozpraszania światła na izotropowych fluktuacjach, zaś

$$S_{anis} = \frac{1}{90V} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \langle 3A_{\alpha\beta}^o A_{\alpha\beta}^o - A_{\alpha\alpha}^o A_{\beta\beta}^o \rangle \quad (7.5)$$

jest stałą anizotropowego rozpraszania światła.

Jeśli teraz wrócimy do równania (3.27), to łatwo zauważymy, że nieliniowe zmiany tensora $n_{\sigma\tau}$ wywołane reorientacją molekularną można wyrazić przez stałe (7.4) i (7.5). Mamy bowiem związki:

$$A_{oo}^R = 2\pi\beta \left(\frac{c}{\omega}\right)^4 S_{is}, \quad (7.6)$$

$$B_{oo}^R = 4\pi\beta \left(\frac{c}{\omega}\right)^4 S_{anis}, \quad (7.7)$$

ślusnie dla dowolnego zagęszczonego ośrodka, przy czym

$$A_{oo}^R = \frac{2\pi\beta}{9V} \{ \langle A_{\alpha\alpha}^o A_{\beta\beta}^o \rangle - \langle A_{\alpha\alpha}^o \rangle \langle A_{\beta\beta}^o \rangle \}, \quad (7.8)$$

$$B_{oo}^R = \frac{2\pi\beta}{45V} \langle 3A_{\alpha\beta}^o A_{\alpha\beta}^o - A_{\alpha\alpha}^o A_{\beta\beta}^o \rangle. \quad (7.9)$$

Na podstawie ogólnego równania (7.3) możemy obliczyć rozmaite wielkości mierzalne, a więc np. współczynnik Rayleigh'a R , stopień depolaryzacji światła rozproszonego D , itp. Jeśli w szczególności ograniczymy się do przypadku, gdy w doświadczeniu posługujemy się niespolaryzowanym światłem rozchodzącym się w kierunku Y , przy czym obserwacji dokonujemy wzdłuż osi X , wtedy składowe tensora rozpraszania (7.3) z drganiami wzdłuż osi Y i Z są:

$$I_{YY}^S = 3S_{anis}(I_{XX} + I_{ZZ}), \quad (7.10)$$

$$I_{ZZ}^S = S_{is}I_{ZZ} + S_{anis}(3I_{XX} + 4I_{ZZ}). \quad (7.11)$$

Definiując współczynnik Rayleigh'a R następująco:

$$R = \frac{I_{YY}^S + I_{ZZ}^S}{I_{XX}^M + I_{ZZ}^M}, \quad (7.12)$$

oraz biorąc pod uwagę związek (6.11) i to, że dla światła niespolaryzowanego $\bar{I}_{XX} = \bar{I}_{ZZ} = \frac{1}{2}I$, otrzymujemy

$$R = R_{iz} + R_{anis}, \quad (7.13)$$

gdzie część izotropowa i anizotropowa są

$$R_{iz} = \frac{1}{2} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 S_{iz}, \quad (7.14)$$

$$R_{anis} = \frac{13}{2} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 S_{anis}. \quad (7.15)$$

Podobnie definiując stopień depolaryzacji D jako stosunek składowych (7.10) i (7.11), otrzymujemy:

$$D = \frac{6S_{anis}}{S_{iz} + 7S_{anis}}. \quad (7.16)$$

Obliczając z ogólnego równania (3.14) różnicę $\Delta n_{ZZ} - \Delta n_{XX}$ otrzymujemy na zmianę współczynnika załamania wynikającego z dwójłomności optycznej [28]:

$$\Delta n_B = \frac{3}{2n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 B_{oo} (I_{ZZ}^M - I_{XX}^M). \quad (7.17)$$

Jak widzieliśmy z dyskusji w § IV molekularno-statystyczna postać stałej B_{oo} w przypadku ciał gęstych jest dość złożona i nie nadaje się do bezpośrednich oszacowań liczbowych. Jeśli jednak ograniczymy się do efektu wynikającego tylko z optycznej orientacji molekularnej, który w większości substancji jest efektem dominującym nad nieznacznym efektem nieliniowej deformacji optycznej, wtedy możemy posłużyć się związkiem (7.7). Wyrażając z kolei stałą anizotropowego rozpraszania S_{aniz} przez odpowiednie wielkości mierzone w doświadczeniu, znajdujemy Δn_B w postaci dogodnej do bezpośrednich obliczeń numerycznych. W ten sposób znajdujemy z (7.17) wobec (7.9), (7.13) i (7.16) wzory [26]:

$$\Delta n_B = \frac{3\lambda^4 R_{aniz}}{52\pi^3 n k T} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (I_{ZZ}^M - I_{XX}^M), \quad (7.18)$$

$$\Delta n_B = \frac{\lambda^4 R D}{8\pi^3 k T (1 + D)} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (I_{ZZ}^M - I_{XX}^M), \quad (7.19)$$

które zawierają po prawej stronie tylko wielkości mierzalne bezpośrednio w badaniach rozpraszania światła. Wzory te są słuszne dla dowolnego ciała izotropowego niezależnie od jego zagęszczenia, rodzaju symetrii drobin i ich wzajemnych korelacji statystycznych.

Na podstawie (7.13) - (7.16) znajdujemy związek

$$R = R_{iz} + R_{aniz} = \frac{6 + 6D}{13D} R_{aniz} = \frac{6 + 6D}{6 - 7D} R_{iz} \quad (7.20)$$

między wszystkimi wielkościami mierzonymi w doświadczeniu.

