

Nadbitka

STANISŁAW KIELICH

PODWOJENIE ORAZ MIESZANIE CZĘSTOŚCI DRGAŃ WIĄZEK LASEROWYCH
PRZECHODZĄCYCH PRZEZ CIAŁA IZOTROPOWE UMIESZCZONE
W STAŁYM POLU ELEKTRYCZNYM

1. WSTĘP

Zwykłe światło przechodzące przez ciała przezroczyste nie zmienia ich własności optycznych. Indukowana w nich przez falę świetlną dipolowa polaryzacja elektryczna P_ω jest liniową funkcją natężenia pola elektrycznego E_ω drgającego z częstością

$$P_\omega^{(1)} = \chi_\omega^{(1)} E_\omega, \quad (1)$$

gdzie $\chi_\omega^{(1)}$ określa liniową podatność optyczną ośrodka zależną od częstości światła ω , ale niezależną od jego natężenia.

Liniowy związek (1) wynika bezpośrednio z elektronowej teorii Lorentza [1] traktującej atom jako izotropowy oscylator harmoniczny. Mechanika kwantowa również daje równanie (1) w pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń [2]. W liniowym przybliżeniu spełniona jest zasada superpozycji fal świetlnych, które rozchodzą się w ciałach przezroczystych bez zniekształcenia. W tym przypadku współczynnik załamania światła zależy od własności i stanu termodynamicznego ciała oraz długości fali świetlnej, natomiast nie zależy od natężenia światła.

Wszystkie zjawiska i prawa optyczne mają charakter liniowy, tak długo, jak długo na ciała nie działają żadne inne siły zewnętrzne. W 1875 roku Kerr pokazał, że ciała izotropowe umieszczone w zewnętrznym polu elektrycznym zmieniają współczynnik załamania światła i stają się optycznie dwójłomne [2]. Voigt [3] tłumaczył zjawisko Kerra jako wynik bezpośredniego działania pola elektrycznego na elektrony atomów lub molekuł, które stają się teraz oscylatorami anizotropowymi, aharmonicznymi. Częstość drgań takich oscylatorów wzdłuż kierunku przyłożonego pola jest większa od częstości drgań w kierunku prostopadłym do tego pola. Wartości współczynników załamania w tych kierunkach są zatem różne i zależne od kwadratu natężenia stałego pola elektrycznego, co oznacza, że ciało izotropowe stało się optycznie dwójłomne. Langevin [4] podał inny mechanizm powstawania dwójłomności elektrycznej ciał izotropowych, przyjmując, że jego molekuly są już w stanie naturalnym elektrycznie i optycznie anizotropowe. Pod wpływem stałego pola elektrycznego anizotropowe molekuly dążą do ustawienia

się w ten sposób by ich energia potencjalna była minimalna. Tej tendencji molekuł do ułożenia się swoimi osiami największej polaryzowalności wzdłuż kierunku pola, przeciwdziała ruch cieplny, który dąży do utrzymania chaotycznego rozkładu molekuł. W momencie, gdy ustali się równowaga termodynamiczna, w ośrodku nastąpi uporządkowanie molekuł, opisane rozkładem statystycznym Maxwella-Boltzmana. Indukowana w ten sposób dwójłomność elektro-optyczna rośnie ze wzrostem kwadratu natężenia pola elektrycznego, natomiast maleje ze wzrostem temperatury ciała.

Jeśli przez ciało przezroczyste przechodzi bardzo intensywne światło, wówczas współczynnik załamania światła oraz stała dielektryczna zależą od natężenia wiązki, co zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi [5, 6] zostało zaobserwowane przez wielu badaczy za pomocą gigantycznych impulsów laserów rubinowych [7, 8]. Lasery są źródłem równoległej wiązki światła monochromatycznego, której fale są spójne nie tylko przestrzennie, ale również w czasie. Olbrzymia intensywność wiązki laserowej powoduje zależność współczynnika załamania światła od natężenia pola elektrycznego w danej chwili, wobec czego przechodząca przez nieliniowy ośrodek fala elektromagnetyczna ulega zniekształceniu. Zgodnie z analizą drgań Fouriera, obok fali pierwotnej o częstości podstawowej ω , pojawiają się dodatkowe składowe harmoniczne o częstości podwójonej 2ω , potrójonej 3ω , itd. [9, 10]. Indukowana w ośrodku polaryzacja elektryczna jest więc nieliniową funkcją wektora świetlnego E_ω , wobec czego oprócz liniowej polaryzacji (1) musimy uwzględnić dalsze polaryzacje wyższego rzędu. Polaryzację indukowaną w ośrodku przez częstości 2ω możemy zapisać symbolicznie w przybliżeniu dipolowym

$$P_{2\omega}^{(2)} = \chi_{2\omega}^{(2)} E_\omega^2, \quad (2)$$

gdzie $\chi_{2\omega}^{(2)}$ określa nieliniową podatność optyczną drugiego rzędu zależną od częstości 2ω .

Franken i jego współpracownicy [11] zaobserwowali, że przy rozchodzeniu się czerwonego światła lasera rubinowego o długości fali 6943 Å przez kryształ kwarcu, powstaje promieniowanie składowej harmonicznej o częstości dwukrotnie większej od częstości wiązki padającej, czyli światło ultrafioletowe długości 3472 Å. A więc dzięki nieliniowej polaryzacji ośrodka (2) fala o częstości ω generuje w nim falę o częstości 2ω . Odkrycie generowania drugiej harmonicznej światła laserowego było pierwszym zaobserwowanym zjawiskiem nieliniowym w obszarze widzialnym i zapoczątkowało szybki rozwój badań w dziedzinie nieliniowej optyki [9, 10]. W szczególności opracowane zostały teorie rozchodzenia się intensywnych fal świetlnych w rozmaitych środowiskach nieliniowych [12 - 17] obejmujące podstawy nie tylko generowania optycznych harmonicznych, ale również inne zjawiska nieliniowe polegające na nakładaniu się fal o różnych częstościach [12, 15], wymuszone rozproszenia Rayleigha, Ramana¹ i Brillouina [18, 19] samoogniskowania i samokanalizacji intensywnego światła laserowego [19, 20] oraz rozmaite procesy wielofotonowe² [17, 21 - 23].

¹ Patrz przeglądowy artykuł R. Mierzeckiego: *Stymulowane rozproszenie ramanowskie*, *Postępy Fizyki*, 16, 429 (1965).

² Patrz przeglądowy artykuł M. Łukaszeńskiego: *Optyczne przejścia wielokwantowe*, *Postępy Fizyki*, 18, 287 (1967).

Równanie (2) opisuje wytwarzanie drugiej harmonicznej światła przez ciała bez środka symetrii, w których podatność $\chi_{2\omega}^{(2)}$ jest różna od zera. W niniejszej pracy nie będziemy interesować się szczegółowo tym rodzajem generowania drugiej harmonicznej³, natomiast całą uwagę skupimy na zjawisku podwojenia częstości drgań światła laserowego w ciałach izotropowych posiadających środek symetrii. Terhune i współpracownicy [24, 25] zaobserwowali generowanie drugiej harmonicznej w kryształach kalcytu, który posiada środek symetrii i należy do klasy krystalograficznej D_{3d} . Obserwowane w tym doświadczeniu natężenie składowej dwuharmonicznej było niezmiernie małe i jego wartość można było powiększyć przez przyłożenie do kryształu stałego pola elektrycznego. Ten wzrost natężenia związany jest z tym, że ciało izotropowe pod wpływem statystycznego pola elektrycznego E_0 polaryzuje się tracąc środek symetrii. Elektryczne usunięcie środka symetrii ciała izotropowego prowadzi do korzystniejszych warunków dla wypromieniowania drugiej harmonicznej zgodnie z równaniem

$$P_{2\omega}^{(3)} = \chi_{2\omega}^{(3)} E_{\omega}^2 E_0, \quad (3)$$

gdzie $\chi_{2\omega}^{(3)}$ określa podatność optyczną trzeciego rzędu, która jest różna od zera również dla ciał z centrum symetrii. W nieobecności stałego pola elektrycznego wytwarzanie drugiej harmonicznej przez ciała z centrum symetrii wywołane jest indukowaną polaryzacją elektryczno-kwadrupolową i magnetyczno-dipolową [16, 26, 27]. Bjorkholm oraz Siegman [28] powtórzyli doświadczenie Terhune i współpracowników [24] przeprowadzając dokładnie badania generowania drugiej harmonicznej w kryształach kalcytu w celu określenia wartości poszczególnych przyczynków, wywołanych elektryczną polaryzacją kwadrupolową i polaryzacją dipolową indukowaną stałym polem elektrycznym (3).

Niedawno Mayer [29] obserwował wypromieniowanie fali świetlnej o podwójnej częstości przez molekuly poddane działaniu statycznego pola elektrycznego. W doświadczeniach tych stwierdzono, że substancje niedipolowe H_2 , O_2 , CH_4 i CCl_4 oraz słabo dipolowe CO , $CHCl_3$ promieniują drogą harmoniczną o mocy $\Pi_{2\omega} \sim P_{2\omega}^{(3)2}$, która zgodnie z (3) rośnie z kwadratem natężenia przyłożonego pola elektrycznego aż do progu przebiccia włącznie. W substancjach silnie dipolowych C_2H_5J , C_2H_5Br , CH_3J pojawiły się efekty anomalne, dla wartości E_0 bliskich progu przebiccia, nie spełniające równania (3). Kwadratową zależność $\Pi_{2\omega}$ od E_0 tłumaczył Mayer [29] nieliniową deformacją elektronową molekuł (efekt Voigta [3]) oraz w przypadku drobin dipolowych ich reorientacją w polu elektrycznym (statystyczny efekt Langevina [4, 30]). Autor niniejszego artykułu pokazał [31], że reorientacja molekuł może wystąpić również w substancjach kwadrupolowych H_2 , O_2 lub oktopolowych CH_4 , CCl_4 , jeśli są na tyle zgęszczone by mogły się pojawić fluktuacyjne dipole indukowane w molekułach przez pola elektryczne kwadrupoli lub oktopoli sąsiednich molekuł. Dotychczasowe pomiary nie ujawniły jednakże w sposób jednoznaczny roli efektu reorientacji molekuł w powstawaniu promieniowania o podwójnej częstości. Rozstrzygnięcie mogą dać dopiero dodatkowe pomiary w zależności od temperatury lub częstości drgań pierwotnego światła laserowego. Oszacowania

³ Patrz np. przeglądowy artykuł F. Kaczmarka: *Wytwarzanie drugiej harmonicznej światła oraz wymuszony efekt Ramana*, Problemy Elektroniki i Telekomunikacji, zeszyt 12, Warszawa 1966 oraz A. Grai: *Wytwarzanie drugiej harmonicznej światła*, Postępy Fizyki, 18, 539 (1967).

liczbowe pokazują [31], że w przypadku substancji polarnych efekt reorientacji molekularnej dominuje zdecydowanie nad efektem nieliniowej deformacji powłoki elektronowej molekuł.

W niniejszej pracy przeprowadzimy systematyczną ilościową analizę wytwarzania drugiej harmonicznej przez spolaryzowane stałym polem elektrycznym ciała izotropowe, takie jak gazy, ciecze oraz ich mieszaniny. Szczególną uwagę zwrócimy na rolę rozmaitych mechanizmów molekularnych powodujących sprzyjające warunki wzrostu natężenia indukowanej polem elektrycznym drugiej harmonicznej. Ujawnimy również rolę symetrii indywidualnych molekuł, ich optycznych i elektrycznych własności, a ponadto ich wzajemnych korelacji w stanach zgęszczonych. Rozważania teoretyczne przeprowadzimy na poziomie klasycznym, zarówno w ujęciu fenomenologicznym, jak i molekularno-statystycznym, pozwalającym na uzyskanie końcowych wyrażeń w postaci nadającej się do bezpośrednich oszacowań liczbowych i porównania ich z danymi doświadczalnymi.

Wyprowadzimy również relacje symetrii między niezerowymi składowymi tensora nieliniowej podatności optycznej dla słabego, jak i silnego pola elektrycznego powodującego pełne uporządkowanie dipoli elektrycznych w ośrodku. Zjawisko skierowania się wszystkich dipoli wzdłuż kierunku przyłożonego pola elektrycznego, zwane nasyceniem elektrycznym, powoduje wzrost optycznie indukowanej polaryzacji, szczególnie w roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych. W roztworach tych intensywność generowania drugiej harmonicznej może być znaczna [32]. Podamy również tymczasowe proste objaśnienie niedawnych pomiarów Mayera [29], a szczególnie obserwowanego w niektórych substancjach dipolowych anomalnego wzrostu natężenia drugiej harmonicznej. Pokażemy ponadto, że fenomenologiczne związki symetrii Bloembergena [31] spełnione są ściśle tylko w przybliżeniu liniowym względem pola E_0 , natomiast zostają naruszone w obecności bardzo silnego pola elektrycznego powodującego w ośrodku nieliniowości wyższych rzędów. Wreszcie uwagę zwrócimy na związki między symetrią makroskopową $C_{\infty v}$, spolaryzowanego elektrycznie ciała izotropowego a symetriami poszczególnych grup punktowych indywidualnych molekuł.

2. FENOMENOLOGICZNE PODSTAWY NIELINIOWEJ OPTYKI

W 1864 roku Maxwell sformułował na podstawie praw Ampera, Faradaya i Gausa ostateczny kształt makroskopowej teorii pola elektromagnetycznego w nieograniczonej przestrzeni zapełnionej materią. Pełny układ równań Maxwella dla ciągłego ośrodka materialnego ma postać w symbolice wektorowej

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (4)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \rho_e, \quad (5)$$

gdzie \mathbf{E} i \mathbf{H} oznaczają wektory natężenia pola elektrycznego i magnetycznego, \mathbf{D} i \mathbf{B} są

wektorami indukcji elektrycznej i magnetycznej, \mathbf{J} jest wektorem gęstości prądu elektrycznego, ρ_e określa przestrzenną gęstość ładunku elektrycznego, ∇ jest wektorowym operatorem różniczkowania po współrzędnych kartezjańskich x, y, z oraz c prędkością fali elektromagnetycznej w próżni.

Makroskopowe równania Maxwella mogą być otrzymane z równań Lorentza [1] drogą uśrednienia w czasie i przestrzeni mikroskopowych pól elektromagnetycznych [33, 34]. Podstawowe równania elektrodynamiki ośrodków ciągłych opisują sprzężenie między wektorami pola elektrycznego i magnetycznego oraz oddziaływanie tych pól z materią w czasie i przestrzeni (na poziomie fenomenologicznym nie wnikamy w mikroskopowy mechanizm tych oddziaływań). Pozwalają one wyznaczyć rozkłady pól elektrycznego i magnetycznego oraz prądów i ładunków w każdym punkcie przestrzeni i chwili czasu i stanowią podstawę matematycznego opisu wszelkich zjawisk promieniowania i propagacji fal elektromagnetycznych.

Równania Maxwella są liniowymi równaniami różniczkowymi, jeśli związki między wektorami indukcji i natężeń pól są również liniowe, co ma miejsce w środowiskach liniowych. Bezpośrednim następstwem liniowości równań pola elektromagnetycznego jest zasada superpozycji, według której różne fale świetlne rozchodzą się w ośrodku niezależnie od siebie, bez wzajemnego oddziaływania. Równania liniowe możemy traktować jedynie jako przybliżone i dlatego Born oraz Infeld [35] sformułowali fenomenologiczną nieliniową teorię pola maxwellowskiego (kanoniczną i relatywistycznie niezmienniczą), która w przypadku słabych pól prowadzi do układu równań Maxwella. W nieliniowej teorii zasada superpozycji zostaje naruszona, co oznacza, że fale różnych częstości mogą wzajemnie oddziaływać ze sobą powodując rozmaite nieliniowe efekty nawet w próżni. Mianowicie w elektrodynamice kwantowej⁴ pokazuje się, że próżnia może być spolaryzowana przez pole promieniowania, wobec czego możliwe jest rozpraszanie światła na świetle, odbicie światła od światła [36], nieliniowe rozpraszanie światła na ładunkach w plazmie⁵ itp. Wszystkie te efekty są niezmiernie małe, tym niemniej dzięki szybkim postępom technologii laserowej rząd ich wielkości mieści się w granicach przyszłych możliwości eksperymentalnych. Wzajemne oddziaływania fal elektromagnetycznych zostały wykryte za pomocą techniki laserowej jedynie w materialnych ośrodkach, gazach, cieczech i ciałach stałych [15, 18 - 20]. Ostatnio Fulton [37] rozwinął makroskopową elektrodynamikę kwantową obejmującą nieliniowe oddziaływania materii z polem elektromagnetycznym.

Fala elektromagnetyczna przechodząc przez ośrodek powoduje jego polaryzację elektryczną i magnetyczną w ogólności nie tylko dipolową, ale również kwadrupolową i wyższych rzędów multipolowych [17, 33, 34]. W tym przypadku w danym punkcie przestrzeni \mathbf{r} i chwili czasu t możemy napisać następujące związki między wektorami indukcji i natężenia pól [17]:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + 4\pi\mathbf{P}_e(\mathbf{r}, t) - \frac{4\pi}{3}\nabla \cdot \mathbf{Q}_e(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (6)$$

⁴ Patrz na przykład I. Białyński-Birula i Z. Białyńska-Birula: *Elektrodynamika Kwantowa*, PWN, Warszawa 1969.

⁵ Nieliniowe zjawiska optyczne w plazmie omówione są w popularnym artykule J. W. Gardnera: *Silne strumienie fotonów*, Warszawa 1966 (oryginał, *Nuclear Energy*, 5, 241, 254 (1965)).

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) + 4\pi\mathbf{P}_m(\mathbf{r}, t) - \frac{4\pi}{3}\nabla \cdot \mathbf{Q}_m(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (7)$$

gdzie wektory \mathbf{P}_e i \mathbf{P}_m określają dipolową polaryzację elektryczną i magnetyczną, natomiast \mathbf{Q}_e i \mathbf{Q}_m są tensorami (drugiej rangi) kwadrupolowej polaryzacji elektrycznej i magnetycznej indukowanej w ośrodku.

Równania Maxwella mogą być rozwiązane nie tylko w szczególnym przypadku, kiedy wszystkie wektory pola mają harmoniczną zależność od czasu i współrzędnych przestrzennych, ale również w przypadku procesów okresowych nieharmonicznych, które zgodnie z zasadą superpozycji możemy przedstawić w postaci całki lub szeregu Fouriera:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \iint \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\omega d\mathbf{k}, \quad (8)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_a \mathbf{E}(\omega_a, \mathbf{k}_a) e^{i(\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r} - \omega_a t)}, \quad (9)$$

gdzie ω_a jest częstotliwością kołową drgań oraz \mathbf{k}_a – wektorem falowym. Sumowanie po prawej stronie (9) rozciąga się po wszystkich częstotliwościach i wektorach falowych, zarówno dodatnich, jak i ujemnych, przy czym $\omega_{-a} = -\omega_a$, $\mathbf{k}_{-a} = -\mathbf{k}_a$ oraz dla transformaty Fouriera $\mathbf{E}^*(\omega_a, \mathbf{k}_a) = \mathbf{E}(-\omega_a, -\mathbf{k}_a)$.