Stałą dwójłomności optycznej B_{oo} możemy również wyrazić w przybliżeniu przez czysto anizotropową część stałej Kerra K_{aniz} . Postępowanie takie jest jednakże wygodne i wystarczająco dokładne tylko w przypadku substancji niedipolowych. W przypadku substancji dipolowych K_{aniz} należy określić jako różnicę między całkowitą stałą Kerra K a jej częścią anizotropowo-dipolową K_{dip} , to jest $K_{aniz} = K - K_{dip}$. Trudność polega tutaj jednakże na tym, że w przypadku cieczy określenie z osobna wartości K_{aniz} i K_{dip} jest możliwe tylko z pewnym przybliżeniem. Ostatnio Shen [25] zaproponował taki przybliżony sposób obliczenia stałej dwójłomności optycznej na podstawie danych doświadczalnych stałej Kerra, zarówno dla cieczy niedipolowych, jak i dipolowych.

Warto tutaj jeszcze podkreślić, że technika laserowa daje możliwości szybkiego i dokładnego wyznaczania anizotropii optycznej drobin izolowanych [91], jak i zanurzonych w cieczach [92].

Łatwo zauważyć, że związek (7.6) prowadzi do wyrażenia (6.33) otrzymanego na drodze termodynamicznej.

VIII. NASYCENIE OPTYCZNE

W ostatnim czasie wielu autorów [93, 94, 29] zwróciło uwagę na znaczną rolę nasycenia optycznego w procesie rozwoju samoogniskowania się światła, chociaż wcześniejsze pomiary [13 - 16] ujawniły tylko kwadratową zależność współczynnika załamania od amplitudy pola elektrycznego.

Wektor polaryzacji dipolowej \mathbf{P} związany jest z tensorem przenikalności elektrycznej $\epsilon_{\sigma\tau}$ równaniem

$$(\epsilon_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau}) E_{\tau}^M = 4\pi P_{\sigma}, \quad (8.1)$$

gdzie w przypadku ośrodka niezbyt zagęszczonego w nieobecności korelacji molekularnych krótkiego zasięgu możemy napisać:

$$P_{\sigma} = \rho \int m_{\sigma} f(\Omega, \mathbf{E}) d\Omega = \rho \langle m_{\sigma} \rangle_{\mathbf{E}}. \quad (8.2)$$

Jeśli molekula jest anizotropowa i liniowo polaryzowalna, mamy dla składowej momentu dipolowego

$$m_{\sigma} = \alpha_{\sigma\tau} F_{\tau}, \quad (8.3)$$

gdzie

$$F_{\sigma} = E_{\sigma}^M + \frac{4\pi}{3} P_{\sigma} \quad (8.4)$$

jest polem lokalnym typu Lorentza, które wobec (8.1) możemy zapisać następująco:

$$F_{\sigma} = \frac{1}{3}(\epsilon_{\sigma\tau} + 2\delta_{\sigma\tau}) E_{\tau}^M. \quad (8.5)$$

Powyższe równania dają:

$$\epsilon_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = \frac{4\pi}{3} \rho \langle \alpha_{\sigma\nu} \rangle_{\mathbf{E}} (\epsilon_{\nu\tau} + 2\delta_{\nu\tau}). \quad (8.6)$$

Ponieważ interesuje nas teraz przypadek silnego pola elektrycznego, przeto funkcje rozkładu statystycznego molekuł należy stosować w postaci

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = \frac{\exp\{-\beta \langle u(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_i\}}{\int \exp\{-\beta \langle u(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_i\} d\Omega}, \quad (8.7)$$

gdzie energia potencjalna anizotropowej molekuly jest

$$\langle u(\Omega, \mathbf{E}) \rangle_i = -\frac{1}{2} \alpha_{\sigma\tau} \langle F_{\sigma} F_{\tau} \rangle_i. \quad (8.8)$$

Założymy dla prostoty, że drobina ma symetrię osiową względem osi 3 określonej wektorem jednostkowym \mathbf{k} , wtedy

$$\alpha_{\sigma\tau} = \alpha \delta_{\sigma\tau} + (\alpha_3 - \alpha_1) (k_{\sigma} k_{\tau} - \frac{1}{3} \delta_{\sigma\tau}) \quad (8.9)$$

i możemy funkcję rozkładu (8.7) sprowadzić do postaci

$$f(\Omega, \mathbf{E}) = \frac{\exp\{\frac{1}{2}\beta(\alpha_3 - \alpha_1) k_{\sigma} k_{\tau} \langle F_{\sigma} F_{\tau} \rangle_i\}}{\int \exp\{\frac{1}{2}\beta(\alpha_3 - \alpha_1) k_{\sigma} k_{\tau} \langle F_{\sigma} F_{\tau} \rangle_i\} d\Omega}. \quad (8.10)$$

Jeśli pole elektryczne działa wzdłuż osi Z układu laboratoryjnego, wówczas otrzymujemy na podstawie (3.6) dla współczynników załamania światła wzdłuż osi Z i X :

$$\frac{n_Z^2 - 1}{n_Z^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{8\pi}{3} \rho(\alpha_3 - \alpha_1) \Phi(y), \quad (8.11)$$

$$\frac{n_X^2 - 1}{n_X^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = -\frac{4\pi}{3} \rho(\alpha_3 - \alpha_1) \Phi(y), \quad (8.12)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \Phi(y) &= \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle_E = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi (3 \cos^2 \vartheta - 1) f(\Omega, y) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta \end{aligned} \quad (8.13)$$

jest funkcją wprowadzoną przez O'Konskiego i współpracowników [95]. Przez ϑ oznaczyliśmy tutaj kąt między osią symetrii molekuly a kierunkiem działającego pola elektrycznego E , zaś funkcja rozkładu (8.10) ma teraz postać

$$f(\vartheta, y) = \frac{\exp(y \cos^2 \vartheta)}{\int_0^\pi \exp(y \cos^2 \vartheta) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta}, \quad (8.14)$$

gdzie

$$y = \frac{1}{2} \beta (\alpha_3 - \alpha_1) \langle F_Z^2 \rangle_t \quad (8.15)$$

oznacza parametr orientacji molekuly w polu optycznym.