2.1. OPTYKA LINIOWA

Aby równania Maxwella mogły być użyte do rozwiązania konkretnych zagadnień propagacji fal w ciałach materialnych konieczne jest ponadto podanie związków pomiędzy wektorami polaryzacji \mathbf{P}_e i \mathbf{P}_m oraz wektorami pól \mathbf{E} i \mathbf{H} . W najprostszym przypadku, gdy natężenia pól fali elektromagnetycznej są niewielkie, jak to ma miejsce w przypadku zwykłego światła, indukowane w ośrodku polaryzacje \mathbf{P}_e i \mathbf{P}_m są liniowymi funkcjami \mathbf{E} i \mathbf{H} . W pierwszym przybliżeniu dla ciała anizotropowego jednorodnego składowe wektorów dipolowej polaryzacji mogą być zapisane w symbolice tensorowej⁶

$$P_{e\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \chi_{\sigma\tau}^{ee} E_\tau(\mathbf{r}, t), \quad (10)$$

$$P_{m\sigma}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \chi_{\sigma\tau}^{mm} H_\tau(\mathbf{r}, t), \quad (11)$$

gdzie tensory (drugiej rangi) podatności elektrycznej $\chi_{\sigma\tau}^{ee}$ i magnetycznej $\chi_{\sigma\tau}^{mm}$ określają stan termodynamiczny ośrodka oraz jego własności elektryczne i magnetyczne w przybliżeniu dipolowym. Równania stanu materii (10) i (11) stosują się ściśle tylko w takich przedziałach częstotliwości, dla których ośrodek jest przezroczysty. W innych przypadkach tensory $\chi_{\sigma\tau}^{ee}$ i $\chi_{\sigma\tau}^{mm}$ są funkcjami częstotliwości dla drgań ω porównywalnych z częstotliwościami

⁶ Stosujemy umowę sumacyjną Einsteina, według której dwukrotne powtarzanie się wskaźnika niemego τ oznacza sumowanie po wszystkich wartościach tego wskaźnika. Na przykład w przestrzeni trójwymiarowej kartezjańskiej x, y, z piszemy $P_{e\sigma} = \chi_{\sigma x}^{ee} E_x + \chi_{\sigma y}^{ee} E_y + \chi_{\sigma z}^{ee} E_z$, przy czym wskaźnik wolny σ przebiega również wartości x, y, z .

drgań elektronowych lub molekularnych⁷. Na ogół, oprócz zależności makroskopowych własności ciał od dyspersji czasowej, czyli zmienności w czasie pola elektromagnetycznego, należy również uwzględnić ich zależności od zmian pola w przestrzeni, czyli tak zwaną dyspersję przestrzenną⁸ wyrażającą się zależnością tensorów $\chi_{\sigma\tau}^{ee}$ i $\chi_{\sigma\tau}^{mm}$ od wektora falowego \mathbf{k} .

Stosując transformację Fouriera (8) możemy związki (10) i (11) zapisać w postaci

$$P_{e\sigma}^{(1)}(\omega, \mathbf{k}) = \chi_{\sigma\tau}^{ee}(\omega, \mathbf{k}) E_{\tau}(\omega, \mathbf{k}), \quad (10a)$$

$$P_{m\sigma}^{(1)}(\omega, \mathbf{k}) = \chi_{\sigma\tau}^{mm}(\omega, \mathbf{k}) H_{\tau}(\omega, \mathbf{k}), \quad (11a)$$

uwidoczniającej zależność od dyspersji czasowej i przestrzennej⁹. Jeśli dyspersja przestrzenna nie jest zbyt wielka, jak to ma miejsce w przypadku optycznym, tensory podatności elektrycznej i magnetycznej możemy napisać w liniowym przybliżeniu względem wektora falowego (porównaj [38]):

$$\chi_{\sigma\tau}^{ee}(\omega, \mathbf{k}) = \chi_{\sigma\tau}^{ee}(\omega) + i\chi_{\sigma\tau\nu}^{eek}(\omega) k_{\nu} + \dots, \quad (12a)$$

$$\chi_{\sigma\tau}^{mm}(\omega, \mathbf{k}) = \chi_{\sigma\tau}^{mm}(\omega) + i\chi_{\sigma\tau\nu}^{mmk}(\omega) k_{\nu} + \dots, \quad (12b)$$

gdzie teraz tensory $\chi_{\sigma\tau}^{ee}(\omega)$ i $\chi_{\sigma\tau}^{mm}(\omega)$ określają tylko samą dyspersję częstości, natomiast pseudotensory $\chi_{\sigma\tau\nu}^{eek}(\omega)$ i $\chi_{\sigma\tau\nu}^{mmk}(\omega)$ określają wpływ dyspersji przestrzennej na elektryczne i magnetyczne własności ciała. Trzeciej rangi tensor $\chi_{\sigma\tau\nu}^{eek}(\omega)$ jest antysymetryczny wzglę-

⁷ Rząd wielkości częstości, przy których pojawia się dyspersja czasowa, zależy od rodzaju i struktury mikroskopowej ośrodka, bowiem określa ją stosunek ω/ω_0 , gdzie ω_0 częstość drgań własnych w ośrodku. Najszybciej ustala się polaryzacja elektryczna lub magnetyczna o charakterze elektronowym, której czas relaksacji jest rzędu wielkości czasów atomowych a_0/v , gdzie v jest prędkością elektronów w atomie o rozmiarach a_0 . Czas relaksacji związany z orientacją molekuł zawarty jest w granicach 10^{-10} – 10^{-12} s, wobec czego dyspersja częstości pojawia się dla fal centymetrowych.

⁸ Wielkość dyspersji przestrzennej, przy zaniedbaniu pochłaniania, określona jest stosunkiem a_0/λ , gdzie a_0 oznacza rozmiary atomowe lub molekularne. Stosunek ten jest znikomy dla fal radiowych, natomiast dla fal optycznych jest rzędu 10^{-3} lub w najlepszym wypadku 10^{-2} . Uwzględnienie przestrzennej dyspersji może prowadzić do nowych efektów optycznych, a w szczególności wyjaśnia istnienie naturalnej aktywności optycznej ciał [2].

Rola dyspersji przestrzennej wzrasta szczególnie w obszarze pochłaniania, jak to ma miejsce na przykład w plazmie [38].

⁹ Tensory podatności $\chi_{\sigma\tau}^{ee}$ i $\chi_{\sigma\tau}^{mm}$ są w ogólności zespolone. W szczególności tensor $\chi_{\sigma\tau}$ ma symetrię hermitowską, jeśli jego diagonalne elementy są rzeczywiste, a niediagonalne zespolono sprzężone $\chi_{\sigma\tau} = \chi_{\tau\sigma}^*$. Dowolny tensor można wyrazić przy pomocy tensorów $\chi' = \frac{1}{2}(\chi_{\sigma\tau} + \chi_{\tau\sigma}^*)$ i $\chi'' = \frac{1}{2}(\chi_{\sigma\tau} - \chi_{\tau\sigma}^*)$ o symetrii hermitowskiej w następujący sposób $\chi_{\sigma\tau} = \chi'_{\sigma\tau} + i\chi''_{\sigma\tau}$. Z drugiej strony zespolony tensor $\chi_{\sigma\tau}$ możemy rozdzielić na część rzeczywistą i urojoną $\chi_{\sigma\tau} = \text{Re } \chi_{\sigma\tau} + i\text{Im } \chi_{\sigma\tau}$. A więc tensor hermitowski $\chi_{\sigma\tau}$ składa się z rzeczywistego i symetrycznego tensora $\chi'_{\sigma\tau}$ oraz antysymetrycznego i urojonego tensora $\chi''_{\sigma\tau}$. W nieobecności dyspersji przestrzennej oraz aktywności magnetycznej tensory hermitowskie $\chi'_{\sigma\tau}$ i $\chi''_{\sigma\tau}$ są rzeczywiste i symetryczne $\chi'_{\sigma\tau}(\omega) = \text{Re } \chi_{\sigma\tau}(\omega) = \chi_{\sigma\tau}(-\omega)$, i $\chi''_{\sigma\tau}(\omega) = \text{Im } \chi_{\sigma\tau}(\omega) = -\chi''_{\sigma\tau}(-\omega)$, czyli $\chi'_{\sigma\tau}(\omega)$ jest parzystą funkcją ω , a $\chi''_{\sigma\tau}(\omega)$ – nieparzystą funkcją ω . Obszary częstości, w których $\chi''_{\sigma\tau} = 0$ (lub kiedy $\chi''_{\sigma\tau}$ jest bardzo małe w porównaniu z $\chi'_{\sigma\tau}$) nazywamy obszarami przezroczystości ośrodka. Nie występuje wtedy pochłanianie energii w ośrodku, który nazywamy bezstratnym lub przezroczystym. Dla takich ciał tensor $\chi_{\sigma\tau}$ jest rzeczywisty i całkowicie symetryczny w zwykłym sensie, a nie hermitowski.

dem wskaźników σ i τ , $\chi_{\sigma\tau}^{ee} = -\chi_{\tau\sigma}^{ee}$ i posiada różne od zera składowe w ciałach optycznie czynnych¹⁰. A więc objaśnienie możliwości istnienia aktywności optycznej i jej związku ze strukturą ciała wymaga uwzględnienia przestrzennej niejednorodności pola w ośrodku na odległościach atomowych.

W ciałach izotropowych oraz kryształach układu regularnego tensory przenikalności stają się izotropowe

$$\chi_{\sigma\tau}^{ee} = \chi_e \delta_{\sigma\tau}, \quad \chi_{\sigma\tau}^{mm} = \chi_m \delta_{\sigma\tau}, \quad (13)$$

wobec czego możemy równania (10a) i (11a) zapisać jak zwykle w symbolice wektorowej

$$\mathbf{P}_e^{(1)}(\omega, \mathbf{k}) = \chi_e(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}), \quad (10b)$$

$$\mathbf{P}_m^{(1)}(\omega, \mathbf{k}) = \chi_m(\omega, \mathbf{k}) \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}), \quad (11b)$$

gdzie wielkości skalarne χ_e i χ_m nazywamy odpowiednio podatnością elektryczną i magnetyczną, a $\delta_{\sigma\tau}$ jest symetrycznym tensorem jednostkowym Kroneckera, którego składowe diagonalne ($\sigma = \tau$) równe są 1, natomiast niediagonalne ($\sigma \neq \tau$) równe są zeru.

Równania stanu (10) i (11) opisują liniową optykę zarówno ciał izotropowych, jak i anizotropowych nawet wtedy, jeśli wykazują naturalną aktywność optyczną.

2.2. OPTYCZNE ZJAWISKA DRUGIEGO RZĘDU

Jeśli materia poddana jest działaniu intensywnych pól elektromagnetycznych, na przykład takich jakie są związane ze światłem gigantycznych laserów, wówczas nie wystarczają związki liniowe i musimy sięgnąć do dalszych przybliżeń. Gdy wywołana światłem nieliniowość ośrodka nie jest zbyt wielka możemy ograniczyć się do drugiego przybliżenia i napisać na składową wektora dipolowej polaryzacji elektrycznej indukowanej przy częstotliwości $\omega_p = \omega_a + \omega_b$ przez fale o częstotliwościach ω_a i ω_b :

$$P_{e\sigma}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = \chi_{\sigma\tau\nu}^{eee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \mathbf{k}) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b), \quad (14)$$

¹⁰ Ciało nazywamy optycznie czynnym, jeśli w stanie naturalnym posiada zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji przechodzącego przez nie liniowo spolaryzowanego światła. Zgodnie z teorią Fresnela liniowo spolaryzowaną falę można rozłożyć na dwie fale spolaryzowane kołowo prawo- i lewoskrętnie, które w ośrodku optycznie czynnym rozchodzą się z różnymi prędkościami. Skręcenie płaszczyzny polaryzacji następuje wskutek różnych współczynników załamania światła dla fal spolaryzowanych kołowo prawoskrętnie (n_+) i lewoskrętnie (n_-), przy czym kąt skręcenia po przebyciu drogi d w ośrodku wynosi:

$$\varphi = \frac{\pi d}{\lambda} (n_+ - n_-).$$

Podwójne kołowe załamanie ciała optycznie czynnego wynika bezpośrednio z rozwinięcia (12a) i wyraża się następująco:

$$n_+ - n_- = \frac{4\pi i}{n} \chi_{ek} k_z,$$

gdzie χ_{ek} jest pseudoskalar, do którego redukuje się tensor $\chi_{\sigma\tau\nu}^{ee}$, w przypadku ciał izotropowych oraz kryształów układu regularnego [2, 38]. W ciałach izotropowych (gazy, ciecze i ich mieszaniny) naturalna aktywność optyczna związana jest z asymetrią budowy molekuł, które nie posiadają środka symetrii ani płaszczyzn symetrii.

gdzie $\chi_{\sigma\tau\nu}^{eee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \mathbf{k})$ jest tensorem (trzeciej rangi) dipolowej podatności elektrycznej drugiego rzędu, który w przypadku słabej dyspersji przestrzennej może być wyrażony następująco:

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{eee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \mathbf{k}) = \chi_{\sigma\tau\nu}^{eee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) + i\chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b)k_\rho + \dots \quad (15)$$

W powyższym rozwinięciu tensor podatności $\chi_{\sigma\tau\nu}^{eee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b)$ opisuje tylko nieliniową dyspersję czasową i jego składowe są różne od zera w środowiskach bez środka symetrii. W tym przybliżeniu które, zgodnie z kwantowo-mechanicznym rachunkiem zaburzeń powinniśmy nazywać dipolowym elektrycznym, polaryzacja drugiego rzędu [14] opisuje zjawisko mieszania dwóch wiązek światła monochromatycznego o różnych częstościach $\omega_p = \omega_a + \omega_b$ [15] lub wytwarzania drugiej harmonicznej światła $\omega_p = 2\omega$ w kryształach [11, 15]. Zjawisko mieszania fal może wystąpić również w ciałach izotropowych optycznie aktywnych [39], które zaobserwowano w wodnych roztworach cieczy optycznie aktywnych [40]. Promieniowanie drugiej harmonicznej w cieczach optycznie nieaktywnych nie może wystąpić¹¹, natomiast obserwowano je w kryształach optycznieaktywnych jednoosiowych [41a] i bezosiowych (regularnych) [41b]. Zaobserwowano również podwajanie częstości światła laserowego wywołane kątowymi fluktuacjami w okolicy punktu krytycznego [42].

W środowiskach optycznie nieaktywnych posiadających środek symetrii wszystkie składowe tensora $\chi_{\sigma\tau\nu}^{eee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b)$ znikają wobec czego musimy sięgnąć do drugiego członu rozwinięcia (15), który wynika z kwadrupolowego elektrycznego przybliżenia rachunku zaburzeń. Ten kwadrupolowy efekt związany jest z przestrzenną dyspersją polaryzacji dipolowej, mamy mianowicie wobec (14) i (15) dla ciał z centrum symetrii:

$$\begin{aligned} P_{\sigma\tau}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) &= i\chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b) k_\rho = \\ &= \chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) \nabla_\rho E_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b) \end{aligned} \quad (16)$$

i jest tego samego rzędu wielkości, który daje kwadrupolowa polaryzacja elektryczna w przybliżeniu dipolowym drugiego rzędu

$$Q_{\sigma\tau}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = \chi_{\nu\rho\sigma\tau}^{eek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) E_\nu(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\rho(\omega_b, \mathbf{k}_b). \quad (17)$$

Dla ciał izotropowych tensor podatności elektrycznej dipolowo-kwadrupolowej po-

¹¹ Tensor podatności drugiego rzędu możemy w ogólności przedstawić w postaci $\chi_{\sigma\tau\nu} = \chi_{\sigma\tau\nu}^s + \chi_{\sigma\tau\nu}^a$, gdzie $\chi_{\sigma\tau\nu}^s = \frac{1}{2}(\chi_{\sigma\tau\nu} + \chi_{\sigma\nu\tau})$ jest tensorem symetrycznym względem wskaźników ν i τ oraz $\chi_{\sigma\tau\nu}^a = \frac{1}{2}(\chi_{\sigma\tau\nu} - \chi_{\sigma\nu\tau})$ jest tensorem antysymetrycznym względem wskaźników ν i τ . W przypadku wytwarzania drugiej harmonicznej 2ω wskaźniki τ i ν tensora $\chi_{\sigma\tau\nu}$ odnoszą się do pól $E_\tau(\omega)$ i $E_\nu(\omega)$ tej samej fali drgającej z częstością podstawową, wobec czego tensor $\chi_{\sigma\tau\nu}(-2\omega, \omega, \omega)$ jest symetryczny i jego składowe znikają dla ciała ze środkiem symetrii. W przypadku dwóch fal drgających z różnymi częstościami ω_a i ω_b tensor $\chi_{\sigma\tau\nu}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b)$ nie jest symetryczny względem wskaźników τ i ν , przy czym jak pokazał Giordmaine [39], w przypadku ciał optycznie aktywnych posiadających środek symetrii, część symetryczna tensora $\chi_{\sigma\tau\nu}^s(-\omega_p, \omega_a, \omega_b)$ znika, zaś część antymetryczna $\chi_{\sigma\tau\nu}^a(-\omega_p, \omega_a, \omega_b)$ jest różna od zera.

siada różne od zera składowe i może być wyrażony następująco:

$$\begin{aligned} \chi_{\sigma\nu\rho}^{eeek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) = & \chi_{xxyy}^{eeek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\rho} + \\ & + \chi_{xyxy}^{eeek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) \delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\rho} + \chi_{yxyx}^{eeek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) \delta_{\rho\sigma} \delta_{\tau\nu} \end{aligned} \quad (18)$$

albo, jeśli zaniedbamy całkowicie dyspersję elektronową

$$\chi_{\sigma\nu\rho}^{eeek} = \frac{1}{2} \chi_{xxyy}^{eeek} (2\delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\rho} - 3\delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\rho} - 3\delta_{\rho\sigma} \delta_{\tau\nu}), \quad (18a)$$

bowiem wtedy $\chi_{xxxx}^{eeek} = -2\chi_{xxyy}^{eeek} = 4\chi_{xyxy}^{eeek}/3$.

Wobec (18a) możemy polaryzacje (16) i (17) zapisać w prostej postaci słusznej dla ciał izotropowych optycznie przezroczystych:

$$P_{e\sigma}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = 3\chi_{xxxx}^{eeek} E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) \{ \nabla_\tau E_\sigma(\omega_b, \mathbf{k}_b) + \nabla_\sigma E_\tau(\omega_b, \mathbf{k}_b) \}, \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} Q_{e\sigma\tau}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = & \frac{1}{4} \chi_{xxxx}^{eeek} \{ 3E_\sigma(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\tau(\omega_b, \mathbf{k}_b) + \\ & + 3E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\sigma(\omega_b, \mathbf{k}_b) - 2\delta_{\sigma\tau} E_\nu(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b) \}. \end{aligned} \quad (17a)$$

Nateżenie drugiej harmonicznej wytworzonej w ciałach izotropowych mechanizmem kwadrupolowym (16) lub (17) jest znacznie mniejsze od wywołanego mechanizmem dipolowym w ciałach bez centrum symetrii. Mianowicie stosunek elektrycznej podatności kwadrupolowej $\chi_{\sigma\nu\rho}^{eeek}$ do podatności dipolowej $\chi_{\sigma\nu}^{eee}$ jest rzędu wielkości $ka_0 = 2\pi a_0/\lambda$, gdzie a_0 określa liniowe rozmiary mikroukładów charakterystycznych dla danego ośrodka (rozmiar atomów lub molekuł, stałe sieci krystalicznej). W zakresie fal optycznych stosunek ten jest rzędu wielkości 10^{-3} i zgadza się dobrze z pomiarami podatności kwadrupolowej w kryształach kalcytu i podatności dipolowej w kryształach ADP [28].

Jeśli uwzględnimy równoczesne działanie na ośrodek pola elektrycznego $\mathbf{E}(\omega_a, \mathbf{k}_a)$ drgającego z częstością ω_a i pola magnetycznego $\mathbf{H}(\omega_b, \mathbf{k}_b)$ drgającego z częstością ω_b , wówczas w drugim przybliżeniu pojawi się dipolowa polaryzacja elektryczna przy częstości $\omega_p = \omega_a + \omega_b$:

$$P_{e\sigma}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = \chi_{\sigma\nu}^{em}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \mathbf{k}) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) H_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b), \quad (19)$$

gdzie pseudotensor $\chi_{\sigma\nu}^{em}$ określa zmianę dipolowej podatności elektrycznej wywołaną polem magnetycznym. Ośrodek, dla którego pseudotensor $\chi_{\sigma\nu}^{em}$ posiada składowe różne od zera nazywamy ośrodkiem girotropowym¹², przy czym w nieobecności dyspersji możemy napisać dla ciał izotropowych [43]:

$$\chi_{\sigma\nu}^{em} = \chi_{em} \varepsilon_{\sigma\nu}, \quad (20)$$

¹² Ośrodek znajdujący się w zewnętrznym polu magnetycznym nazywamy ośrodkiem magnetycznie aktywnym lub girotropowym, ponieważ nawet w nieobecności pochłaniania i dyspersji przestrzennej tensor $\chi_{\sigma\tau}^{em}(\omega, \mathbf{H}) = \chi_{\sigma\tau}^{em}(\omega) + \chi_{\sigma\nu}^{em}(\omega) \mathbf{H}_\nu$ nie jest symetryczny ani też w ogólności rzeczywisty. W nieobecności pola magnetycznego oraz dyspersji przestrzennej żaden ośrodek nie wykazuje naturalnej ani wymuszonej aktywności optycznej (jeśli nie jest oświetlony zbyt intensywnym światłem) i wtedy tensor $\chi_{\sigma\tau}^{em}(\omega)$ jest symetryczny, a w nieobecności pochłaniania jest ponadto rzeczywisty.

gdzie χ_{em} jest pseudoskalarą podatnością elektromagnetyczną oraz $\varepsilon_{\sigma\tau\nu}$ – antysymetrycznym tensorem jednostkowym Levi-Civity¹³. Wobec (20) polaryzacja (19) przyjmuje postać wektorową:

$$P_e^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = \chi_{em} \mathbf{E}(\omega_a, \mathbf{k}_a) \times \mathbf{H}(\omega_b, \mathbf{k}_b). \quad (19a)$$

Przy $\omega_b = \mathbf{k}_b = 0$, równanie (19a) opisuje znane zjawisko Faradaya [2, 43], które występuje w izotropowych ciałach optycznie przezroczystych¹⁴. W przypadku jednej fali ($\omega_a = \omega_b$) (równanie (19)) daje dipolowy elektromagnetyczny przyczynek do promieniowania drugiej harmonicznej [16, 26, 27]. Równania (16), (17) i (19) opisują również badane przez Bloembergena i innych wytwarzanie drugiej harmonicznej na granicy dwóch środowisk [13, 44, 45] lub przy odbiciu wiązki laserowej od powierzchni metali lub innych ciał posiadających środek symetrii [26, 27, 45].

W środowiskach z centrum symetrii mieszanie fal lub promieniowanie drugiej harmonicznej może być również związane z dipolową polaryzacją magnetyczną indukowaną przy częstości $\omega_p = \omega_a + \omega_b$ przez dwa pola elektryczne $\mathbf{E}(\omega_a, \mathbf{k}_a)$ i $\mathbf{E}(\omega_b, \mathbf{k}_b)$:

$$P_{m\sigma}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = \chi_{\sigma\tau\nu}^{mee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \mathbf{k}) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b), \quad (21)$$

gdzie pseudotensor $\chi_{\sigma\tau\nu}^{mee}$ określa dipolową podatność magnetoelektryczną różną od zera także w ciałach izotropowych, podobnie jak podatność giracji (20), bowiem $\chi_{\sigma\tau\nu}^{eem} = \chi_{\nu\sigma\tau}^{mee}$.

Dla $\omega_L = \omega_a = -\omega_b$, równania (20) i (21) określają zjawisko optycznego namagnesowania przezroczystego ciała izotropowego, które zostało nazwane przez Pershana i współpracowników [46] odwrotnym zjawiskiem Faradaya. Odkryli je oni w cieczech oraz kryształach przy użyciu silnego światła laserowego spolaryzowanego kołowo z amplitudami wektora elektrycznego

$$E_\pm = (E_x \pm iE_y) / \sqrt{2},$$

dla drgań prawoskrętnych i lewoskrętnych. Wobec (20) i (21) składowa polaryzacji magnetycznej indukowana w kierunku propagacji wiązki laserowej (oś Z układu laboratoryjnego) wynosi [16, 46]:

$$P_{mZ}^{(2)} = i\chi_{em} \{ |E_+(\omega_L)|^2 - |E_-(\omega_L)|^2 \}. \quad (21a)$$

¹³ Tensor Levi-Civita przyjmuje następujące wartości: $\varepsilon_{\sigma\tau\nu} = 0$, jeśli dowolne dwa spośród wskaźników τ, σ, ν są sobie równe, $\varepsilon_{\sigma\tau\nu} = 1$, jeśli wskaźniki σ, τ, ν są różne i stanowią parzystą permutację ciągu x, y, z , $\varepsilon_{\sigma\tau\nu} = -1$, jeśli σ, τ, ν są różne i stanowią nieparzystą permutację ciągu x, y, z . Z definicji tensora $\varepsilon_{\sigma\tau\nu}$ wynika, że posiada następujące nieznikające składowe $\varepsilon_{xyz} = \varepsilon_{yzx} = \varepsilon_{xzy} = +1$ i $\varepsilon_{xzy} = \varepsilon_{zyx} = \varepsilon_{yxz} = -1$. Przy mnożeniu pseudotensorów przydatna jest relacja $\varepsilon_{\sigma\tau\nu} \varepsilon_{\rho\lambda\mu} = \delta_{\tau\rho} \delta_{\nu\lambda} - \delta_{\tau\lambda} \delta_{\nu\rho}$, z której wynika bezpośrednio, że dwukrotnie zwięziony iloczyn dwóch pseudotensorów wynosi $\varepsilon_{\sigma\tau\nu} \varepsilon_{\sigma\rho\mu} = 2\delta_{\nu\rho}$. Dokonując jeszcze raz zwięzienia tego iloczynu otrzymujemy $\varepsilon_{\sigma\tau\nu} \varepsilon_{\sigma\tau\nu} = 6$, ponieważ podwójnie zwięziony iloczyn tensorów Kroneckera daje $\delta_{\sigma\tau} \delta_{\sigma\tau} = 3$.

¹⁴ Zjawisko Faradaya polega na skręceniu płaszczyzny polaryzacji światła liniowo spolaryzowanego rozchodzącego się w izotropowym ośrodku wzdłuż kierunku przyłożonego stałego pola magnetycznego H . Podwójne kołowe załamanie wywołane polem magnetycznym można obliczyć na podstawie (19a) i otrzymamy

$$n_+ - n_- = \frac{4\pi i}{n} \chi_{em} H.$$

2.3. ZJAWISKA OPTYCZNE TRZECIEGO RZĘDU

W ciałach izotropowych optycznie nieaktywnych, w których nie występuje dyspersja przestrzenna ani magnetyczna aktywność optyczna, nieliniowe oddziaływanie fal elektromagnetycznych pojawia się dopiero przy uwzględnieniu polaryzacji trzeciego rzędu. W tym przypadku składowa dipolowej polaryzacji elektrycznej indukowana w ośrodku przy częstości $\omega_p = \omega_a + \omega_b + \omega_c$ przez trzy fale drgające z częstościami ω_a , ω_b i ω_c ma w ogólności postać

$$P_{\epsilon\sigma}^{(3)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = \chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c, \mathbf{k}) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b) E_\rho(\omega_c, \mathbf{k}_c). \quad (22)$$

Tutaj tensor (czwartej rangi) $\chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c, \mathbf{k})$ określa dipolową podatność elektryczną trzeciego rzędu, który w przypadku liniowej dyspersji przestrzennej może być wyrażony następująco:

$$\chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c, \mathbf{k}) = \chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) + i\chi_{\sigma\tau\nu\rho\lambda}^{eeek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) \mathbf{k}_\lambda + \dots, \quad (23)$$

gdzie teraz tensor $\chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c)$ określa samą dyspersję czasową, natomiast tensor (piątej rangi) $\chi_{\sigma\tau\nu\rho\lambda}^{eeek}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c)$ opisuje dyspersję czasową nieliniowej aktywności optycznej ośrodka [47, 48].

W przypadku ciała ze środkiem symetrii tensor $\chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c)$ jest izotropowy i może być przedstawiony w postaci (18), wobec czego otrzymujemy z równania (22):

$$P_{\epsilon\sigma}^{(3)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = \chi_{xxxx}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) E_\sigma(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\tau(\omega_b, \mathbf{k}_b) E_\tau(\omega_c, \mathbf{k}_c) + \chi_{xyxy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\sigma(\omega_b, \mathbf{k}_b) E_\tau(\omega_c, \mathbf{k}_c) + \chi_{yxxy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\tau(\omega_b, \mathbf{k}_b) E_\sigma(\omega_c, \mathbf{k}_c). \quad (24)$$

W ośrodku o nieliniowej polaryzacji (22) lub (24), w wyniku oddziaływania trzech fal o częstościach ω_a , ω_b , ω_c i wektorach falowych \mathbf{k}_a , \mathbf{k}_b , \mathbf{k}_c , powstaje czwarta fala o częstości $\omega_p = \omega_a + \omega_b + \omega_c$ i o wektorze falowym $\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b + \mathbf{k}_c$. W przypadku jednej fali ($\omega = \omega_a = \omega_b = \omega_c$) powyższe równanie opisuje zjawisko wytwarzania trzeciej harmonicznej $\omega_p = 3\omega$ w ciałach izotropowych, które zostało odkryte przez Makera i współpracowników [8] w cieczach, kalcycie i innych kryształach układu regularnego i obserwowane niedawno również w gazach [49a], cieczach [49b] oraz w ciekłych kryształach [50]. Dla $\omega = \omega_a = \omega_b$, $\omega_c = 0$ polaryzacja (24) opisuje wytwarzanie drugiej harmonicznej $\omega_p = 2\omega$ indukowane w ciałach izotropowych stałym polem elektrycznym [24, 25, 28, 29]. Jeśli w równaniu (24) położymy $\omega = \omega_a = \omega_b$ oraz $\omega_c = \pm\omega'$, wówczas będziemy mieli przypadek wytwarzania drugiej harmonicznej $\omega_p = 2\omega \pm \omega'$ modulowanej inną falą o częstości ω' . Promieniowanie modulowane o częstości $\omega_p = 2\omega - \omega'$ obserwowano w gazach [51] oraz półprzewodnikach [52].

Polaryzacja (24) przy częstościach $\omega = \omega_a = \omega_b = -\omega_c$ opisuje doświadczenie Makera i Terhune [8], w którym silne światło laserowe eliptycznie spolaryzowane wywołuje różnicę między współczynnikami załamania światła dla drgań prawoskrętnych i lewoskrętnych [25]:

$$n_+(\omega) - n_-(\omega) = \frac{4\pi}{n} \chi_{xyxy}^{eeee}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) \{ |E_-(\omega, \mathbf{k})|^2 - |E_+(\omega, \mathbf{k})|^2 \}. \quad (25)$$

W przypadku, gdy fala mierzająca o częstości $\omega = \omega_a$ oraz druga fala o częstości $\omega_L = \omega_b = -\omega_c$, wywołująca nieliniowość ośrodka, rozchodzą się wzdłuż osi Z układu laboratoryjnego, wtedy otrzymujemy z równania (24) na różnicę współczynników załamania światła dla drgań prostopadłych do kierunku propagacji

$$n_x(\omega) - n_y(\omega) = \frac{2\pi}{n} \{ \chi_{xyxy}^{eeee}(-\omega, \omega, \omega_L, -\omega_L) + \chi_{yxxy}^{eeee}(-\omega, \omega, \omega_L, -\omega_L) \} \{ |E_x(\omega_L, \mathbf{k}_L)|^2 - |E_y(\omega_L, \mathbf{k}_L)|^2 \}. \quad (26)$$

Wyrażenie to określa dwójłomność optyczną indukowaną w izotropowym ośrodku przy częstości ω przez silne światło laserowe drgające z częstością ω_L . Jest to zjawisko Kerra w dziedzinie optycznej odkryte przez Mayera i Giresa w cieczach organicznych [7]. Wyrażenie (26) pokazuje, że dwójłomność optyczną indukuje tylko światło liniowo spolaryzowane z drganiami wzdłuż osi x lub y . W przypadku naturalnego światła $\overline{E_x^2} = \overline{E_y^2}$ i dwójłomność (26) znika. Dla $\omega_L = \mathbf{k}_L = 0$ wyrażenie (26) określa zwykle zjawisko Kerra wywołane stałym polem elektrycznym [2].

W ogólnym przypadku wektor magnetyczny fali świetlnej może indukować dodatkową polaryzację elektryczną trzeciego rzędu, którą w nieobecności dyspersji przestrzennej możemy zapisać następująco:

$$P_{\sigma\sigma}^{(3)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = \chi_{\sigma\nu\rho}^{emmm}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) E_\nu(\omega_a, \mathbf{k}_a) H_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b) H_\rho(\omega_c, \mathbf{k}_c), \quad (27)$$

gdzie tensor $\chi_{\sigma\nu\rho}^{emmm}$ określa dipolową podatność elektro-magnetyczną różną od zera również w ciałach posiadających środek symetrii.

Udział polaryzacji (27) w procesach mieszania fal lub wytwarzania trzeciej harmonicznej jest niewielki i nie odgrywa prawie żadnej roli w porównaniu z polaryzacją czysto elektryczną (22). W szczególności, gdy pola magnetyczne w równaniu (27) będą stałe ($\omega_b = \mathbf{k}_b = \omega_c = \mathbf{k}_c = 0$) otrzymamy znane zjawisko Cottona-Moutona [2].

Dla $\omega_a = 0$ i $\omega_b = -\omega_c$ równanie (24) określa zmianę statycznej polaryzacji elektrycznej wywołaną w izotropowym ośrodku przez silne światło laserowe. Zmiana ta może przejawiać się w doświadczeniu jako optycznie indukowana anizotropia elektryczna, czyli odwrócone zjawisko Kerra [53]. W analogiczny sposób można rozważać odwrócony efekt Cottona-Moutona polegający na optycznym indukowaniu w ośrodku izotropowym magnetycznej anizotropii [54].