W przypadku niezbyt silnego pola możemy funkcję (8.14) rozwinąć na szereg według potęg y i otrzymamy z (8.13) po wykonaniu średniowania izotropowego [96]

$$\Phi(y) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} c_n y^n, \quad (8.16)$$

gdzie $c_0 = 0$, zaś dla $n \geq 1$ mamy

$$c_n = \frac{n}{n!(2n+1)(2n+3)} - \sum_{k=1}^n \frac{c_{n-k}}{k!(2k+1)}. \quad (8.17)$$

W wystarczającym przybliżeniu otrzymujemy stąd:

$$\Phi(y) = \frac{2}{15}y + \frac{4}{315}y^2 - \frac{8}{4725}y^3 - \frac{16}{31185}y^4 + \dots \quad (8.18)$$

W przypadku bardzo silnego pola elektrycznego, kiedy występuje nasycenie optyczne, to znaczy zupełne uporządkowanie osi molekularnych wzdłuż kierunku pola, nie możemy rozwijać funkcji rozkładu (8.14) na szereg potęgowy i wtedy otrzymujemy z (8.13) następujący wynik [94, 95]:

$$\Phi(\pm y) = \pm \frac{3}{4} \left\{ \frac{1}{\sqrt{y} I(\pm y)} - \frac{1}{y} \right\} - \frac{1}{2}, \quad (8.19)$$

gdzie mamy całki typu

$$I(\pm y) = \frac{1}{2} e^{\mp y} \int_{-\sqrt{y}^-}^{\sqrt{y}^+} e^{\pm t^2} dt, \quad (8.20)$$

przy czym znaki górne odnoszą się do anizotropii optycznej dodatniej (to jest kiedy $\alpha_3 - \alpha_1 > 0$, jak to ma miejsce w przypadku molekuly CS_2) zaś znaki dolne — do przypadku anizotropii ujemnej (kiedy $\alpha_3 - \alpha_1 < 0$, jak to ma miejsce dla molekuly C_6H_6).

Funkcja (8.19) określająca pełną orientację molekula, czyli nasycenie optyczne, została stabelaryzowana zarówno dla przypadku anizotropii dodatniej [94, 95], jak i ujemnej [97]. Dla $y=0$ mamy oczywiście $\Phi(y)=0$, zaś w granicy przy $y \rightarrow \infty$ funkcja orientacji (8.19) dąży do wartości 1 w przypadku anizotropii dodatniej oraz $-\frac{1}{2}$ dla anizotropii ujemnej.

IX. Dyskusja i wnioski

Z przedstawionej półmakroskopowej teorii oraz jej statystyczno-molekularnej dyskusji wynika przede wszystkim, że zjawiska dwójłomności optycznej oraz indukowanej optycznie anizotropii elektrycznej i magnetycznej zależą w ogólnym przypadku od wielu czynników natury mikroskopowej i strukturalnej, ciał izotropowych. Rola poszczególnych czynników jest na ogół różna i uwarunkowana w zasadzie rodzajem i budową atomów lub drobin oraz ich wzajemnym oddziaływaniem w ośrodkach zagęszczonych.

Badania dwójłomności optycznej w gazach złożonych z molekula anizotropowych dostarczają bezpośrednich danych o liniowej polaryzowalności optycznej molekuly oraz jej anizotropii optycznej. W przypadku gazów atomowych lub gazów złożonych z molekula kulistych dwójłomność optyczna daje możliwości bezpośredniego wyznaczenia nieliniowej polaryzowalności (trzeciego rzędu) optycznej, która określa zachowanie się atomów lub drobin w bardzo silnych polach optycznych. Wyznaczone w ten sposób hiperpolaryzowalności γ można będzie porównać z danymi uzyskanymi z innych eksperymentów, jak zjawiska Kerra [36, 98], nieliniowego rozproszenia światła w gazach [30, 99], generowania harmonicznych w gazach [100, 101], oraz przeprowadzonymi bezpośrednio obliczeniami teoretycznymi [27, 102, 103]. Ostatnio Brewer [104] zwrócił uwagę na rolę nieliniowej deformacji elektronowej molekula w zjawisku samokanalizacji światła wywołanego laserami o impulsach świetlnych trwających 10^{-12} sek. W tak krótkich odstępach czasu nie występuje już na ogół efekt reorientacji molekula.

Podobnie pozostałe dwa efekty mogłyby ponadto dostarczyć danych o elektrycznych, magnetycznych oraz elektro- i magneto optycznych własnościach izolowanych atomów lub drobin [98, 105].

W ośrodkach takich, jak gazy sprężone lub ciecze, wpływ na omawiane zjawiska mają w większym lub mniejszym stopniu rozmaite oddziaływania molekularne, które prowadzą w końcu przy statystyczno-molekularnym ujęciu do pojawienia się parametrów korelacji radialnych R_n . Parametry te określone przez (4.15) mogą być obliczone efektywnie do końca w przypadku gazów rzeczywistych, np. przy założeniu modelu Lennarda-Jonesa na siły centralnego oddziaływania [106]. W przypadku cieczy obliczenia takie następują pewne trudności, ponieważ nie dysponujemy analityczną postacią funkcji radialnych korelacji $g(r)$. Jednakże okolicznością łagodzącą tę trudność jest fakt, że niektóre parametry R_n występują również w innych zjawiskach mierzalnych aktualnie w doświadczeniu. Przykładem jednego z nich może służyć elektryczna polaryzacja deformacyjna [63, 66] lub refrakcja optyczna [67, 107]:

$$R_o = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \rho \alpha \{1 + 2\alpha^2(1 + 2\kappa^2) \rho R_6 + \alpha^2 \rho^2 R_6^{(3)} + \dots\}, \quad (9.1)$$

gdzie R_6 jest określone przez (4.15) dla $n=6$, zaś $R_6^{(3)}$ przez (4.36). Identyczne parametry korelacji występują również w zjawiskach Kerra i Cottona-Moutona [52] oraz w zjawisku liniowego rozpraszania światła [59, 64]. Na przykład wzór na stopień depolaryzacji światła rozproszonego ma postać [52]:

$$D = \frac{12\alpha^2 R_6}{5kT\beta_T + 14\alpha^2 R_6}. \quad (9.2)$$

Inne potęgi parametru R_n mogą być wyznaczone ze wzoru na orientacyjną część polaryzacji dielektrycznej substancji multipolowych [108]

$$P_{OR} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{8\pi}{9} \beta \rho^2 \alpha^2 \{ \Theta_{\alpha\beta} \Theta_{\alpha\beta} R_8 + \frac{4}{5} \Omega_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma} R_{10} + \dots \}. \quad (9.3)$$

Rozważając więc z osobna molekuly kuliste, dipolowe, kwadrupolowe, oktopolowe itp. możemy na podstawie rozmaitych mierzalnych zjawisk określić wartości R_n i w ten sposób oszacować poszczególne przyczynki wynikające z odpowiednio przyjętych modeli molekularnych. Na tej podstawie otrzymamy informacje o wartościach multipoli molekularnych, które można porównać następnie z danymi uzyskanymi innymi metodami [68, 109, 110].

Przyjmując dla gazów niezbyt zgęszczonych funkcje korelacji radialnych w przybliżeniu Lennarda-Jonesa [59, 61]

$$g(r_{pq}) = \exp \left\{ -y_{st}^2 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{pq}} \right)^s - \left(\frac{\sigma}{r_{pq}} \right)^t \right] \right\}, \quad (9.4)$$

możemy parametry korelacji radialnych (4.15) wyrazić w postaci nadającej się do bezpośrednich obliczeń numerycznych [106]

$$R_n = \frac{4\pi\sigma^{3-n}}{s(y_{st})^4} H_n(y_{st}), \quad y_{st}^2 = \frac{\varepsilon}{kT} \left(\frac{s}{s-t} \right) \left(\frac{s}{t} \right)^{s-t}, \quad (9.5)$$

gdzie wprowadziliśmy funkcję

$$H_n(y_{st}) = (y_{st})^{2(2s+3-n)/s} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} (y_{st})^{\frac{2m(s-t)}{s}} \Gamma\left(\frac{tm+n-3}{3}\right), \quad (9.6)$$

stabelaryzowane dla $s=12$ i $t=6$ [62].

W przypadku cieczy możemy się również posłużyć przybliżonym modelem kul sztywnych o średnicach d , dla którego mamy [63]

$$g(r_{pq}) = \begin{cases} 0 & \text{dla } r_{pq} < d, \\ 1 & \text{dla } r_{pq} \geq d, \end{cases}$$

wobec czego otrzymujemy po podstawieniu do (4.15) dla $n \geq 4$ [111]:

$$R_n = \frac{4\pi}{n-3} \left(\frac{\pi}{6v} \right)^{(n-3)/3}, \quad (9.7)$$

gdzie $v = \pi d^3/6$ jest objętością molekuly. Dla niektórych cieczy przybliżenie (8.7) prowadzi do zadowalającej zgodności z doświadczeniem [111, 112].

W środowiskach gęstych szczególną rolę odgrywają obok korelacji kątowych elektryczne pola molekularne, których istnienie prowadzi do pojawienia się efektywnych polaryzowalności molekuł zanurzonych w ośrodku [59, 113]. Bardzo istotny jest przypadek, gdy pola elektrycznych multipoli molekularnych powodują nieliniowe polaryzowalności zarówno drugiego, jak i trzeciego rzędu. Ta okoliczność, że w dwójłomności optycznej środowisk gęstych ujawnia się polaryzowalność drugiego rzędu $\beta_{\alpha\beta\gamma}$, ma duże znaczenie dla badań nieliniowego rozpraszania światła [39, 99, 112], które w sposób bezpośredni dostarczają danych o $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ dla drobin bez środka inwersji. Własności tensora $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ są przedyskutowane dla symetrii wszystkich grup punktowych oraz obliczone teoretycznie dla prostych molekuł [27, 115]. Widzieliśmy również na wielu przykładach, że aczkolwiek trwałe multipole elektryczne nie doznają bezpośredniej orientacji w elektrycznym polu o częstości optycznej, to jednak wpływają na dwójłomność optyczną i inne zjawiska optyczne w sposób pośredni, dzięki istnieniu w ciałach zgęszczonych rozmaitych korelacji molekularnych. Szczególnie ważne byłyby temperaturowe badania omawianych zjawisk, które pozwoliłyby na separację temperaturowo zależnego efektu orientacji molekularnej od temperaturowo niezależnego efektu nieliniowej deformacji drobinowej. W ten sposób otrzymalibyśmy odpowiedź, w jakich warunkach oba te efekty mogą być równorzędne co do ich wartości liczbowej lub kiedy jeden z nich ma przeważające znaczenie. Niewątpliwie w każdym konkretnym przypadku będzie to zależało w dużej mierze od struktury molekularnej, a więc od tego, czy dany atom lub molekula podatna jest bardziej na nieliniową deformację w silnym polu optycznym czy też łatwiej orientuje się w tym polu. Oczywiście niemniej ważną rolę odgrywa struktura ośrodka jako całości i jego stan skupienia, jak to widzieliśmy na przykładzie substancji złożonych z molekuł izotropowych, w których sprzężone zespoły doznają orientacji w polu optycznym, powodując dwójłomność ośrodka zależną silnie od temperatury.

Przedstawiona teoria daje się łatwo rozszerzyć na przypadek układów wieloskładnikowych, dla których wszystkie stałe B_{oo} , B_{mo} i B_{eo} możemy przedstawić w postaci następującego rozwinięcia

$$B = \rho \sum_i x_i B_i^{(1)} + \rho^2 \sum_{ij} x_i x_j B_{ij}^{(2)} + \rho^3 \sum_{ijk} x_i x_j x_k B_{ijk}^{(3)} + \dots, \quad (9.8)$$

w którym x_i oznacza ułamek molowy i -tego składnika.