3. WYTWARZANIE DRUGIEJ HARMONICZNEJ W OBECNOŚCI SŁABEGO STATYCZNEGO POLA ELEKTRYCZNEGO

Ciało naturalnie izotropowe umieszczone w stałym polu elektrycznym staje się ciałem na ogół anizotropowym. Pod wpływem pola elektrycznego symetria makroskopowa ciała obniża się, a więc kryształ jednoosiowy może przejść w dwuosiowy, kryształ bezosiowy układu regularnego może stać się kryształem jednoosiowym i podobnie ciało izotropowe traci środek symetrii uzyskując symetrię $C_{\infty v}$. Indukowana polem elektrycznym zmiana symetrii ciała izotropowego powoduje warunki sprzyjające mieszanii się fal świetlnych i promieniowaniu wyższych harmonicznych. Rozpatrzymy teraz te procesy

dokładnie na podstawie ogólnego równania (24), które w szczególności dla $\omega_c = \mathbf{k}_c = 0$ przyjmuje postać

$$\begin{aligned} P_{e\sigma}^{(3)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = & \{ \chi_{xxxy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) E_\sigma(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\tau(\omega_b, \mathbf{k}_b) + \\ & + \chi_{xyxy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\sigma(\omega_b, \mathbf{k}_b) \} E_\tau(0) + \\ & + \chi_{yxyx}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\tau(\omega_b, \mathbf{k}_b) E_\sigma(0). \end{aligned} \quad (28)$$

3.1. RELACJE SYMETRII W UJĘCIU FENOMENOLOGICZNYM

Przyjmijmy teraz, że oddziałujące ze sobą w ośrodku fale $\mathbf{E}(\omega_a, \mathbf{k}_a)$ i $\mathbf{E}(\omega_b, \mathbf{k}_b)$ rozchodzą się wzdłuż osi z układu laboratoryjnego, natomiast stałe pole elektryczne niech działa prostopadłe do kierunku propagacji, na przykład wzdłuż osi y . Założenia te odpowiadają warunkom doświadczenia [29], w którym mierzymy wzajemnie prostopadłe składowe polaryzacji wynikające z równania (28)

$$\begin{aligned} P_{ex}^{(3)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = & \{ \chi_{xxyy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) E_x(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_y(\omega_b, \mathbf{k}_b) + \\ & + \chi_{xyxy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) E_y(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_x(\omega_b, \mathbf{k}_b) \} E_y(0), \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} P_{ey}^{(3)}(\omega_p, \mathbf{k}_p) = & \{ \chi_{yyyy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) E_y(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_y(\omega_b, \mathbf{k}_b) + \\ & + \chi_{yxyx}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) E_x(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_x(\omega_b, \mathbf{k}_b) \} E_y(0), \end{aligned}$$

gdzie mamy następujący związek między składowymi tensora nieliniowej podatności trzeciego rzędu [55]:

$$\begin{aligned} \chi_{yyyy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) = & \chi_{xxyy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) + \\ & + \chi_{xyxy}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0) + \chi_{yxyx}^{eeee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, 0). \end{aligned} \quad (30)$$

W przypadku jednej fali świetlnej ($\omega = \omega_a = \omega_b$) tensor $\chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{eeee}(-2\omega, \omega, \omega, 0) \equiv \chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{2\omega}$ jest symetryczny względem wskaźników τ i ν , jeśli ciało nie jest optycznie aktywne. W tym przypadku możemy równanie (29) zapisać następująco:

$$\begin{aligned} P_{ex}^{(3)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = & 2\chi_{xxyy}^{2\omega} E_x(\omega, \mathbf{k}) E_y(\omega, \mathbf{k}) E_y(0), \\ P_{ey}^{(3)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = & \{ \chi_{yxyx}^{2\omega} E_x^2(\omega, \mathbf{k}) + \chi_{yyyy}^{2\omega} E_y^2(\omega, \mathbf{k}) \} E_y(0), \end{aligned} \quad (31)$$

przy czym, ponieważ $\chi_{xxyy}^{2\omega} = \chi_{yxyx}^{2\omega}$, relacje (30) przyjmują postać:

$$\chi_{yyyy}^{2\omega} = 2\chi_{xxyy}^{2\omega} + \chi_{yxyx}^{2\omega}. \quad (30a)$$

Jeśli światło padające jest spolaryzowane liniowo, wtedy dla jego drgań wzdłuż stałego pola elektrycznego (osi y) równania (31) pozwalają na określenie składowej $\chi_{yyyy}^{2\omega}$, bowiem różna od zera jest tylko składowa polaryzacji:

$$P_{ey}^{(3)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = \chi_{yyyy}^{2\omega} E_y^2(\omega, \mathbf{k}) E_y(0), \quad (31a)$$

natomiast dla drgań prostopadłych do stałego pola elektrycznego (wzdłuż osi x) wyrażenia (31) redukują się do składowej polaryzacji

$$P_{ey}^{(3)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = \chi_{yxy}^{2\omega} E_x^2(\omega, \mathbf{k}) E_y(0), \quad (31b)$$

której pomiar pozwala określić składową tensora $\chi_{yxy}^{2\omega}$. W przypadku fali kołowo spolaryzowanej wyrażenia (31) przyjmują postać (składniki polaryzacji niezależne od czasu opuszczamy):

$$P_{ex}^{(3)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = -i\chi_{xxy}^{2\omega} \{E_+^2(\omega, \mathbf{k}) - E_-^2(\omega, \mathbf{k})\} E_y(0) \quad (31c)$$

$$P_{ey}^{(3)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = -\chi_{xxy}^{2\omega} \{E_+^2(\omega, \mathbf{k}) + E_-^2(\omega, \mathbf{k})\} E_y(0).$$

Widzimy, że równania (31a) - (31c) pozwalają na eksperymentalne określenie każdej z 3 składowych (30a) z osobna.

W tych przypadkach, kiedy nie występuje dyspersja elektronowa lub jest na tyle mała, że można ją zaniedbać, tensor $\chi_{\sigma\nu\rho}^{2\omega}$ możemy traktować jako całkowicie symetryczny, co pozwala napisać w wystarczającym przybliżeniu [56]:

$$\chi_{xxy}^{2\omega} = \chi_{xyx}^{2\omega} = \chi_{yxx}^{2\omega} = \frac{1}{3}\chi_{yyy}^{2\omega}. \quad (30b)$$

Przepiszemy równanie (31) w postaci

$$P_{ex}^{(3)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = \chi_1^{2\omega} E_x(\omega, \mathbf{k}) E_y(\omega, \mathbf{k}) E_y(0), \quad (32)$$

$$P_{ey}^{(3)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = \{\chi_2^{2\omega} E_x^2(\omega, \mathbf{k}) + \chi_3^{2\omega} E_y^2(\omega, \mathbf{k})\} E_y(0),$$

gdzie oznaczyliśmy:

$$\chi_1^{2\omega} = 2\chi_{xxy}^{2\omega}, \quad \chi_2^{2\omega} = \chi_{yxx}^{2\omega}, \quad \chi_3^{2\omega} = \chi_{yyy}^{2\omega}.$$

W tym przypadku na podstawie (30a) i (30b) otrzymujemy następujące relacje symetrii Bloembergena (patrz [31]):

$$\chi_1^{2\omega} + \chi_2^{2\omega} = \chi_3^{2\omega}, \quad (33)$$

$$\chi_1^{2\omega} : \chi_2^{2\omega} : \chi_3^{2\omega} = 2 : 1 : 3. \quad (34)$$

3.2. MOLEKULARNE UJĘCIE DLA GAZÓW

Powróćmy jeszcze raz do polaryzacji drugiego rzędu zapisanej w fenomenologicznej postaci (14). Nie będziemy jednakże uwzględniać teraz dyspersji przestrzennej, to znaczy ograniczymy się w rozwinięciu (15) do pierwszego członu określającego tylko dyspersję częstości nieliniowej podatności drugiego rzędu. W tym przybliżeniu składową tensora $\chi_{\sigma\nu}^{eee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) = \chi_{\sigma\nu}^{\omega_a + \omega_b}$ znikają w przypadku ciał posiadających centrum symetrii. W zewnętrznym polu elektrycznym $\mathbf{E}^0 = \mathbf{E}(0)$ znika środek symetrii ciała izotropowego, co powoduje, że polaryzacja drugiego rzędu $\mathbf{P}_e^{(2)}$ oraz tensor $\chi_{\sigma\nu}^{\omega_a + \omega_b}$ stają się funkcjami pola:

$$P_{\sigma\tau}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p, \mathbf{E}^0) = \chi_{\sigma\nu}^{\omega_a + \omega_b}(\mathbf{E}^0) E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b). \quad (35)$$

Przejdziemy teraz do ujęcia molekularnego na poziomie klasycznym. Przyjmiemy najpierw dla prostoty, że ośrodek izotropowy jest na tyle rozrzedzony iż nie występują w nim żadne wzajemne oddziaływania między molekułami, jak to ma miejsce w gazach. Jeśli przez ρ oznaczymy liczbę gęstości molekuł w ośrodku, wtedy możemy tensor makroskopowej podatności elektrycznej drugiego rzędu wyrazić następująco:

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a+\omega_b}(\mathbf{E}^0) = \rho \int \frac{\partial^2 m_\sigma^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p, \mathbf{E}^0)}{\partial E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) \partial E_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b)} f(\Omega, \mathbf{E}^0) d\Omega, \quad (36)$$

gdzie $f(\Omega, \mathbf{E}^0)$ jest statystyczną funkcją opisującą rozkład molekuł w ośrodku mających orientację Ω względem kierunku przyłożonego pola elektrycznego. Całkowanie w (36) rozciąga się na wszystkie możliwe orientacje molekuł w elementarnym kącie bryłowym $d\Omega$.

W równaniu (36) $m_\sigma^{(2)}$ oznacza składową momentu dipolowego indukowanego w molekule przez pola elektryczne dwóch fal świetlnych $\mathbf{E}(\omega_a, \mathbf{k}_a)$ i $\mathbf{E}(\omega_b, \mathbf{k}_b)$. Jeśli przyłożone do ośrodka stałe pole elektryczne \mathbf{E}^0 nie jest zbyt silne, możemy napisać z wystarczającą dokładnością [21]:

$$m_\sigma^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p, \mathbf{E}^0) = \beta \{ b_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a+\omega_b} + c_{\sigma\tau\nu\rho}^{\omega_a+\omega_b} E_\rho^0 + \dots \} E_\tau(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_\nu(\omega_b, \mathbf{k}_b), \quad (37)$$

gdzie $b_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a+\omega_b} = b_{\sigma\tau\nu}^{eee}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b)$ jest tensorem nieliniowej (drugiego rzędu) polaryzowalności elektrycznej molekuły, przy czym jego zmianę wywołaną stałym polem elektrycznym określa tensor $c_{\sigma\tau\nu\rho}^{\omega_a+\omega_b}$ nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu. Do równania (37) wprowadziliśmy współczynnik liczbowy β , który dla $\omega_a = \omega_b$ wynosi 1/4, zaś dla różnych częstości drgań, równa się 1/2 [57].

Uwzględniając rozwinięcie (37) możemy tensor makroskopowej podatności elektrycznej (36) wyrazić przez tensory polaryzowalności molekularnej:

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a+\omega_b}(\mathbf{E}^0) = \rho\beta \int \{ b_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a+\omega_b} + c_{\sigma\tau\nu\rho}^{\omega_a+\omega_b} E_\rho^0 + \dots \} f(\Omega, \mathbf{E}^0) d\Omega. \quad (38)$$

Jeśli molekuły posiadają trwałe dipolowe momenty elektryczne $\boldsymbol{\mu}$ oraz jeśli orientujące je pole elektryczne \mathbf{E}^0 jest zbyt silne, wówczas funkcję rozkładu możemy zapisać w przybliżeniu liniowym [4, 30]:

$$f(\Omega, \mathbf{E}^0) = f(\Omega, 0) \left(1 + \frac{1}{kT} \boldsymbol{\mu}_\sigma \cdot \mathbf{E}_\sigma^0 \right), \quad (39)$$

gdzie $f(\Omega, 0)$ jest funkcją rozkładu w nieobecności zewnętrznych pól, kiedy orientacja molekuł w ośrodku jest zupełnie bezładna.

Podstawiając (39) do (38) otrzymujemy w liniowym przybliżeniu

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a+\omega_b}(\mathbf{E}^0) = \rho\beta \left\{ \langle c_{\sigma\tau\nu\rho}^{\omega_a+\omega_b} \rangle_\Omega + \frac{1}{kT} \langle b_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a+\omega_b} \boldsymbol{\mu}_\rho \rangle_\Omega \right\} E_\rho^0, \quad (38a)$$

gdzie symbol $\langle \rangle_\Omega$ oznacza uśrednienie (z niezaburzoną funkcją rozkładu $f(\Omega, 0)$) na wszystkie możliwe orientacje molekuł Ω .

Tensory $\boldsymbol{\mu}_\sigma$, $b_{\sigma\tau\nu}$ i $c_{\sigma\tau\nu\rho}$, które zadane są w laboratoryjnym układzie osi współrzędnych x, y, z (wskaźniki σ, τ, ν, ρ) wygodnie jest przetransformować do molekularnego układu

osi współrzędnych 1, 2, 3 (wskaźniki $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$)

$$\mu_\sigma = c_{\sigma\alpha} \mu_\alpha, \quad b_{\sigma\tau\nu} = c_{\sigma\alpha} c_{\tau\beta} c_{\nu\gamma} b_{\alpha\beta\gamma}, \quad c_{\sigma\tau\nu\rho} = c_{\sigma\alpha} c_{\tau\beta} c_{\nu\gamma} c_{\rho\delta} c_{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (38b)$$

gdzie $c_{\sigma\alpha}$ są kosinusami kątów, jakie osie σ układu laboratoryjnego tworzą z osiami α układu molekularnego. Wobec powyższych transformacji możemy (38a) napisać następująco

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a + \omega_b}(\mathbf{E}^0) = \rho\beta \left(c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_a + \omega_b} + \frac{1}{kT} b_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\delta \right) \langle c_{\sigma\alpha} c_{\tau\beta} c_{\nu\gamma} c_{\rho\delta} \rangle_\Omega E_\rho^0. \quad (38c)$$

Uśredniając występujący tutaj iloczyn kosinusów kierunkowych na wszystkie możliwe orientacje molekuł otrzymujemy [58]

$$\begin{aligned} \langle c_{\sigma\alpha} c_{\tau\beta} c_{\nu\gamma} c_{\rho\delta} \rangle_\Omega = & \frac{1}{30} \{ (4\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\rho} + \\ & + (4\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}) \delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\rho} + (4\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}) \delta_{\sigma\rho} \delta_{\tau\nu} \}, \end{aligned} \quad (38d)$$

wobec czego możemy (38c) zapisać w ostatecznej postaci

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a + \omega_b}(\mathbf{E}^0) = \chi_{xxxy}^{\omega_a + \omega_b} \delta_{\sigma\tau} E_\nu^0 + \chi_{xyxy}^{\omega_a + \omega_b} \delta_{\sigma\nu} E_\tau^0 + \chi_{yxyx}^{\omega_a + \omega_b} \delta_{\tau\nu} E_\sigma^0. \quad (40)$$

W równaniu tym poszczególne składowe nieliniowej podatności makroskopowej wyrażają się przez polaryzowalności molekularne następująco [59]:

$$\begin{aligned} \chi_{xxxy}^{\omega_a + \omega_b} &= \frac{\rho\beta}{30} \{ 4c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\omega_a + \omega_b} - c_{\alpha\beta\alpha\beta}^{\omega_a + \omega_b} - c_{\alpha\beta\beta\alpha}^{\omega_a + \omega_b} + \frac{1}{kT} (4b_{\alpha\alpha\beta}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\beta - b_{\alpha\beta\alpha}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\beta - b_{\alpha\beta\beta}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\alpha) \}, \\ \chi_{xyxy}^{\omega_a + \omega_b} &= \frac{\rho\beta}{30} \{ 4c_{\alpha\beta\alpha\beta}^{\omega_a + \omega_b} - c_{\alpha\beta\beta\alpha}^{\omega_a + \omega_b} - c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\omega_a + \omega_b} + \frac{1}{kT} (4b_{\alpha\beta\alpha}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\beta - b_{\alpha\beta\beta}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\alpha - b_{\alpha\alpha\beta}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\beta) \}, \\ \chi_{yxyx}^{\omega_a + \omega_b} &= \frac{\rho\beta}{30} \{ 4c_{\alpha\beta\beta\alpha}^{\omega_a + \omega_b} - c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\omega_a + \omega_b} - c_{\alpha\beta\alpha\beta}^{\omega_a + \omega_b} + \frac{1}{kT} (4b_{\alpha\beta\beta}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\alpha - b_{\alpha\alpha\beta}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\beta - b_{\alpha\beta\alpha}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\beta) \}. \end{aligned} \quad (41)$$

Łatwo zauważyć, że otrzymany wynik (40) jest szczególnym przypadkiem ogólnego związku fenomenologicznego

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a + \omega_b}(\mathbf{E}^0) = \chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{\omega_a + \omega_b} E_\rho^0 \quad (42)$$

bowiem dla ciała izotropowego mamy

$$\chi_{\sigma\tau\nu\rho}^{\omega_a + \omega_b} = \chi_{xxxy}^{\omega_a + \omega_b} \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\rho} + \chi_{xyxy}^{\omega_a + \omega_b} \delta_{\sigma\nu} \delta_{\tau\rho} + \chi_{yxyx}^{\omega_a + \omega_b} \delta_{\sigma\rho} \delta_{\tau\nu}. \quad (43)$$

W ujęciu molekularnym składowe tensora podatności makroskopowej (43) określone wyrażeniami (41) są wynikiem dwóch procesów mikroskopowych. Pierwszy z nich (człony niezależne od temperatury) ma charakter czysto deformacyjny polegający na nieliniowej polaryzacji elektronowej zachodzącej dla wszelkich symetrii molekularnych, ponieważ tensor $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ma różne od zera składowe nawet dla atomów w stanie podstawowym. Drugi proces (człony zależne od temperatury), zgodnie z teorią Langevina [4, 30], ma charakter statystyczny związany z reorientacją trwałych dipoli elektrycznych w stałym polu elektrycznym. Reorientacja dipolowa może być oczywiście wywołana również polem powoli zmiennym o częstości drgań poniżej dyspersji dipolowej [60].

Jeśli przyjmiemy tak jak poprzednio, że oddziałujące ze sobą w ośrodku dwie fale z wektorami elektrycznymi $\mathbf{E}(\omega_a)$ i $\mathbf{E}(\omega_b)$ rozchodzą się wzdłuż osi z , zaś stałe pole elektryczne działa wzdłuż osi y , wówczas równania (35) i (40) dają na składowe polaryzacji:

$$P_{ex}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p, \mathbf{E}^0) = \chi_{xxy}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) E_x(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_y(\omega_b, \mathbf{k}_b) + \chi_{xyx}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) E_y(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_x(\omega_b, \mathbf{k}_b), \quad (35a)$$

$$P_{ey}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{k}_p, \mathbf{E}^0) = \chi_{yxx}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) E_x(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_x(\omega_b, \mathbf{k}_b) + \chi_{yyy}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) E_y(\omega_a, \mathbf{k}_a) E_y(\omega_b, \mathbf{k}_b),$$

gdzie

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) &= \chi_{xxy}^{\omega_a + \omega_b} E_y^0, & \chi_{xyx}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) &= \chi_{xyx}^{\omega_a + \omega_b} E_y^0, \\ \chi_{yxx}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) &= \chi_{yxx}^{\omega_a + \omega_b} E_y^0, & \chi_{yyy}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) &= \chi_{yyy}^{\omega_a + \omega_b} E_y^0, \end{aligned} \quad (40a)$$

przy czym w molekularnym ujęciu mamy wyrażenia (41).