W układzie idealnym, w którym nie występują żadne korelacje molekularne stałe $B_{ij}^{(2)}$, $B^{(3)}$... znikają i rozwinięcie (8.4) redukuje się do postaci

$$B = \rho \sum_i x_i B_i^{(1)}, \quad (9.9)$$

wyrażającej prawo addytywności stałej dwójłomności optycznej.

W skondensowanych układach wieloskładnikowych (mieszaniny gazów rzeczywistych, roztwory cieczy), w których istnieją określone korelacje molekularne stałe $B_{ij}^{(2)}$, $B_{ijk}^{(3)}$, ... ,

są różne od zera i stanowią miarę odstępstwa od addytywności. Ponieważ stałe $B_i^{(1)}$ zależą tylko od izolowanych własności atomów lub molekuł, zaś stałe $B_{ij}^{(2)}$, $B_{ijk}^{(3)}$ zależą ponadto od funkcji korelacji dwu-, trój- i więcej molekularnych $g_{ij}^{(2)}$, $g_{ijk}^{(3)}$, ... przeto badania odstępstw stałych B od zasady addytywności mogą dostarczyć informacji o strukturze molekularnej układu i oddziaływaniach między molekułami różnych składników.

Zreferowana na początku w ujęciu elementarnym relaksacyjna teoria orientacji drobin anizotropowych lub dipolowych w oscylującym silnym polu elektrycznym wymaga oczywiście rozszerzenia z jednej strony na przypadek statystycznych korelacji międzydrobinowych, z drugiej zaś strony na przypadek dyspersji elektronowej [24], podobnie jak to się czyni w innych zjawiskach nieliniowych elektrooptycznych [116], magneto-optycznych [117], generacji harmonicznych [1, 21, 22, 118], wielofotonowego rozpraszania światła [119, 120] i innych procesach rozproszeniowych [9, 43, 121]. Rozszerzenie to powinno być na tyle ogólne, aby obejmowało równocześnie procesy dyspersji i absorpcji nieliniowej w całym zakresie częstości [118]. Pełna teoria wymagałaby nie tylko kwantowo-mechanicznego potraktowania układów molekularnych [21], ale również pełniejszego uwzględnienia statystycznych fluktuacji i kwantowo-statystycznych własności procesów nieliniowych [122], w tym również kwantowych i koherencyjnych własności pól elektromagnetycznych [123].

Rola reorientacji molekularnej przejawia się również w wielu innych procesach optycznych, występujących przy propagacji silnych wiązek laserowych w cieczach lub roztworach koloidalnych [124]. Niedawne badania Lalanne [125] nad rozpraszaniem światła przez wiązkę laserową w cieczach nie ujawniły nieliniowych zmian wywołanych reorientacją molekularną [126], ponieważ przy dostatecznie dużym natężeniu światła lasera wcześniej wystąpiły pewne anomalie niszczące ciecz rozpraszającą. W ostatnim czasie wykonano pomiary absolutnych zmian współczynnika załamania światła [127], z których jedne [128] wskazują na decydującą rolę reorientacji molekularnej, drugie [129] zaś przemawiają za mechanizmem nieliniowej polaryzacji elektronowej. Badania Rivoire [130] pokazały, że przebieg temperatury nieliniowych zjawisk optycznych może być objaśniony tylko wtedy, gdy uwzględnimy korelacje molekularne typu kąowego [113, 131]. Nieliniowe zmiany przenikalności elektrycznej i magnetycznej, których nie udało się dotychczas wykryć w substancjach atomowych i molekularnych, będzie można łatwo zaobserwować w roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych. Jednakże w takich substancjach nieliniowe procesy optyczne w większym stopniu zależą od wielkości i kształtu makromolekuł lub cząstek aniżeli od ich wzajemnych korelacji [132].

Rozważania nieniejszej pracy pokazały, że różne nieliniowe procesy optyczne towarzyszące rozchodzeniu się silnego światła laserowego w cieczach [9, 29, 133] zależą w dużym stopniu od własności i struktury molekuł oraz rodzaju ich wzajemnych oddziaływań. Oczywiście, te wstępne badania nie upoważniają jeszcze teraz do wyciągania daleko idących wniosków, chociaż jest pewne, iż stanowią one podstawę rozwijającej się nieliniowej optyki molekularnej i mogą rzucić nowe światło na cały szereg problemów o podstawowym znaczeniu.