W przybliżeniu liniowym względem stałego pola elektrycznego E_y^0 podobnie do (30) zachodzi następująca relacja symetrii

$$\chi_{yyy}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) = \chi_{xxy}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) + \chi_{xyx}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) + \chi_{yxx}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0). \quad (44)$$

Uwzględniając (40) i (41) możemy powyższe zapisać w postaci molekularnej:

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{\omega_a + \omega_b}(E_y^0) &= \frac{\rho\beta}{15} \left\{ c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{\omega_a + \omega_b} + c_{\alpha\beta\alpha\beta}^{\omega_a + \omega_b} + c_{\alpha\beta\beta\alpha}^{\omega_a + \omega_b} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{kT} (b_{\alpha\alpha\beta}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\beta + b_{\alpha\beta\alpha}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\beta + b_{\alpha\beta\beta}^{\omega_a + \omega_b} \mu_\alpha) \right\} E_y^0. \end{aligned} \quad (45)$$

W przypadku jednej częstości ($\omega = \omega_a = \omega_b$) tensory $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}$ i $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega}$ są symetryczne względem wskaźników β i γ , wobec czego na podstawie (40) i (41) możemy napisać:

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{xyx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{120} \left\{ 3c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} - c_{\alpha\beta\beta\alpha}^{2\omega} + \frac{1}{kT} (3b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} \mu_\beta - b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} \mu_\alpha) \right\} E_y^0, \quad (46)$$

$$\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{60} \left\{ 2c_{\alpha\beta\beta\alpha}^{2\omega} - c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT_1} (2b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} \mu_\alpha - b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} \mu_\beta) \right\} E_y^0,$$

przy czym

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{60} \left\{ 2c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + c_{\alpha\beta\beta\alpha}^{2\omega} + \frac{1}{kT} (2b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} \mu_\beta + b_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} \mu_\alpha) \right\} E_y^0 = 2\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) + \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0). \quad (44a)$$

W tym przypadku równania (35a) możemy sprowadzić do postaci podanej przez Mayera [29]:

$$P_{ex}^{(2)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = 2\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) E_x(\omega, \mathbf{k}) E_y(\omega, \mathbf{k}), \quad (35b)$$

$$P_{ey}^{(2)}(2\omega, 2\mathbf{k}) = \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) E_x^2(\omega, \mathbf{k}) + \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) E_y^2(\omega, \mathbf{k}).$$

W nieobecności dyspersji elektronowej możemy tensor $b_{\alpha\beta\gamma}$ i $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ traktować jako całkowicie symetryczne i otrzymujemy na podstawie (46) następującą relację symetrii

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{xyx}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{1}{3}\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) \quad (47)$$

przy czym

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{20} \left\{ c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} \mu_\beta \right\} E_y^0. \quad (48)$$

Wyrażenia (41), (46) oraz (47) i (48) stosują się do molekuł o dowolnej symetrii i zastosujemy je teraz do kilku przypadków szczególnych.

Dla molekuł o symetrii grupy punktowej O_h (na przykład molekuły SF_6 lub UF_6) znikają wszystkie składowe tensorów μ_α i $b_{\alpha\beta\gamma}$, natomiast tensor $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ posiada 21 niezrównoważonych składowych, z których tylko 3 niezależne, wobec czego wyrażenia (46) przyjmują postać:

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{20} (c_{1111}^{2\omega} + 3c_{1122}^{2\omega} - c_{1221}^{2\omega}) E_y^0, \\ \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{20} (c_{1111}^{2\omega} + 4c_{1221}^{2\omega} - 2c_{1122}^{2\omega}) E_y^0. \end{aligned} \quad (46a)$$

Powyższe wyrażenia stosują się nie tylko do molekuł o symetrii oktaedrycznej, ale również do molekuł o symetrii tetraedrycznej T_d , bowiem dla tej symetrii, mimo iż tensor $b_{\alpha\beta\gamma}$ posiada różne od zera składowe (6 jednakowych składowych b_{123}), nie istnieje trwały dipol elektryczny ($\mu=0$). A więc w przypadku molekuł ze środkiem symetrii oraz innych molekuł niedipolowych, składowe tensora podatności elektrycznej zawierają tylko część niezależną od temperatury wynikającą z nieliniowej elektronowej polaryzacji trzeciego rzędu.

Dla molekuł posiadających trwałe dipole elektryczne dochodzi do głosu człon (zależny bezpośrednio od temperatury) wywołany sprzężeniem między reorientacją dipoli w stałym polu elektrycznym a nieliniową polaryzacją elektronową drugiego rzędu. Jeśli w szczególności molekuły posiadają symetrię grupy punktowej C_{6v} lub $C_{\infty v}$ (na przykład molekuły HCl, CO, NCN itd.), wówczas otrzymujemy na podstawie (46):

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{60} \left\{ c_{3333}^{2\omega} + 7c_{1122}^{2\omega} + c_{1221}^{2\omega} + 6c_{1133}^{2\omega} - 2c_{1331}^{2\omega} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu_3}{kT} (b_{333}^{2\omega} + 3b_{113}^{2\omega} - b_{311}^{2\omega}) \right\} E_y^0, \quad (46b) \\ \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{60} \left\{ c_{3333}^{2\omega} + 2c_{1122}^{2\omega} + 6c_{1221}^{2\omega} + 8c_{1331}^{2\omega} - 4c_{1133}^{2\omega} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu_3}{kT} (c_{333}^{2\omega} + 4b_{311}^{2\omega} - 2b_{113}^{2\omega}) \right\} E_y^0. \end{aligned}$$

Dla molekuł o niższej symetrii ilość składowych tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ jest dość znaczna, wobec czego dyskusja wyników staje się uciążliwa. W wielu wypadkach, a szczególnie dla molekuł silnie dipolowych, człon niezależny od temperatury może być pominięty w dyskusji,

ponieważ jest on na ogół co do wartości liczbowej mniejszy od członu zależnego od temperatury. W ten sposób wyrażenia (46) zastosowane do molekuł o symetrii grupy punktowej C_{2v} (na przykład molekuły H_2O , O_3 , H_2CO , CH_2Cl_2 , C_6H_5Cl , $C_6H_5NO_2$ itd.) przyjmują postać

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho\mu_3}{120kT} (2b_{333}^{2\omega} + 3b_{113}^{2\omega} + 3 \frac{2\omega}{223} - \frac{2\omega}{311} - b_{322}^{2\omega}) E_y^0, \quad (46c)$$

$$\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho\mu_3}{60kT} (b_{333}^{2\omega} + 2b_{311}^{2\omega} + 2b_{322}^{2\omega} - b_{113}^{2\omega} - b_{223}^{2\omega}) E_y^0.$$

Aby umożliwić przeprowadzenie oszacowań liczbowych należy jeszcze zaniedbać dyspersję elektronową, to znaczy stosować wzory (47) i (48), które dla drobin dipolowych osiowo symetrycznych możemy zapisać w prostej postaci (przyjmujemy, że moment dipolowy skierowany jest wzdłuż osi symetrii 3 molekuły)

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{20} \left\{ 5c^{2\omega} + \frac{3}{kT} b^{2\omega} \mu_3 \right\} E_y^0, \quad (48a)$$

gdzie

$$b^{2\omega} = b_{\alpha\beta}^{2\omega}/3 = (b_{113}^{2\omega} + b_{223}^{2\omega} + b_{333}^{2\omega})/3 \quad (49a)$$

oznacza średnią wartość nieliniowej polaryzowalności drugiego rzędu oraz

$$c^{2\omega} = c_{\alpha\beta\beta}^{2\omega}/5 = (3c_{3333}^{2\omega} + 8c_{1111}^{2\omega} + 12c_{1133}^{2\omega})/15 \quad (49b)$$

oznacza średnią wartość nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu [21].

3.3. ROLA KORELACJI MOLEKULARNYCH

Podobnie jak inne nieliniowe zjawiska optyczne (na przykład optyczna dwójłomność [61], nieliniowe rozpraszanie światła [23, 62]), również wytwarzanie drugiej harmonicznej światła w cieczech zależy w znacznym stopniu od rozmaitych wzajemnych oddziaływań molekularnych. Zagadnienie to można najogólniej ująć ilościowo za pomocą półmakroskopowej metody zapoczątkowanej przez Kirkwoda [63] w liniowej teorii dielektryków i rozszerzonej na nieliniowe zjawiska elektro- i magneto-optyczne [64]. W ujęciu półmakroskopowym przyjmujemy, że w izotropowym ciągłym ośrodku o przenikalności dielektrycznej ϵ_e rozpatrywana jest kulista próbka makroskopowych rozmiarów o objętości V i przenikalności ϵ . Jeśli nasz ośrodek znajduje się w zewnętrznym polu elektrycznym o dostatecznie dużym natężeniu E^e , wtedy wyróżniona w ośrodku kulista próbka stanie się anizotropowa, a jej anizotropia elektryczna opisana jest tensorem przenikalności elektrycznej $\epsilon_{\sigma\tau}$. Na ogół panujące w kulistej próbce makroskopowe pole elektryczne E różni się od pola zewnętrznego E^e przyłożone do ośrodka, przy czym wynikający z elektrostatyki dielektryków [43] związek między nimi jest [54]:

$$3\epsilon_e E_\sigma^e = (\epsilon_{\sigma\tau} + 2\epsilon_e \delta_{\sigma\tau}) E_\tau. \quad (50)$$

W szczególnym przypadku słabego pola elektrycznego, kiedy kulista próbka polaryzuje

się izotropowo i posiada przenikalność elektryczną $\varepsilon_{\sigma\tau} = \varepsilon_e \delta_{\sigma\tau}$, związek (50) sprowadza się do znanej powszechnie postaci wektorowej [43]:

$$\mathbf{E} = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon + 2\varepsilon_e} \mathbf{E}^e. \quad (50a)$$

Jeśli badana kulista próbka o objętości V zanurzona jest w ośrodku o przenikalności elektrycznej $\varepsilon_e = 1$ (na przykład gaz rozrzedzony lub próżnia), wtedy (50a) upraszcza się do postaci

$$\mathbf{E} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \mathbf{E}^e. \quad (50b)$$

Analogiczne związki zachodzą również dla oscylujących pól elektrycznych, jeśli zaznaczymy w tych związkach zależność przenikalności elektrycznych od częstości ω .

W ujęciu półmaktroskopowym polaryzację dipolową drugiego rzędu indukowaną w spolaryzowanej elektrycznie kulistej próbce przy częstości ω , możemy określić następująco [62] (dla prostoty zapisu nie zaznaczamy teraz zależności od wektorów falowych):

$$P_{\sigma\sigma}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{E}^e) = \frac{1}{V} \int M_{\sigma}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{E}^e) f(\Gamma, \mathbf{E}^e) d\Gamma. \quad (51)$$

Obecnie funkcja rozkładu statystycznego $f(\Gamma, \mathbf{E}^e)$ odnosi się w ogólności do całego ośrodka umieszczonego w stałym polu elektrycznym \mathbf{E}^e , kiedy jego mikroukłady (atomy, molekuly lub makromolekuly) znajdują się w konfiguracji Γ (zmienne konfiguracyjne Γ określają zarówno położenie \mathbf{r} , jak i orientację Ω mikroukładów). W przypadku niezbyt silnego pola \mathbf{E} możemy napisać w liniowym przybliżeniu [54]:

$$f(\Gamma, \mathbf{E}^e) = f(\Gamma, 0) \left(1 + \frac{1}{kT} \mathbf{M}_{\sigma} \mathbf{E}_{\sigma}^e(0) \right), \quad (52)$$

gdzie \mathbf{M} jest całkowitym dipolowym momentem elektrycznym ośrodka w nieobecności zewnętrznych pól.

Elektryczny moment dipolowy $\mathbf{M}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{E}^e)$ indukowany w kuli o objętości V przy częstości $\omega_p = \omega_a + \omega_b$ możemy przedstawić następującym rozwinięciem z dokładnością do liniowej polaryzacji wywołanej stałym polem elektrycznym

$$M_{\sigma}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{E}^0) = \beta \{ B_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a + \omega_b} + C_{\sigma\tau\nu\rho}^{\omega_a + \omega_b} E_{\rho}^e(0) + \dots \} E_{\tau}^e(\omega_a) E_{\nu}^e(\omega_b), \quad (53)$$

gdzie $B_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a + \omega_b}$ i $C_{\sigma\tau\nu\rho}^{\omega_a + \omega_b}$ są tensorami nieliniowej polaryzowalności drugiego i trzeciego rzędu odnoszącymi się do całej kuli o objętości V .

Uwzględniając (52) i (53) możemy elektryczną polaryzację dipolową (51) zapisać w postaci wyraźnej:

$$P_{\sigma\sigma}^{(2)}(\omega_p, \mathbf{E}^e) = \frac{\beta}{V} \left\langle C_{\sigma\tau\nu\rho}^{\omega_a + \omega_b} + \frac{1}{kT} B_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a + \omega_b} M_{\rho} \right\rangle E_{\tau}^e(\omega_a) E_{\nu}^e(\omega_b) E_{\rho}^e(0), \quad (54)$$

gdzie teraz symbol $\langle \rangle$ oznacza uśrednienie statystyczne z niezaburzoną funkcją rozkładu [61]:

$$f(\Gamma, 0) = \frac{\exp\left\{-\frac{U(\Gamma, 0)}{kT}\right\}}{\int \exp\left\{-\frac{U(\Gamma, 0)}{kT}\right\} d\Gamma}. \quad (52a)$$

Jeśli rozdzielimy całkowitą polaryzację elektryczną na część liniową \mathbf{P}_e^L oraz część nieliniową \mathbf{P}_e^{LN} , wówczas na zmianę polaryzacji możemy napisać w ogólności:

$$\Delta P_{e\sigma} = \left\{ \delta_{\sigma\tau} - \frac{4\pi}{3} \frac{\partial P_{e\tau}^L}{\partial E_\sigma^e} \right\}^{-1} P_{e\tau}^{NL} \quad (55)$$

albo uwzględniając znane równanie na tensor przenikalności elektrycznej

$$\varepsilon_{\sigma\tau} - \delta_{\sigma\tau} = 4\pi \frac{\partial P_{e\sigma}}{\partial E_\tau} \quad (56)$$

oraz związek (50)

$$\Delta P_{e\sigma} = \left(\frac{\varepsilon_{\sigma\tau} + 2\varepsilon_e \delta_{\sigma\tau}}{3\varepsilon_e} \right) P_{e\tau}^{NL}. \quad (55a)$$

Jeśli zaniedbamy anizotropię przenikalności elektrycznej, $\varepsilon_{\sigma\tau} = \varepsilon \delta_{\sigma\tau}$, wtedy otrzymujemy stąd znany związek wektorowy [10, 15b]:

$$\Delta \mathbf{P}_e = \left(\frac{\varepsilon + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right) \mathbf{P}_e^{NL}. \quad (55b)$$

Porównując (54) z fenomenologicznym wyrażeniem (35) oraz uwzględniając związek (55), otrzymujemy na nieliniową podatność elektryczną drugiego rzędu, w obecności stałego pola elektrycznego:

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a + \omega_b}(\mathbf{E}^0) = \frac{\beta}{V} \left\{ \delta_{\rho\sigma} - \frac{4\pi}{3} \frac{\partial P_{e\rho}^L}{\partial E_\sigma^e} \right\}^{-1} \left\langle C_{\rho\lambda\mu\varepsilon}^{\omega_a + \omega_b} + \frac{1}{kT} B_{\rho\lambda\mu}^{\omega_a + \omega_b} M_\varepsilon \right\rangle \frac{\partial E_\lambda^e(\omega_a)}{\partial E_x(\omega_a)} \frac{\partial E_\mu^e(\omega_b)}{\partial E_y(\omega_b)} E_\varepsilon^e(0) \quad (57)$$

albo uwzględniając (50) oraz (56):

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a + \omega_b}(\mathbf{E}^0) = \frac{\beta}{V} \left\langle C_{\rho\lambda\mu\varepsilon}^{\omega_a + \omega_b} + \frac{1}{kT} B_{\rho\lambda\mu}^{\omega_a + \omega_b} M_\varepsilon \right\rangle R_{\rho\sigma}^{\omega_a + \omega_b} R_{\lambda\tau}^{\omega_a} R_{\mu\nu}^{\omega_b} R_{\varepsilon\eta}^0 E_\eta(0), \quad (57a)$$

gdzie wprowadziliśmy tensorowe parametry pól elektrycznych:

$$R_{\lambda\tau}^{\omega_a} = \frac{\partial E_\lambda^e(\omega_a)}{\partial E_\tau(\omega_a)} = \left(\frac{\varepsilon_{\lambda\tau}^{\omega_a} + 2\varepsilon_e \delta_{\lambda\tau}}{3\varepsilon_e} \right) \text{ itd.} \quad (58)$$

W przypadku ciała izotropowego możemy po prawej stronie (57a) wykonać średniowanie na wszystkie możliwe kierunki pól elektrycznych względem osi układu laboratoryjnego i otrzymamy:

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega_a + \omega_b}(\mathbf{E}^0) = (\chi_{xxxy}^{\omega_a + \omega_b} \delta_{\rho\lambda} \delta_{\mu\varepsilon} + \chi_{xyxy}^{\omega_a + \omega_b} \delta_{\rho\mu} \delta_{\lambda\varepsilon} + \chi_{yxyx}^{\omega_a + \omega_b} \delta_{\rho\varepsilon} \delta_{\lambda\mu}) R_{\rho\sigma}^{\omega_a + \omega_b} R_{\lambda\tau}^{\omega_a} R_{\mu\nu}^{\omega_b} R_{\varepsilon\eta}^0 E_\eta(0), \quad (59)$$

gdzie teraz składowe tensora podatności trzeciego rzędu mają postać

$$\begin{aligned}\chi_{xxyy}^{\omega_a+\omega_b} &= \frac{\beta}{30V} \left\langle C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_a+\omega_b} + \frac{1}{kT} B_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_a+\omega_b} M_\delta \right\rangle (4\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}), \\ \chi_{xyxy}^{\omega_a+\omega_b} &= \frac{\beta}{30V} \left\langle C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_a+\omega_b} + \frac{1}{kT} B_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_a+\omega_b} M_\delta \right\rangle (4\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta}), \\ \chi_{yyxx}^{\omega_a+\omega_b} &= \frac{\beta}{30V} \left\langle C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\omega_a+\omega_b} + \frac{1}{kT} B_{\alpha\beta\gamma}^{\omega_a+\omega_b} M_\delta \right\rangle (4\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} - \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}).\end{aligned}\quad (60)$$

Wyrażenia (59) i (60) określają ogólny wynik metody półmakroskopowej stosujący się do dowolnego izotropowego ciała. Szczegółową dyskusję przeprowadzimy dla bardzo uproszczonego przypadku; przyjmiemy mianowicie $\omega = \omega_a = \omega_b$, zaniedbamy dyspersję elektronową oraz anizotropię parametrów pól (58):

$$R_{\lambda\tau}^\omega = R_\omega \delta_{\lambda\tau} = \left(\frac{\varepsilon^\omega + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right) \delta_{\lambda\tau}. \quad (58a)$$

Powyższe założenia redukują wyrażenia (59) i (60) do prostej postaci

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{2\omega}(\mathbf{E}^0) = \frac{1}{3} \chi_{yyyy}^{2\omega} R_{2\omega} R_\omega^2 R_0 (\delta_{\sigma\tau} E_\nu^0 + \delta_{\sigma\nu} E_\tau^0 + \delta_{\tau\nu} E_\sigma^0) \quad (59a)$$

$$\chi_{yyyy}^{2\omega} = 3\chi_{xxyy}^{2\omega} = 3\chi_{xyxy}^{2\omega} = 3\chi_{yyxx}^{2\omega} = \frac{1}{20V} \left\langle C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} B_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} M_\beta \right\rangle. \quad (60a)$$

a) Ciecze dipolowe. Niech w objętości V znajduje się N jednakowych molekuł dipolowych, które nie zmieniają swoich własności optycznych ani elektrycznych podczas wzajemnego oddziaływania krótkiego zasięgu. W tym przypadku, parametry makroskopowe w równaniu (60a) możemy wyrazić przez odpowiadające im parametry molekularne:

$$M_\alpha = \sum_{p=1}^N \mu_\alpha^{(p)}, \quad B_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} = \sum_{p=1}^N b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega(p)}, \quad C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega} = \sum_{p=1}^N c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega(p)}, \quad (61)$$

i możemy napisać

$$\chi_{yyyy}^{2\omega} = \frac{1}{20V} \left\langle \sum_{p=1}^N c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega(p)} + \frac{1}{kT} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega(p)} \mu_\beta^{(q)} \right\rangle. \quad (60b)$$

Za pomocą metod klasycznej mechaniki statystycznej ośrodków gęstych [65] możemy powyższe wyrażenie sprowadzić do postaci:

$$\chi_{yyyy}^{2\omega} = \frac{\rho}{20} \left(c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} b_{\gamma\gamma\alpha}^{2\omega} \mu_\beta K_{\alpha\beta} \right), \quad (62)$$

która różni się od postaci gazowej (48) tensorem kątowym korelacji molekularnych

$$K_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \rho \int c_{\alpha\beta}^{(pq)} g(\Gamma_{pq}) d\Gamma_{pq}. \quad (63)$$

Tutaj $c_{\alpha\beta}^{(pq)}$ jest kosinusem kąta, jaki oś α molekuly p tworzy z osią β molekuly q , natomiast $g(\Gamma_{pq})$ jest funkcją korelacji między molekułami p i q , których wzajemną konfiguracją jest Γ_{pq} .

W nieobecności korelacji kątowych drugi człon tensora (63) znika i wtedy $K_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$, co pociąga za sobą przejście wyrażenia (62) w wyrażenie (48) słuszne dla stanu gazowego. Jeśli w ośrodku występują wzajemne oddziaływania molekuł, wtedy przyjmując, że moment dipolowy skierowany jest wzdłuż osi symetrii molekuly sprowadzamy tensor korelacji (63) do parametru korelacji kątowych,

$$K \equiv K_{33} = 1 + \rho \int \cos \theta_{pq} g(\Gamma_{pq}) d\Gamma_{pq} \quad (63a)$$

jaki Kirkwood [63] wprowadził do liniowej teorii dielektryków dipolowych; przy czym θ_{pq} jest kątem między kierunkami dipoli elektrycznych molekuł p i q .

Oprócz statystycznych korelacji krótkiego zasięgu opisanych parametrem (63a), Kirkwood [63] uwzględnił również zmiany momentu dipolowego wywołane wpływem otaczającego ośrodka. Otrzymał on na podstawie modelu Onsagera [66] wzór:

$$\mu^* = \left(\frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \right) \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right) \mu, \quad (64)$$

w którym ϵ_0 i ϵ_∞ oznaczają przenikalności elektryczne cieczy dla częstości odpowiednio zerowej i nieskończenie wielkiej.

Jeśli chcemy w wyrażeniu (62) uwzględnić również korelacje elektrostatyczne długiego zasięgu, wtedy należy wprowadzić do niego składową efektywnego momentu dipolowego (64). Zgodnie ze wzorem (64) mamy zawsze $\mu^* > \mu$, a więc siły dalekiego zasięgu powiększają temperaturowo zależną część podatności elektrycznej (62). Natomiast siły krótkiego zasięgu interweniujące poprzez parametr korelacji kątowych (63) mogą powiększać, jak i pomniejszać nieliniową podatność elektryczną. Dzieje się tak dlatego, że na ogół dla molekuł, których moment dipolowy jest skierowany wzdłuż krótszej osi, jak w przypadku CHCl_3 , parametr korelacji jest większy od jedności, a mniejszy od jedności jest wtedy, gdy moment dipolowy leży wzdłuż dłuższej osi molekuly ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ lub $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Jeśli w szczególności przyjmiemy, że dana drobina oddziałuje tylko z jedną sąsiednią molekułą, wtedy parametr Kirkwoda (63a) przyjmuje następujące wartości zależne od kąta, jaki tworzą ze sobą dwa sprzężone dipole elektryczne:

$$K = 1 + \langle \cos \theta_{pq} \rangle = \begin{cases} 0 & \text{dla } \theta_{pq} = 180^\circ, \\ 1 & \text{dla } \theta_{pq} = 90^\circ, \\ 2 & \text{dla } \theta_{pq} = 0^\circ, \end{cases} \quad (63b)$$

a więc zmieniające się od zera, dla antyrównoległej orientacji dipoli, do wartości 2, dla równoległej orientacji dipoli. Zatem w ośrodkach zagęszczonych rola reorientacji dipoli elektrycznych w wytwarzaniu drugiej harmonicznej zależy w znacznej mierze od budowy molekuł i rodzaju ich wzajemnego oddziaływania.

b) Ciecze niedipolowe. W ośrodkach silnie zagęszczonych istnieją elektryczne pola molekularne F nawet wtedy, kiedy nie działają na ośrodek żadne pola zewnętrzne. Dzięki fluktuacjom pól molekularnych mogą powstać w molekułach niedipolowych in-

dukowane momenty elektryczne wyższych rzędów. W ten sposób w obszarach o rozmiarach molekularnych naruszona zostaje symetria zgodnie z wyrażeniami [31, 62]

$$M_\alpha = \sum_{p=1}^N \alpha_{\alpha\beta}^{(p)} F_\beta^{(p)}, \quad B_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} = \sum_{p=1}^N c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega(p)} F_\delta^{(p)} + \dots, \quad (65)$$

w których $\alpha_{\alpha\beta}^{(p)}$ oznacza liniową polaryzowalność elektryczną molekuly p wywołaną polem elektrycznym $\mathbf{F}^{(p)}$ sąsiednich molekuł ośrodka.

Podstawiając (65) do (60a) oraz ograniczając się do dwójkowych korelacji i zaniebując dla prostoty anizotropie tensorów $\alpha_{\alpha\beta}$ i $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ otrzymujemy:

$$\chi_{yyyy}^{2\omega} = \frac{\rho}{4} c^{2\omega} \left(1 + \frac{\alpha}{kT} \langle F^2 \rangle \right), \quad (66)$$

gdzie $c^{2\omega}$ jest określone przez (49b), $\alpha = \alpha_{\beta\beta}/3$ jest średnią elektryczną polaryzowalnością molekuly, zaś $\langle F^2 \rangle$ oznacza średnią statystyczną wartość kwadratu elektrycznego pola molekularnego [62]:

$$\langle F^2 \rangle = \frac{\rho}{3} \int \langle F_\alpha^{(pq)} F_\alpha^{(pq)} \rangle_\Omega g(r_{pq}) d\mathbf{r}_{pq}, \quad (67)$$

gdzie mamy średnią na wszystkie możliwe orientacje molekuł:

$$\langle F_\alpha^{(pq)} F_\alpha^{(pq)} \rangle_\Omega = \int F_\alpha^{(pq)} F_\alpha^{(pq)} f(\Omega, 0) d\Omega_p d\Omega_q, \quad (68)$$

przy czym $g(r_{pq})$ jest funkcją korelacji radialnych między molekułami p i q znajdującymi się w odległości r_{pq} [65] oraz $F_\alpha^{(pq)}$ oznacza składową pola elektrycznego wytworzonego przez momenty elektryczne molekuly q w środku drugiej molekuly p .

Wyrażenie (66) pokazuje, że również w cieczach niedipolowych istnieje temperaturowa część nieliniowej podatności elektrycznej wywołana reorientacją dipoli elektrycznych, indukowanych w molekułach, przez pola elektryczne bezpośrednio je otaczających molekuł ośrodka.

Rozważmy teraz molekuły posiadające symetrię względem osi 3, określonej wektorem jednostkowym \mathbf{k} , wzdłuż której moment kwadrupolowy¹⁵ wynosi Θ . Pole elektryczne wywołane w środku molekuly p przez moment kwadrupolowy Θ_q molekuly q jest [67]:

$$F^{(pq)} = \frac{3}{2} \Theta_q r_{pq}^{-5} \{ (5 \cos^2 \theta_q - 1) \mathbf{r}_{pq} - 2 r_{pq} \mathbf{k}_q \cos \theta_q \}, \quad (68a)$$

gdzie θ_q jest kątem, jaki wektor symetrii molekuly \mathbf{k}_q tworzy z wektorem \mathbf{r}_{pq} , to jest $\mathbf{r}_{pq} \cdot \mathbf{k}_q = r_{pq} \cos \theta_q$. Kwadrat powyższego pola jest

$$F_\alpha^{(pq)} F_\alpha^{(pq)} = \mathbf{F}^{(pq)} \cdot \mathbf{F}^{(pq)} = \frac{9}{4} \Theta_q^2 r_{pq}^{-8} (5 \cos^4 \theta_q - 2 \cos^2 \theta_q + 1) \quad (68b)$$

¹⁵ W ogólnym przypadku składowe tensora momentu kwadrupolowego określone są następująco [69]

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_n e_n (3 r_{n\alpha} r_{n\beta} - r_n^2 \delta_{\alpha\beta}),$$

gdzie e_n jest n -tym ładunkiem elektrycznym, zaś \mathbf{r}_n jest jego promieniem wodzącym, przy czym sumowanie rozciąga się na wszystkie ładunki w molekułce. Tensor $\Theta_{\alpha\beta}$ jest symetryczny i suma jego diagonalnych składowych równa się zeru $\delta_{\alpha\beta}$ $\Theta_{\alpha\beta} = \Theta_{\alpha\alpha} = \Theta_{11} + \Theta_{22} + \Theta_{33} = 0$. Jeśli molekuła posiada symetrię względem osi głównej 3, wtedy $\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \Theta (3 k_\alpha k_\beta - \delta_{\alpha\beta})$, gdzie $\Theta = \sum_n e_n (r_{n3}^2 - r_{n1}^2)$. W tym przypadku różne od zera są składowe $\Theta_{33} = -2\Theta_{11} = -2\Theta_{22} = \Theta$.

wobec czego otrzymujemy zgodnie z (68) po uśrednieniu z jednakowym prawdopodobieństwem

$$\langle F_{\alpha}^{(pq)} F_{\alpha}^{(pq)} \rangle_{\Omega} = 3\Theta^2 r_{pq}^{-8} \quad (68c)$$

i po podstawieniu do (67)

$$\langle F^2 \rangle = \Theta^2 \langle r^{-8} \rangle, \quad (67a)$$

gdzie wprowadziliśmy średnie statystyczne wartości [68]

$$\langle r^{-n} \rangle = 4\pi\rho \int r_{pq}^{2-n} g(r_{pq}) dr_{pq}. \quad (69)$$

Podstawiając (67a) do wzoru (66) otrzymujemy na nieliniową podatność cieczy kwadrupolowych

$$\chi_{yyyy}^{2\omega} = \frac{\rho}{4} c^{2\omega} \left(1 + \frac{\alpha\Theta^2}{kT} \langle r^{-8} \rangle \right). \quad (66a)$$

Wyrażenie (66) stosuje się również do molekuł o symetrii tetraedrycznej nie posiadających momentu dipolowego ani kwadrupolowego; pierwszymi niezerowymi momentami są moment oktopolowy¹⁶ Ω oraz heksadekapolowy Φ [69]. Dla molekuł tetraedrycznych otrzymujemy [62]:

$$\langle F^2 \rangle = \frac{16}{5} \Omega^2 \langle r^{-10} \rangle + \frac{80}{7} \Phi^2 \langle r^{-12} \rangle \quad (67b)$$

wobec czego nieliniowa podatność (66) daje

$$\chi_{yyyy}^{2\omega} = \frac{\rho}{4} c^{2\omega} \left\{ 1 + \frac{\alpha}{kT} \left(\frac{16}{5} \Omega^2 \langle r^{-10} \rangle + \frac{80}{7} \Phi^2 \langle r^{-12} \rangle \right) \right\}. \quad (66b)$$

Jeśli w wyrażeniu tym położymy $\Omega=0$, wówczas stosuje się ono do molekuł oktaedrycznych, których pierwszym niezerowym momentem elektrycznym jest heksadekapol Φ .

4. PODWOJENIE CZĘSTOŚCI ŚWIATŁA W OBECNOŚCI NASYCENIA ELEKTRYCZNEGO

Jeśli izotropowy ośrodek znajduje się w bardzo silnym polu elektrycznym wtedy jego molekuły mogą doznać całkowitego skierowania wzdłuż kierunku działania pola. W tym przypadku nie możemy już więcej stosować liniowego przybliżenia [39] na funkcję rozkładu statystycznego, która w ogólności ma postać następującą [2]:

$$f(\Omega, \mathbf{E}^0) = \frac{\exp \left\{ -\frac{u(\Omega, \mathbf{E}^0)}{kT} \right\}}{\int \exp \left\{ -\frac{u(\Omega, \mathbf{E}^0)}{kT} \right\} d\Omega}. \quad (70)$$

¹⁶ Ponieważ składowe tensora momentu oktopolowego mają w ogólnym przypadku postać

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2} \sum_n e_n \{ 5r_{n\alpha} r_{n\beta} r_{n\gamma} - r_n^2 (r_{n\alpha} \delta_{\beta\gamma} + r_{n\beta} \delta_{\gamma\alpha} + r_{n\gamma} \delta_{\alpha\beta}) \},$$

przeto dla symetrii tetraedrycznej różne od zera są składowe $\Omega = \Omega_{123} = \frac{5}{2} \sum e_n r_{n1} r_{n2} r_{n3}$. Moment heksadekapolowy definiujemy tutaj następująco [69]:

$$\Phi = \frac{7}{8} \sum_n e_n (3r_{n1}^2 r_{n3}^2 - r_n^4).$$

Występującą tutaj energię potencjalną molekuly możemy zapisać z dokładnością do kwadratu natężenia pola elektrycznego [2]

$$u(\Omega, \mathbf{E}^0) = -\mu_\sigma E_\sigma^0 - \frac{1}{2} \alpha_{\sigma\tau}^{\omega} E_\sigma^0 E_\tau^0 = -\mu_\alpha c_{\sigma\alpha} E_\sigma^0 - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} c_{\sigma\alpha} c_{\tau\beta} E_\sigma^0 E_\tau^0. \quad (71)$$

Podstawiając do rozwinięcia (38) wzory transformacyjne (38b) możemy napisać na nieliniową podatność optyczną opisującą podwojenie częstości światła:

$$\chi_{\sigma\tau\nu}^{2\omega}(\mathbf{E}^0) = \frac{\rho}{4} \int c_{\sigma\alpha} c_{\tau\beta} c_{\nu\gamma} (b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} + c_{\rho\delta} c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega} E_\rho^0) f(\Omega, \mathbf{E}^0) d\Omega. \quad (72)$$

Powyższe wzory (70) - (72) określają matematyczną postać naszego zagadnienia, którego konkretne rozwiązanie wymaga przyjęcia upraszczających założeń w odniesieniu do symetrii molekuł oraz warunków obserwacji doświadczalnej. Jeśli mianowicie przyjmujemy jak poprzednio, że stałe pole elektryczne \mathbf{E}^0 działa wzdłuż osi y układu laboratoryjnego, a wiązka światła rozchodzi się wzdłuż osi Z , wówczas potrzebne nam będą następujące kosinusy kierunkowe wyrażone przez kąty Eulera [2]

$$\begin{aligned} c_{x1} &= \cos \vartheta \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi, \\ c_{x2} &= \cos \vartheta \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi, \\ c_{x3} &= -\sin \vartheta \cos \psi \\ c_{y1} &= \sin \vartheta \sin \varphi, \\ c_{y2} &= \sin \vartheta \cos \varphi, \\ c_{y3} &= \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (73)$$

Zgodnie z powyższymi wzorami nasze zagadnienie uprościmy znacznie jeśli przyjmujemy, że dipole elektryczne μ skierowane są wzdłuż osi 3 symetrii molekuly, która z polem elektrycznym E_y^0 tworzy kąt ϑ . W tym szczególnym przypadku energia potencjalna molekuly (71) upraszcza się do postaci

$$u(\vartheta, E_y^0) = -\mu_3 E_y^0 \cos \vartheta - \frac{1}{2} (\alpha_{33} - \alpha_{11}) (\cos^2 \vartheta - \frac{1}{3}) E_y^{02} \quad (71a)$$

wobec czego funkcja rozkładu (70) wyraża się teraz tylko przez kąt ϑ :

$$f(\vartheta, E_y^0) = \frac{\exp(p \cos \vartheta \pm q \cos^2 \vartheta)}{4\pi^2 \int_0^\pi \exp(p \cos \vartheta \pm q \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}, \quad (70a)$$

gdzie wprowadziliśmy bezwymiarowe parametry reorientacji dipola elektrycznego oraz elipsoidy polaryzowalności molekuly [70]:

$$p = \frac{\mu_3 E_y^0}{kT}, \quad (73a)$$

$$q = \frac{|\alpha_{33} - \alpha_{11}|}{2kT} E_y^{02}. \quad (73b)$$

Znak „+” w funkcji (70a) odnosi się do molekuł o dodatniej anizotropii elektrycznej, kiedy $\alpha_{33} > \alpha_{11}$ (na przykład molekuly HCl, CH₃Cl lub CH₃J), natomiast znak „-” do molekuł o ujemnej anizotropii, kiedy $\alpha_{33} < \alpha_{11}$ (molekuła CHCl₃).