LITERATURA

1. Franken P. A., Ward J. F., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 23 (1963).
2. *Proceedings of the Third International Conference on Quantum Electronics* (edited by P. Grivet and N. Bloembergen, Dunod, Paris 1964); *Physics of Quantum Electronics* (edited by P. L. Kelley, B. Lax, P. E. Tannenwald, Mc Graw Hill Book Co., New York 1966).
3. Akhmanow S. A., Khokhlov R. V., *Problemy Nyelineynoy Optiki*, Moskva 1964. Fayn W.M., Khanin Ya. I., *Kvantovaya Radiofizika*, Moskva 1965.
4. Bloembergen N., *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York 1965.
5. Butcher P. N., *Nonlinear Optical Phenomena*, Ohio State University 1965.
6. Gardner J. W., *Nuclear Energy*, **5**, 241, 254 (1965). (Jest tłumaczenie polskie pt. *Silne strumienie fotonów*, Warszawa 1966); Canit J. C., *J. Physique*, **26**, 433 (1965).
7. Pershan P. S., *Nonlinear Optics*, Progress in Optics, vol. 5, p. 85 (New York: Interscience, Amsterdam: North-Holland, 1966).
8. Minck R. W., Terhune R. W., Wang C. C., *Applied Optics*, **5**, 1595 (1966).
9. Bloembergen N., *Amer. J. of Physics*, **35**, 989 (1967).
10. Buckingham A. D., *Proc. Phys. Soc.*, B **69**, 344 (1956).
11. Voigt W., *Ann. Physik*, **4**, 197 (1901).
12. Langevin P., *Le Radium*, **7**, 249 (1910).
13. Mayer G., Gires F., *C. R. Acad. Sc. Paris*, **258**, 2039 (1964).
14. Paillette M., *C. R. Acad. Sc. Paris*, **262**, 264 (1966).
15. Maker P. D., Terhune R. W., Savage C. M., *Phys. Rev. Letters*, **12**, 507 (1964).
16. Wang C. C., *Phys. Rev.*, **152**, 149 (1966); Wang C. C., Racete G. W., *J. Quant. Electron.*, **QE-2**, 53 (1966); McWane P. D., Sealer D. A., *Appl. Phys. Letters*, **8**, 278 (1966).
17. Piekara A., Kielich S., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1297 (1958).
18. Bloembergen N., Lallemand P., *Phys. Rev. Letters*, **16**, 81 (1966).
19. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **19**, 573 (1960); **30**, 683 (1966); **31**, 689 (1967).
20. Hellwarth R. W., *Phys. Rev.*, **152**, 156 (1966); **163**, 205 (1967).
21. Armstrong J. A., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S., *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962).
22. Kielich S., *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Math. Astron. Phys.*, **11**, 201 (1963); *Acta Phys. Polonica*, **27**, 913 (1965); **29**, 875 (1966).
23. Maker P. D., Terhune R. W., *Phys. Rev.*, **137**, A 801 (1965).
24. Takatsuji M., *Phys. Rev.*, **155**, 980 (1967).
25. Shen Y. R., *Physics Letters*, **20**, 378 (1966).
26. Kielich S., *Physics Letters*, **24A**, 383 (1967).
27. Buckingham A. D., Orr B. J., *Quart. Reviews (London)*, **21**, 195 (1965).
28. Kielich S., *Proc. Phys. Soc.*, **90**, 847 (1967).
29. Akhmanov S. A., Sukhorukov A. P., Khokhlov R. V., *Uspekhi Fiz. Nauk*, **93**, 19 (1967).
30. Kielich S., *J. Physique*, **28**, 519 (1967).
31. Kielich S., Piekara A., *Acta Phys. Polonica*, **18**, 439 (1959).
32. Born M., *Optik*, J. Springer, Berlin 1933; Volkenshteyn M. W., *Molekularnaya Optika*, Moskva 1951.
33. Kielich S., *Physica*, **34**, 365 (1967).
34. Beams J. W., *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 133 (1932); Schütze, W. *Handbuch der Experimental Physik*, Magnetooptik, 16/I, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936.
35. Kasprowicz B., Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **31**, 787 (1967).
36. Buckingham A. D., Pople J. A., *Proc. Phys. Soc.*, **A68**, 905 (1955).
37. Debye P., *Polare Molekeln*, S. Hirzel, Leipzig 1929.
38. Smyth C. P., *Ann. Rev. Phys.*, **17**, 433 (1966).
39. Perrin F., *J. Physique Radium*, **5**, 497 (1934); **7**, 1 (1936).
40. Kauzman W., *Revs. Moder. Phys.*, **14**, 12 (1942).
41. Peterlin A., Stuart H., *Doppelbrechung Insbesondere Künstliche Doppelbrechung*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934.

42. Frenkel J., *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, London 1946.
43. Fabieliński I. L., *Molekularnoye Rassiejaniye Svyeta*, Moskva 1965.
44. Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **7**, 911 (1939).
45. Fröhlich H., *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, London 1949.
46. Buckingham A. D., *J. Chem. Physics*, **25**, 428 (1956).
47. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **17**, 239 (1958).
48. Landau L. D., Lifshitz E. M., *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, Inc. New York 1960.
49. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **32**, 405 (1967).
50. Pershan P. S., van der Ziel J. P., Mulmstrom L. D., *Phys. Rev.* **143**, 574 (1966).
51. Pershan P. S., *Phys. Rev.*, **130**, 919 (1963).
52. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **22**, 299 (1962); *PTPN, Fiz. Diel.*, **1**, 65 (1962).
53. Bloembergen N., Pershan P. S., Wilcox L. R., *Phys. Rev.*, **120**, 2014 (1960); Van der Ziel J. P., Bloembergen N., *Phys. Rev.*, **138**, A 1287 (1965).
54. Hou S. L., Bloembergen N., *Phys. Rev.*, **138**, A 1218 (1965).
55. Buckingham A. D., *Proc. Phys. Soc., A* **68**, 910 (1955).
56. Kielich S., *Molecular Physics*, **6**, 49 (1963).
57. Hill T. L., *Statistical Mechanics* Mc Graw-Hill Book Company, New York 1956; Cole G. H. A., *The Statistical Theory of Classical Simple Dense Fluids*, Pergamon Press, Oxford 1967.
58. Buckingham A. D., Stephen M. J., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 884 (1957).
59. Kielich S., *J. Chem. Phys.*, **46**, 4090 (1967).
60. London F., *J. Phys. Chem.*, **10**, 305 (1942).
61. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **22**, 65 (1962); *Fiz. Diel.*, **2**, 54 (1964).
62. Pople J. A., *Proc. Roy. Soc., A* **215**, 67 (1952).
63. Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **4**, 592 (1936); Yvon J., *Actualités Sci. et Ind.*, No 543 (1937).
64. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **19**, 149 (1960); *Fiz. Diel.*, **2**, 3 (1964).
65. Takatsuji M., *Phys. Rev.*, **165**, 171 (1968).
66. De Boer J., Van der Maesen F., Ten Seldam C. A., *Physica*, **19**, 265 (1953).
67. Kielich S., *Physica*, **28**, 1116 (1962).
68. Buckingham A. D., *Quart. Rev. (London)*, **13**, 183 (1959).
69. Lorentz H. A., *The Theory of Electrons*, Leipzig B. G. Teubner 1909.
70. Onsager L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
71. Raman C. V., Krishnan K. S., *Proc. Roy. Soc. London, A* **117**, 1 (1927); *Phil. Mag.*, **5**, 498 (1928); Mueller H., *Phys. Rev.*, **50**, 547 (1936).
72. Narayana Rao D. A. A. S., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 954 (1958); Kuball H. G., Göb R., *Z. Naturforschg.*, **22a**, 737 (1967).
73. Buckingham A. D., Raab R. E., *J. Chem. Soc.*, 2341 (1957).
74. Scholte T. H. G., *Physica*, **15**, 437, 450 (1949); Böttcher C. J. F., *Theory of Electric Polarization*, Amsterdam, North-Holland Publishing Co., 1952.
75. Sicotte Y., *J. Chim. Physique*, **64**, 584 (1967).
76. Yasumi M., Okabayashi H., Komooka H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 673 (1958).
77. Le Fevre G. G., Le Fevre R. J. W., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **5**, 261 (1955).
78. Chiao R. Y., Garmire E., Townes C. H., *Phys. Rev. Letters*, **13**, 479 (1964); **16**, 347 (1966).
79. Askar'yan G. A., *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, **42**, 1567 (1962); Akhmanov S. A., Sukhorukov A. P., Khokholov R. V., *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, **50**, 1537 (1966); **51**, 296 (1966).
80. Talanov V. I., *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, *Pisma Redakt.*, **2**, 218 (1965); Bruckner K. A., *Jorna S.*, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 78 (1966); Grob K., Wagner M., *Phys. Rev. Letters*, **17**, 819 (1966).
81. Abraham M., Becker R., *The Classical Theory of Electricity and Magnetism*, Blackie, London 1932.
82. Scaife B. K. P., *Proc. Phys. Soc., B* **69**, 153 (1956).
83. Kielich S., *Acta Phys. Polon.*, **32**, 405 (1967).
84. Coumou D. J., Mackor E. L., Hijmans J., *Trans., Faraday Soc.*, **60**, 1539, 2244 (1964).

85. Kratochvil J. P., Kerker M., Oppenheimer L. E., J. Chem. Phys., **43**, 914 (1965); Cohen G., Eisenberg H., J. Chem. Phys., **43**, 3881 (1965).
86. Rieckhoff K., Appl. Phys. Letters, **9**, 87 (1966).
87. Kielich S., Physica, **34**, 586 (1967).
88. Kielich S., Acta Physica Polonica **19**, 573 (1960).
89. Gans R., Z. Physik, **17**, 353 (1923); Stuart H. A., Buchheim W., Z. Physik, **111**, 36 (1938).
90. Dezelić Gj., J. Chem. Phys., **45**, 185 (1966).
91. Bridge N. J., Buckingham A. D., J. Chem. Phys., **40**, 2733 (1964); Proc. Roy. Soc., A **295**, 334 (1966); Leite R. C. C., Moore R. S., Porto S. P. S., J. Chem. Phys., **40**, 3741 (1964).
92. Lalanne J. R., Bothorel P., C. R. Acad. Sc. Paris, **263**, 693 (1966); J. Chim. Physique, 1538 (1966).
93. Piekara A., J. Quantum Elec., **2**, 249 (1966).
94. Brewer R. G., Lifshitz J. R., Garmire E., Chiao R. Y., Townes C. H., Phys. Rev., **166**, 326 (1968); Gustafson T. K., Kelley P. L., Chiao R. Y., Brewer R. G., Appl. Physics Letters, **12**, 165 (1968).
95. O'Konski C. T., Yoshioka K., Orttung W. H., J. Phys. Chem., **63**, 1558 (1959).
96. Kielich S., Chem. Physics Letters, **1**, 675 (1968).
97. Shah M. J., J. Phys. Chem., **67**, 2215 (1963); Holcomb D. N., Tinoco I., jr., J. Phys. Chem., **67**, 2691 (1963).
98. Boyle L. L., Buckingham A. D., Disch R. L., Dunmur D. A., J. Chem. Phys., **45**, 1318 (1966); Boyle L. L., J. Quantum Chem., **1**, 595 (1967).
99. Terhune R. W., Maker P. D., Sawage C. M., Phys. Rev. Letters, **14**, 681 (1965); Maker P. D., *Phys. of Quantum Electronics*, New York 1966, s. 60.
100. New G. H. C., Ward J. F., Phys. Rev. Letters, **19**, 556 (1967); Rado W. G., Appl. Phys. Letters, **11**, 123 (1967).
101. Mayer G., C. R. Acad. Sci. Paris, **267B**, 54 (1968).
102. Langhoff P. W., Lyons J. D., Hurst R. P., Phys. Rev., **148**, 18 (1966); Cohen H. D., J. Chem. Phys., **43**, 3558 (1965); **45**, 10 (1966); McLean A. D., Yoshimine M., J. Chem. Phys., **46**, 3682 (1967); **47**, 1927 (1967); Grasso M. N., Chung K. T., Hurst R. P., Phys. Rev., **167**, 1 (1968); Drake G. W., Cohen M., J. Chem. Phys., **48**, 1168 (1968).
103. Dawes E. L., Phys. Rev., **169**, 47 (1968); Brewer R. G., McLean A. D., Phys. Rev. Letters, **21**, 271 (1968).
104. Brewer R. G., Lee C. H., Phys. Rev. Letters, **21**, 267 (1968).
105. Surma M., Acta Phys. Polonica, **25**, 485 (1964); LeFèvre R. J. W., Murthy D. S. N., Australian J. Chem., **19**, 179, 1321 (1966).
106. Kielich S., Physica, **31**, 444 (1965).
107. Mazur P., Postma B. J., Physica, **25**, 251 (1959).
108. Kielich S., Molecular Physics, **9**, 549 (1965).
109. Krishnaji, Prakash V., Rev. Mod. Phys., **38**, 690 (1966); Stogryn D. E., Stogryn A. P., Molecular Physics, **11**, 371 (1966); Schweig A., Molecular Physics, **14**, 533 (1968).
110. Birnbaum G., Rosenberg A., Physics Letters, **27A**, 272 (1968); J. Chem. Phys., **48**, 1296 (1968); Ozier I., Fox K., Physics Letters, **27A**, 274 (1968).
111. Kielich S., Chemical Physics Letters, **2**, 112 (1968).
112. Kielich S., Physics Letters, **27A**, 307 (1968).
113. Kielich S., J. Physique, **29**, 619 (1968).
114. Cyvin S. J., Rauch J. E., Decius J. C., J. Chem. Phys., **43**, 4083 (1965).
115. O'Hare J. M., Hurst R. P., J. Chem. Phys., **46**, 2356 (1967); Schweig A., Chem. Phys. Letters, **1**, 195 (1967).
116. Buckingham A. D., Proc. Roy Soc. (London), A **267**, 271 (1962); Kielich S., Acta Physica Polonica, **27**, 913 (1965); Lin S. H., Lin C. Y., Eyring H., J. Phys. Chem., **70**, 1756 (1966); Boyle L. L., Coulson C. A., Proc. Phys. Soc., **89**, 499 (1966); Molecular Physics, **11**, 165 (1966).
117. Adler E., Phys. Rev., **134**, A 728 (1964); Nedolha A., Phys. Rev., **139**, A 1489 (1965); Hear C. W., Graft R. D., Phys. Rev., **140**, A 1088 (1965); Lin S. H., Bersohn R., J. Chem. Phys., **44**, 3768 (1966).