4.1. SUBSTANCJE DIPOŁOWE

Funkcja rozkładu statystycznego w postaci (70a) stosuje się do licznych molekuł dipolowych o symetriach grup punktowych C_{3v} (NH_3 , CHCl_3 , CH_3J etc.), C_{4v} (molekuła Br F_5), C_{6v} oraz $C_{\infty v}$ (HCl , CO , NO etc.). Ponieważ nie zależy ona od kątów azymutalnych φ i ψ , przeto możemy przy obliczaniu nieliniowej podatności w postaci (72) przeprowadzić najpierw całkowanie na wszystkie możliwe wartości kątów φ i ψ co uprości znacznie końcowe rezultaty. W ten sposób otrzymujemy dla molekuł dipolowych osiowo symetrycznych, jeśli opuścimy człon związany z tensorem polaryzowalności $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega}$:

$$\begin{aligned}\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \chi_{xyx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{8} \{ (b_{333}^{2\omega} - b_{311}^{2\omega}) L_1(p, \pm q) + (2b_{113}^{2\omega} + b_{311}^{2\omega} - b_{333}^{2\omega}) L_3(p, \pm q) \}, \\ \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{8} \{ (b_{333}^{2\omega} - 2b_{113}^{2\omega} + b_{311}^{2\omega}) L_1(p, \pm q) + (2b_{113}^{2\omega} + b_{311}^{2\omega} - b_{333}^{2\omega}) L_3(p, \pm q) \}, \\ \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{4} \{ (2b_{113}^{2\omega} + b_{311}^{2\omega}) L_1(p, \pm q) + (b_{333}^{2\omega} - 2b_{113}^{2\omega} - b_{311}^{2\omega}) L_3(p, \pm q) \}. \quad (74)\end{aligned}$$

Wprowadziliśmy tutaj uogólnione funkcje Langevina zdefiniowane wobec (70a) następująco:

$$L_n(p, \pm q) = \frac{\int_0^\pi \cos^n \vartheta \exp(p \cos \vartheta \pm q \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \exp(p \cos \vartheta \pm q \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}. \quad (75)$$

W szczególności dla molekuł silnie dipolowych o niezmiernie małej anizotropii elektrycznej ($p \gg q$) otrzymujemy z (75) na funkcje Langevina n -tego rzędu [64]

$$L_n(p) = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{(n-k)!} \frac{(-1)^k e^p - (-1)^n e^{-p}}{p^k (e^p - e^{-p})}, \quad (76)$$

a stąd dla $n=1, 2, 3, 4, \dots$

$$\begin{aligned}L_1(p) &= L(p) = \coth p - \frac{1}{p}, & L_2(p) &= 1 - \frac{2}{p} L(p), \\ L_3(p) &= \left(1 + \frac{6}{p^2}\right) L(p) - \frac{2}{p}, & & \\ L_4(p) &= 1 + \frac{8}{p^2} - \frac{4}{p} \left(1 + \frac{6}{p^2}\right) L(p), \dots\end{aligned} \quad (76a)$$

gdzie $L(p)$ jest znaną funkcją Langevina [30]. Rysunek 1 przedstawia wykresy funkcji (76a).

W przypadku niezbyt silnej reorientacji dipoli, kiedy $p < 1$ (małe wartości momentów dipolowych μ , słabe natężenie pola E lub wysokie temperatury) możemy funkcje Langevina (76) rozwinąć na szereg według potęg p i otrzymany dla n nieparzystych z wystarczającą dokładnością:

$$L_1(p) = \frac{p}{3} - \frac{p^3}{45} + \frac{2p^5}{945} - \dots, \quad (76b)$$

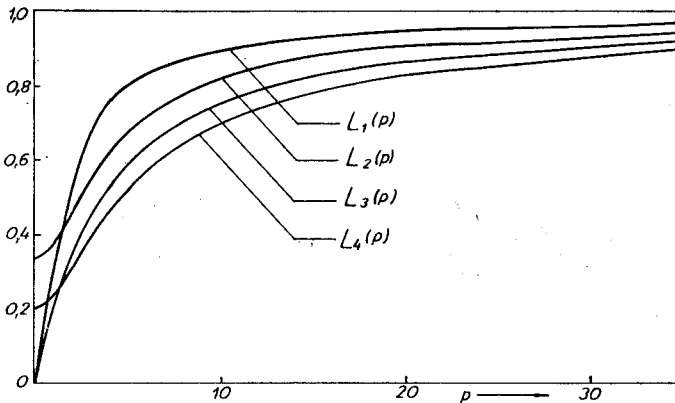
$$L_3(p) = \frac{p}{5} - \frac{p^3}{105} + \frac{4p^5}{4725} - \dots$$

Jeśli w powyższych rozwinięciach ograniczymy się do wyrazu liniowego względem p , wtedy wyrażenia (74) na składowe podatności upraszczają się do postaci

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho\mu_3}{60kT} (b_{333}^{2\omega} + 3b_{113}^{2\omega} - b_{311}^{2\omega}) E_y^0,$$

$$\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho\mu_3}{60kT} (b_{333}^{2\omega} - 2b_{113}^{2\omega} + 4b_{311}^{2\omega}) E_y^0,$$

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho\mu_3}{60kT} (3b_{333}^{2\omega} + 4b_{113}^{2\omega} - 2b_{311}^{2\omega}) E_y^0. \quad (74a)$$



Rys. 1. Wykresy funkcji Langevina (76a) dla reorientacji trwałych dipoli elektrycznych

Fig. 1. Langevin functions, Eqs (76a), for reorientation of permanent electric dipoles

Widzimy, że w przybliżeniu liniowym względem natężenia pola elektrycznego spełniony jest związek symetrii makroskopowej

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = 2\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) + \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0), \quad (44a)$$

k który jest szczególnym przypadkiem związku (44) dla $\omega = \omega_a = \omega_b$, kiedy to zachodzi równość $\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)$.

Dla dużych wartości parametru reorientacji, $p \geq 10$ (znaczące wartości momentów dipolowych μ , silne pole elektryczne lub niskie temperatury) możemy funkcje Langevina (76) sprowadzić do postaci:

$$L_n(p) = 1 + \sum_{k=1}^n \frac{n!}{(n-k)!} \left(-\frac{1}{p}\right)^k, \quad (76c)$$

które w granicy dla $p \rightarrow \infty$ zmierzają do wartości 1.

Wobec (76c) możemy wyrażenia (74) przepisać następująco w wystarczającym przybliżeniu:

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{4} \left\{ b_{113}^{2\omega} + (b_{333}^{2\omega} - b_{311}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega}) \frac{kT}{\mu_3 E_y^0} \right\}, \\ \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{4} \left\{ b_{311}^{2\omega} + (b_{333}^{2\omega} - 2b_{311}^{2\omega} - 2b_{113}^{2\omega}) \frac{kT}{\mu_3 E_y^0} \right\}, \\ \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{4} \left\{ b_{333}^{2\omega} + (2b_{311}^{2\omega} + 4b_{113}^{2\omega} - 3b_{333}^{2\omega}) \frac{kT}{\mu_3 E_y^0} \right\}. \end{aligned} \quad (74b)$$

Na podstawie (74) i (74b) widzimy, że w przypadku silnej reorientacji dipoli elektrycznych nie zachodzą na ogół związki symetrii (44a) i (47). W szczególności w granicznym przypadku, kiedy $p \rightarrow \infty$ funkcje Langevina (76c) dążą do swej wartości maksymalnej 1, czyli do nasycenia elektrycznego, które powoduje, że wyrażenia (74) lub (74b) redukują się do prostych wyników:

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0 \rightarrow \infty) = \frac{\rho}{4} b_{113}^{2\omega}, \quad \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0 \rightarrow \infty) = \frac{\rho}{4} b_{311}^{2\omega}, \quad \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0 \rightarrow \infty) = \frac{\rho}{4} b_{333}^{2\omega}. \quad (74c)$$

Widzimy, że w obecności nasycenia elektrycznego, gdy wszystkie dipole elektryczne ustawione są wzdłuż linii sił pola elektrycznego, symetria makroskopowa składowych tensora podatności optycznej $\chi_{\sigma\tau\tau}^{2\omega}(E^0 \rightarrow \infty)$ utożsamia się z symetrią odpowiednich składowych tensora nieliniowej polaryzowalności optycznej $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}$ indywidualnych molekuł.

Na podstawie (74) lub (74b) można zauważyć, że związki makroskopowej symetrii (44a) i (47) mogą być spełnione również dla silnego pola elektrycznego, jeśli spełniony będzie równocześnie związek

$$3b_{113}^{2\omega} = 3b_{311}^{2\omega} = b_{333}^{2\omega} \quad (47a)$$

odnoszący się do symetrii molekularnej.

Wyrażenia (74a), (74b), (74c) oraz (47a) dają możliwość bezpośredniego określenia wartości poszczególnych składowych tensora $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}$ dla określonych symetrii molekuł dipolowych.

Przyjmując związki (47a) otrzymujemy na podstawie (74) następujący związek:

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = 3\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = 3\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} b_{333}^{2\omega} L(p). \quad (44b)$$

A więc w nieobecności dyspersji elektronowej, kiedy spełniony jest związek (47a), składowe nieliniowej podatności optycznej drugiego rzędu (44b) zmieniają się pod wpływem stałego pola elektrycznego E^0 analogicznie jak polaryzacja elektryczna dielektryków izotropowych, która zgodnie z teorią Langevina [30] i Debye'a [60] wynosi

$$P_e = \rho \mu L(p).$$

Gdy anizotropia elektryczna dipolowych molekuł jest znaczna, wtedy otrzymujemy z (75) dla $q \neq 0$ [71]:

$$L_n(p, \pm q) = \frac{e^{\mp \left(\frac{p^2}{4q} + q \right)} \int_{Z_1}^{Z_2} \left(t - \frac{p}{2\sqrt{q}} \right)^n e^{\pm t^2} dt, \quad (77)$$

gdzie

$$I(p, \pm q) = \frac{1}{2} e^{\mp \left(\frac{p^2}{4q} + q \right)} \int_{Z_1}^{Z_2} e^{\pm t^2} dt \quad (78)$$

są całkami dającymi się tabelaryzować [72, 73] w granicach

$$Z_1 = -\sqrt{q} \pm \frac{p}{2\sqrt{q}}, \quad Z_2 = \sqrt{q} \pm \frac{p}{2\sqrt{q}}.$$

Korzystając ze wzoru rekurencyjnego

$$\int t^n e^{\pm t^2} dt = \pm \frac{1}{2} t^{n-1} e^{\pm t^2} \mp \frac{n-1}{2} \int t^{n-2} e^{\pm t^2} dt,$$

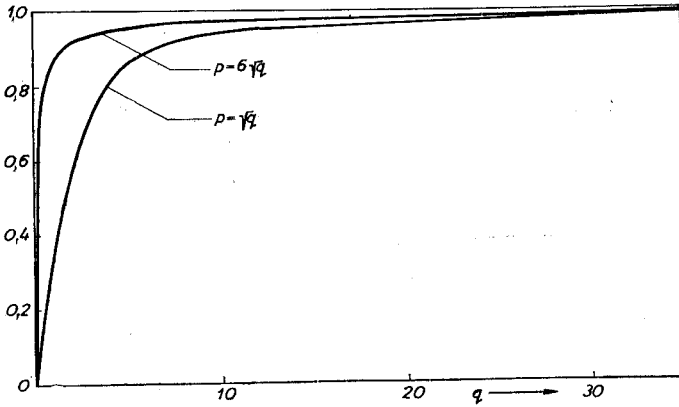
otrzymujemy ostatecznie na podstawie (77) dla $n=1, 2, 3, 4$

$$\begin{aligned} L_1(p, \pm q) &= \mp \frac{p}{2q} \pm \frac{e^p - e^{-p}}{4q^{1/2} I(p, \pm q)}, \\ L_2(p, \pm q) &= \frac{p^2 \mp 2q}{4q^2} \pm \frac{e^p + e^{-p}}{4q^{1/2} I(p, \pm q)} - \frac{p(e^p - e^{-p})}{8q^{3/2} I(p, \pm q)}, \\ L_3(p, \pm q) &= \mp \frac{p(p^2 \mp 6q)}{8q^3} - \frac{p(e^p + e^{-p})}{8q^{3/2} I(p, \pm q)} \pm \frac{(p^2 \mp 4q + 4q^2)(e^p - e^{-p})}{16q^{5/2} I(p, \pm q)}, \\ L_4(p, \pm q) &= \frac{p^4 + 12q(q \mp p^2)}{16q^4} \pm \frac{(p^2 \mp 6q + 4q^2)(e^p + e^{-p})}{16q^{5/2} I(p, \pm q)} - \frac{p(q^2 + 4q^2 \mp 10q)(e^p - e^{-p})}{32q^{7/2} I(p, \pm q)}. \end{aligned} \quad (77a)$$

Rysunki 2 - 5 przedstawiają wykresy uogólnionych funkcji Langevina (77a) w zależności od parametrów reorientacji p i q .

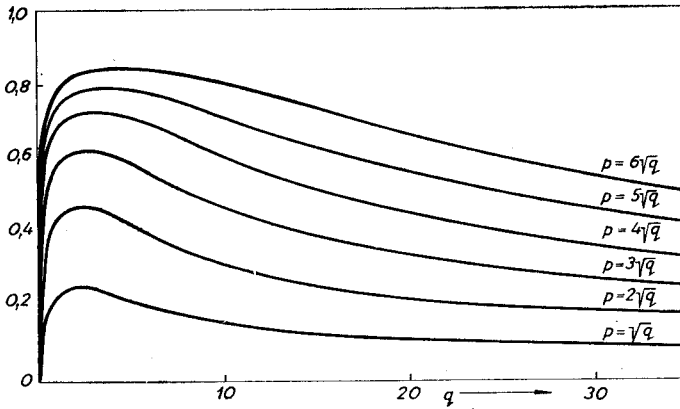
Gdy w ośrodku powstaje częściowa reorientacja molekuł ($p \ll 1, q \ll 1$) wtedy powyższe funkcje można napisać w wystarczającym przybliżeniu

$$\begin{aligned} L_1(p, \pm q) &= \frac{p}{3} - \frac{p^3}{45} \pm \frac{4pq}{45} + \dots, \\ L_2(p, \pm q) &= \frac{1}{3} \pm \frac{4q}{45} + \frac{2p^2}{45} + \dots, \\ L_3(p, \pm q) &= \frac{p}{5} - \frac{p^3}{105} \pm \frac{8pq}{105} + \dots, \\ L_4(p, \pm q) &= \frac{1}{5} \pm \frac{8q}{105} + \frac{4p^2}{105} + \dots \end{aligned} \quad (77b)$$



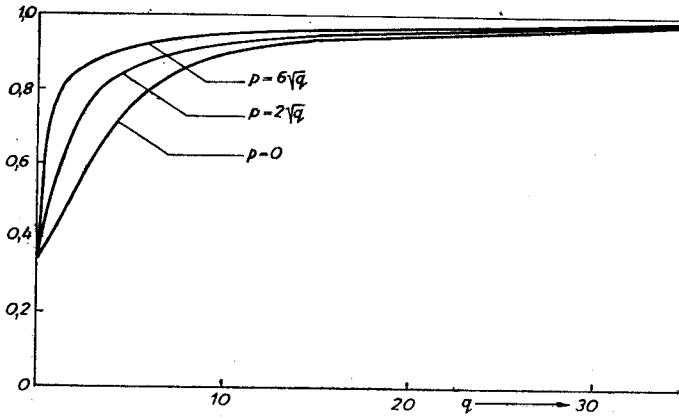
Rys. 2a. Wykres funkcji Langevina $L_1(p, +q)$ dla dipolowych molekuł o dodatniej anizotropii elektrycznej

Fig. 2a. Langevin function $L_1(p, +q)$ for dipolar polarizable molecules with positive electric anisotropy



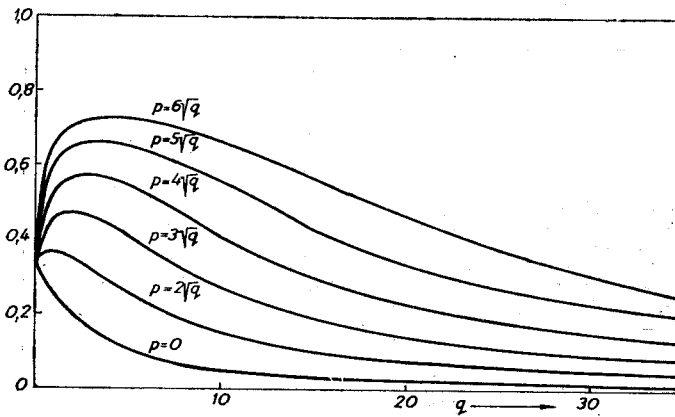
Rys. 2b. Wykres funkcji Langevina $L_1(p, -q)$ dla dipolowych molekuł o ujemnej anizotropii elektrycznej

Fig. 2b. Langevin function $L_1(p, -q)$ for dipolar polarizable molecules with negative electric anisotropy



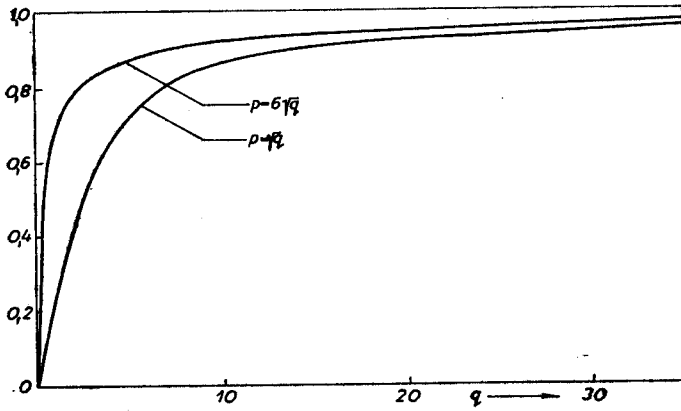
Rys. 3a. Wykres funkcji Langevina $L_2(p, +q)$ dla dipolowych molekuł o dodatniej anizotropii elektrycznej

Fig. 3a. Langevin function $L_2(p, +q)$ for dipolar polarizable molecules with positive electric anisotropy



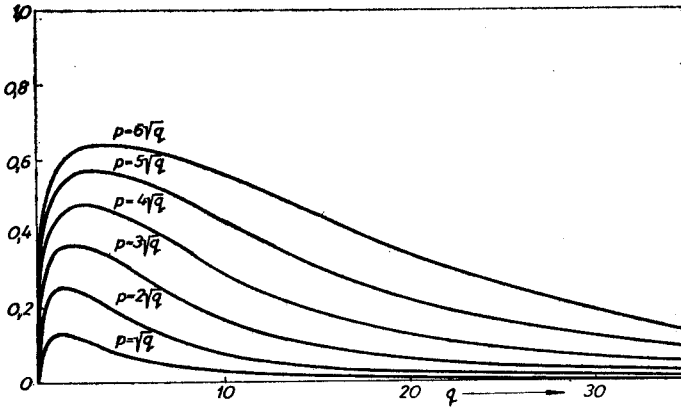
Rys. 3b. Wykres funkcji Langevina $L_2(p, -q)$ dla dipolowych molekuł o ujemnej anizotropii elektrycznej

Fig. 3b. Langevin function $L_2(p, -q)$ for dipolar polarizable molecules with negative electric anisotropy



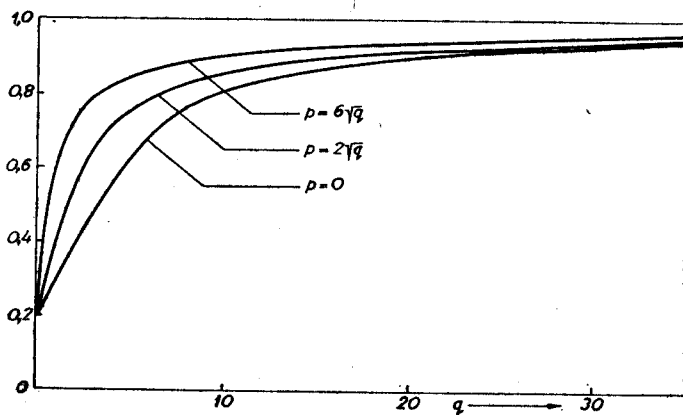
Rys. 4a. Wykres funkcji Langevina $L_3(p, +q)$ dla dipolowych molekuł o dodatniej anizotropii elektrycznej