118. Kielich S., Proc. Phys. Soc., **86**, 709 (1965); Acta Phys. Polonica, **30**, 393 (1966).
119. Bersohn R., Yoh-Han Pao, Frisch H. L., J. Chem. Phys., **45**, 3184 (1966).
120. Kielich S., Physica, **30**, 1717 (1964); Acta Physica Polonica, **26**, 135 (1964); **33**, 89, 141 (1968).
121. Herman R. M., Phys. Rev., **164**, 200 (1967).
122. Ducuing J., Bloembergen N., Phys. Rev., **133**, A 1493 (1964); Shen Y. R., Phys. Rev., **155**, 921 (1967).
123. Mandel L., Wolf E., Rev. Mod. Phys., **37**, 231 (1965); Paul H., Fortschritte der Physik, **14**, 141 (1966).
124. Kaczmarek F., Acta Phys. Polonica, **32**, 1003 (1967).
125. Lalanne J. R., C. R. Acad. Sci. Paris, **265**, 1181 (1967).
126. Kielich S., Physics Letters, **25A**, 153 (1967).
127. Shimizu F., J. Phys. Soc. Japan, **22**, 1070 (1967).
128. Paillette M., C. R. Acad. Sci. Paris, **266B**, 920 (1968); **267B**, 29 (1968).
129. Veduta A. P., Kirsanov B. P., Zh. Eksperim. i Teor. Fiz., **54**, 1374 (1968).
130. Rivoire G., Contribution à l'étude de l'effet Raman stimulé, Thèse, Paris 1968; Rivoire G., Beaudoin J. L., J. Physique, **29**, 759 (1968).
131. Kasprowicz B., Kielich S., Acta Phys. Polonica, **33**, 495 (1968).
132. Kielich S., Chem. Physics Letters, **1**, 675 (1968); J. Colloid Interface Sci., **27**, 432 (1968).
133. Akhmanov S. A., Khokhlov R. V., Uspekhi Fiz. Nauk, **95**, 231 (1968).

S. KIELICH

VARIATIONS NON-LINÉAIRES DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES, MAGNÉTIQUES ET OPTIQUES DES CORPS ISOTROPES SOUMIS A L'EFFET D'UN FAISCEAU INTENSE DE LASER

Résumé

Ce travail contient une discussion détaillée de plusieurs effets consistant en des changements des propriétés électriques, magnétiques et optiques des corps isotropes sous l'action d'un faisceau intense de laser, effets qui dépendent de l'intensité et de l'état de polarisation de la lumière incidente et qui présentent un caractère simultanément non-linéaire et anisotrope du point de vue électromagnétique et structurel. Ainsi, des variations non-linéaires de la permittivité électrique (3.15) ou magnétique (3.10) ou de l'indice de réfraction (3.24) sont accompagnées, en plus de l'électrostriction ou de l'effet électrocalorique, d'effets tels que l'anisotropie électrique (3.20) ou magnétique (3.14) ou la biréfringence optique (3.28) optiquement induits. L'auteur donne une description uniforme tensorielle de ces effets dans le cadre de la théorie classique semi-macroscopique qui, dans l'interprétation moléculaire statistique, permet de rendre apparent le rôle de différents facteurs d'ordre microscopique. A partir de toute une série d'exemples on démontre que l'étude de ces nouveaux effets non-linéaires fournit des renseignements, beaucoup plus complets que ceux que donne l'effet Kerr ou Cotton-Mouton, sur les propriétés électromagnétiques linéaires et non-linéaires des atomes et des molécules isolées ainsi que sur leurs interactions dans les milieux denses. En plus, l'auteur passe en revue les résultats actuels, tant expérimentaux que théoriques, dans ce nouveau domaine de l'optique moléculaire non-linéaire, dans leur portée sur la diffusion anisotrope de la lumière, l'activité optique non-linéaire, ainsi que l'autocollimation des faisceaux de laser. On considère aussi la saturation optique (orientation totale des molécules dans le champ optique du faisceau lumineux de laser), ainsi que son rôle dans les effets précédents.