Fig. 4a. Langevin function $L_3(p, +q)$ for dipolar polarizable molecules with positive electric anisotropy



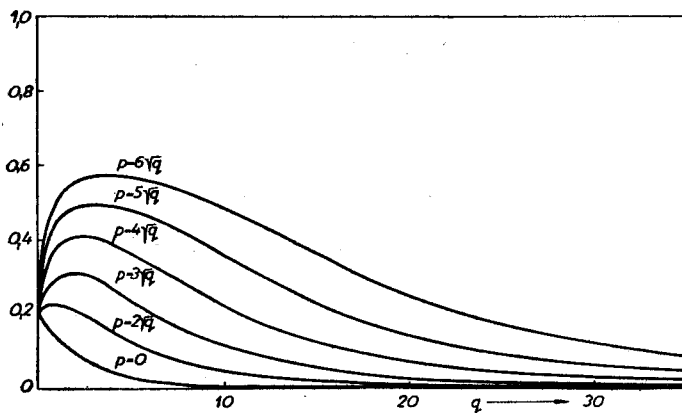
Rys. 4b. Wykres funkcji Langevina $L_3(p, -q)$ dla dipolowych molekuł o ujemnej anizotropii elektrycznej

Fig. 4b. Langevin function $L_3(p, -q)$ for dipolar polarizable molecules with negative electric anisotropy



Rys. 5a. Wykres funkcji Langevina $L_4(p, +q)$ dla dipolowych molekuł o dodatniej anizotropii elektrycznej

Fig. 5a. Langevin function $L_4(p, +q)$ for dipolar polarizable molecules with positive electric anisotropy



Rys. 5b. Wykres funkcji Langevina $L_4(p, -q)$ dla dipolowych molekuł o ujemnej anizotropii elektrycznej

Fig. 5b. Langevin function $L_4(p, -q)$ for dipolar polarizable molecules with negative electric anisotropy

4.2. SUBSTANCJE NIEDIPOŁOWE

Jeśli molekuly posiadają środek symetrii w stanie podstawowym wtedy składowe tensora nieliniowej polaryzowalności $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega}$ znikają i musimy w rozwinięciu (72) wziąć pod uwagę drugi człon z tensorem $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega}$, który w tym przypadku posiada różne od zera składowe nawet dla symetrii kulistej. W bardzo silnym polu elektrycznym człon ten podlega dodatkowym zmianom wywołanym reorientacją elipsoid polaryzowalności zgodnie z funkcją rozkładu

$$f(\vartheta, E_y^0) = \frac{\exp(\pm q \cos^2 \vartheta)}{4\pi^2 \int_0^\pi \exp(\pm q \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta} \quad (70b)$$

wynikającą z wzoru (70a) dla $p=0$.

Dyskusję naszą ograniczymy do molekuł o symetrii grupy punktowej D_{6h} (na przykład molekula C_6H_6) przy założeniu, że nie występuje nieliniowa dyspersja elektronowa. Przy tych założeniach otrzymujemy na podstawie (72):

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{xyx}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{24} \{c_{1111}^{2\omega} + 3c_{1133}^{2\omega} + (2c_{1111}^{2\omega} - 15c_{1133}^{2\omega} + 3c_{2333}^{2\omega}) L_2(\pm q) - 3(c_{1111}^{2\omega} - 6c_{1133}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega}) L_4(\pm q)\} E_y^0, \quad (79)$$

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} \{c_{1111}^{2\omega} + 2(3c_{1133}^{2\omega} - c_{1111}^{2\omega}) L_2(\pm q) + (c_{1111}^{2\omega} - 6c_{1133}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega}) L_4(\pm q)\} E_y^0,$$

gdzie wobec (77a) dla $p=0$ funkcje Langevina parzystego rzędu mają postać [74]

$$L_2(\pm q) = \pm \frac{1}{2q^{1/2} I(\pm q)} \mp \frac{1}{2q},$$

$$L_4(\pm q) = \pm \frac{(2q \mp 3)}{4q^{3/2} I(\pm q)} + \frac{3}{4q^2}, \quad (77c)$$

gdzie mamy całki

$$I(\pm q) = e^{\mp q} \int_0^{\sqrt{q}} e^{\pm t^2} dt \quad (78a)$$

wynikające z (78) dla $p=0$.

Przebieg funkcji (77c) w zależności od q przedstawiają krzywe dla $p=0$ na rysunkach 3a, b i 5a, b.

Dla małych wartości parametru reorientacji ($q < 1$) możemy funkcje Langevina (77c) zastąpić szeregami

$$L_2(\pm q) = \frac{1}{3} \pm \frac{4q}{45} + \frac{8q^2}{945} \mp \frac{16q^3}{14175} + \dots$$

$$L_4(\pm q) = \frac{1}{5} \pm \frac{8q}{105} + \frac{16q^2}{1575} \mp \frac{32q^3}{51975} + \dots \quad (77d)$$

i wtedy składowe podatności optycznej (79) redukują się do postaci

$$\begin{aligned}\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{12} c^{2\omega} \left(1 \pm \frac{1}{15} \kappa^{2\omega} q \right) E_y^0, \\ \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{4} c^{2\omega} \left(1 \pm \frac{4}{15} \kappa^{2\omega} q \right) E_y^0,\end{aligned}\tag{79a}$$

gdzie oprócz średniej nieliniowej polaryzowalności $c^{2\omega}$ określonej przez (49b) wprowadziliśmy anizotropię nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu [21]:

$$\kappa^{2\omega} = 2(3c_{3333}^{2\omega} - 4c_{1111}^{2\omega} + 3c_{1133}^{2\omega})/21c^{2\omega}.\tag{49c}$$

Wyrażenia (79) i (79a) pokazują, że związki symetrii (44a) i (47) spełniają się tylko w nieobecności reorientacji anizotropowych molekuł ($q=0$), kiedy to występuje tylko proces nieliniowej polaryzowalności elektronowej:

$$3\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} c^{2\omega} E_y^0.\tag{79b}$$

W obecności nasycenia elektrycznego ($q \rightarrow \infty$) mamy teraz dwa przypadki. Gdy molekuły mają dodatnią anizotropię (na przykład CS_2) wtedy przy $q \rightarrow \infty$ funkcje Langevina (77c) dążą do 1 i otrzymujemy z (79):

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} c_{1133}^{2\omega} E_y^0, \quad \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} c_{3333}^{2\omega} E_y^0,\tag{79c}$$

natomiast dla molekuł o ujemnej anizotropii (na przykład C_6H_6) parzyste funkcje Langevina (77c) zmierzają do zera, wobec czego nieliniowe podatności (79) redukują się do postaci:

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{24} (c_{1111}^{2\omega} + 3c_{1133}^{2\omega}) E_y^0, \quad \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} c_{1111}^{2\omega} E_y^0.\tag{79d}$$

Z powyższego widzimy, że aby w obecności nasycenia elektrycznego były spełnione związki makroskopowej symetrii (44a) i (47) trzeba przyjąć związek

$$3c_{1133}^{2\omega} = \dots = c_{1111}^{2\omega} = c_{3333}^{2\omega}\tag{47b}$$

między składowymi tensora nieliniowej polaryzowalności molekularnej. W nieobecności dyspersji elektronowej analogiczny związek jest spełniony zupełnie ściśle tylko dla atomów znajdujących się w silnym polu elektrycznym [57].

Jeśli zamiast (47b) przyjmiemy następujący związek [57]

$$c_{1133}^{2\omega} = \frac{1}{6} (c_{3333}^{2\omega} + c_{1111}^{2\omega}),\tag{47c}$$

wtedy nieliniowe podatności (79) upraszczają się do postaci

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{12} c^{2\omega} \{ 1 + \frac{1}{2} \kappa^{2\omega} \Phi(\pm q) \} E_y^0,\tag{79e}$$

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} c^{2\omega} \{ 1 + 2\kappa^{2\omega} \Phi(\pm q) \} E_y^0,$$

gdzie wprowadziliśmy funkcję reorientacji molekularnej [72]:

$$\Phi(\pm q) = \frac{1}{2} \{3L_2(\pm q) - 1\} \quad (80)$$

przy czym teraz, wobec związku (47c), parametry nieliniowe (49b) i (49c) upraszczają się do postaci [21]:

$$c^{2\omega} = (c_{3333}^{2\omega} + 2c_{1111}^{2\omega})/3, \quad \kappa^{2\omega} = (c_{3333}^{2\omega} - c_{1111}^{2\omega})/3c^{2\omega}. \quad (49d)$$

Funkcja reorientacji w postaci (80) opisuje zjawisko Kerra w substancjach niedipolowych [72, 73]:

$$n_{||}(\omega) - n_{\perp}(\omega) = \frac{2\pi}{n} \rho (a_{33}^{\omega} - a_{11}^{\omega}) \Phi(\pm q), \quad (81)$$

gdzie a_{33}^{ω} i a_{11}^{ω} określają liniowe polaryzowalności optyczne, równoległą i prostopadłą do osi symetrii molekuly.

Wyrażenia (79e) pokazują, że zmiany anizotropii tensora nieliniowej podatności optycznej zależą od elektrycznej reorientacji molekularnej Langevina tak samo jak zjawisko Kerra w substancjach niedipolowych.

5. ZASTOSOWANIE I DYSKUSJA

Przeprowadzimy najpierw oszacowania liczbowe poszczególnych przyczynków do nieliniowej podatności, które pozwolą nam na wyciągnięcie wniosków odnośnie do roli określonych mechanizmów molekularnych w wytwarzaniu drugiej harmonicznej.

5.1. NIELINIOWA POLARYZOWALNOŚĆ MOLEKUŁ

Moment dipolowy drugiego rzędu indukowany w molekułe przy częstotliwości $\omega_p = \omega_a + \omega_b$ przez pola $E(\omega_a)$ i $E(\omega_b)$ jest

$$m_a^{(2)}(\omega_p) = \beta b_{\alpha\beta\gamma}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) E_{\beta}(\omega_a) E_{\gamma}(\omega_b), \quad (82)$$

gdzie współczynnik liczbowy β wynosi 1/4 jeśli $\omega_a = \omega_b$ oraz 1/2 jeśli częstotliwości są różne. W statycznym przypadku ($\omega_a = \omega_b = 0$) β wynosi 1/2, w przypadku jednego pola oraz 1 w przypadku dwóch różnych pól elektrycznych. W nieobecności dyspersji mamy zależność między powyższymi tensorami

$$b_{\alpha\beta\gamma}(-2\omega, \omega, \omega) = 2b_{\alpha\beta\gamma}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b) = 4b_{\alpha\beta\gamma}(-\omega, \omega, 0) = 2b_{\alpha\beta\gamma}(0, 0, 0). \quad (82a)$$

Statyczne wartości tensora nieliniowej polaryzowalności $b_{\alpha\beta\gamma}(0, 0, 0)$ obliczone zostały teoretycznie dla liniowych dipolowych molekuł [75], natomiast wartości $b_{\alpha\beta\gamma}(-\omega, \omega, 0)$ można wyznaczyć na podstawie badań zjawiska Kerra [57] oraz rejlejewskiego rozpraszania światła w cieczach [76]. Badanie rozproszenia światła z podwojoną częstotliwością [21, 77] pozwala określić składowe tensora $b_{\alpha\beta\gamma}(-2\omega, \omega, \omega)$, które interesują nas w niniejszej pracy.

Tabela 1 – Table 1

Momenty i polaryzowalności elektryczne prostych molekuł
Electric moments and polarizabilities of some simple molecules

Molekuła Molecule	Momenty elektryczne Electric moment				Polaryzowalności elektryczne Electric polarizabilities		
	dipolowy $\mu \times 10^{18}$ j. ES cm dipolar $\mu \times 10_{18}$ ESU cm	kwadrupolowy $\Theta \times 10^{26}$ j. ES cm ² quadrupolar $\Theta \times 10^{26}$ ESU cm ²	oktopolowy $\Omega \times 10^{34}$ j. ES cm ³ octupolar $\Omega \times 10^{34}$ ESU cm ³	heksadekapolo- lowy $\Phi \times 10^{42}$ j. ES cm ⁴ hexadecapolar $\Phi \times 10^{42}$ ESU cm ⁴	I rzędu $\alpha \times 10^{24}$ cm ³ I-order $\alpha \times 10^{24}$ cm ³	II rzędu $\beta \times 10^{30}$ j. ES ⁻¹ cm ⁵ II-order $\beta \times 10^{30}$ ESU cm ⁵	III rzędu $\gamma \times 10^{36}$ j. ES ⁻² cm ⁷ III-order $\gamma \times 10^{36}$ ESU cm ⁷
1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂	0	+0,66 [88] 0,95 [89a] 0,52 [89b] +0,65 [89g]			0,79 [85]	0	0,4 [75a] 0,54 [29]
N ₂	0	-1,52 [88] 1,80 [89a] 2,05 [89d] 3,07 [89e] 1,50 [89f]			1,76 [85]		0,9 [51]
O ₂	0	-0,39 [88] 1,90 [89a] 1,48 [89d] -0,40 [89g]			1,60 [85]		0,96 [29] 0,84 [51]
HF	0	2,6 [88]			2,46 [85]	-0,16 [75b]	
CO	0.112 [84]	-2,5 [88] 2,81 [89b] 2,43 [89d]			1,95 [85]	-0,43 [75b] 0,14 [75a]	2,7 [29] 1,2 [51]
NO	0.158 [88]	-1,8 [88] 2,2 [89d]			1,72		2,77 [51]
LiH	5.882 [88]	-5 [88]				-3,44 [75b]	
HCl	1.07 [88]	+3,8 [88] 5,8 [91a] 3,7 [91b]		3,9 [88]	2,63 [85]		
BF		-4,5 [88]				+0,98 [75b]	
CO ₂	0	-4,3 [88] 5,0 [89a] 4,59 [89b] 4,1 [89d]			2,65 [85]		1,32 [51]
OCS	0.712 [84]	3,1 [88] 2,79 [89e]			5,69		
NH ₃	1.47 [88]	-1,3 [88]			2,26 [85]	-4 [57]	
C ₂ H ₂	0	3,0 [88] 5,01 [89d]			3,33 [85]		
C ₂ H ₄	0	3,92 [89b] 3,85 [89d]			4,26 [85]		
C ₂ H ₆	0	-0,65 [88]			4,47		7,2 [29] 4,1 [51]
CS ₂	0	1,8 [88] 6 [95]			8,74 [85]	0	54 [57] 50 [61] 56,5 [95] 63,9 [81]

1	2	3	4	5	6	7	8
C ₆ H ₆	0	26,3 [90a] 12,0 [90b]				10,32 [85]	0 -3 [81]
CH ₄	0	0	4 [69] 5 [93a] 3,7 [92a] 2,5 [93c]	-6,0 [88]	2,6 [88]		2,6 [57] 2,22 [29] -1,98 [51]
CF ₄	0	0	4,8 [93b] 5,7 [93d] 13,7 [92a]		4,0 [92a]		
CCl ₄	0	0	15,0 [92b] 32,0 [92c] 5,5 [92d]		10,5 [85]	0,35 [77]	5,4 [29] 12,0 [57] 7,2 [81] 2,15 [61] 6,51 [76]
SiH ₄	0	0	6,62 [88]	-16,6 [88]			
PH ₄ ⁺	0	0	+12,1 [88]	-19,7 [88]			
SF ₆	0	0	0	6 [94]			1,68 [51]

W trzecim przybliżeniu rachunku zaburzeń indukowany w molekułe moment dipolowy przy częstotliwości $\omega_p = \omega_a + \omega_b + \omega_c$ wyraża się następująco:

$$m_a^{(3)}(\omega_p) = \gamma c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) E_\beta(\omega_a) E_\gamma(\omega_b) E_\delta(\omega_c). \quad (83)$$

Tutaj współczynnik liczbowy γ wynosi 1/4 jeśli wszystkie częstotliwości są różne, 1/8 jeśli dwie częstotliwości są różne, 1/24 jeśli $\omega_a = \omega_b = \omega_c$ oraz 1/6 jeśli $\omega_a = \omega_b = \omega_c = 0$. Jeśli zaniedbamy dyspersję elektronową, wówczas możemy napisać następujące związki:

$$\begin{aligned} c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) &= 3c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega_p - 2\omega_a, \omega_p, \omega_a, \omega_a) = \\ &= 6c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega_p, \omega_a, \omega_b, \omega_c) = 6c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-2\omega, \omega, \omega, 0) = \\ &= 6c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega_p, \omega_p, \omega_a, -\omega_a) = 3c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) = \\ &= 12c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega, \omega, 0, 0) = 4c_{\alpha\beta\gamma\delta}(0, 0, 0, 0). \end{aligned} \quad (83a)$$

Zadowalające obliczenia nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu wykonano dla gazów szlachetnych, zarówno dla przypadku statycznego [57, 75, 78], jak i optycznego pola [49a, 79]. Wykonano również obliczenia $c_{\alpha\beta\gamma\delta}(0, 0, 0, 0)$ dla molekuł liniowych [57, 75, 80]. Wartość tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega, \omega, 0, 0)$ można określić z badań zjawiska Kerra [57, 76, 78, 81]. Wartości tensora $c_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega_p, \omega_p, \omega_L, -\omega_L)$ wyznacza się z badań optycznego zjawiska Kerra [61, 82]. Pozostałe tensory występujące w związku (83a) określa się z badań potrójnego częstotliwości drgań światła laserowego [49, 51] oraz nieliniowego rozpraszania światła [21, 62, 83]. Wartości nieliniowych polaryzowalności dla niektórych prostych molekuł zestawione są w tablicy 1.

5.2. GAZY W SŁABYM POLU ELEKTRYCZNYM

W przypadku gazów niedipolowych otrzymujemy na podstawie (40a) i (48a), przy zaniedbaniu dyspersji elektronowej,

$$\chi_{yyyy}^{2\omega} = \frac{1}{4} \rho c^{2\omega} = \frac{\rho}{4} c(-2\omega, \omega, \omega, 0) \quad (84)$$

Dla H_2 obliczenia teoretyczne dają w przypadku statycznym [75a] $c^0 = c_{3333}^0 = 0,4 \times 10^{-36}$ j. ES, zatem wobec (83a) i (84) otrzymujemy wartość $\chi_{yyyy}^{2\omega} = 6,6 \times 10^{-38}$ j. ES, która jest mniejsza od wartości zmierzonej przez Mayera [29] $\chi_{yyyy}^{2\omega} = 9 \times 10^{-38}$ j. ES.

Dla dipolowej molekuly CO mamy następujące wartości statyczne [75] $\mu_3 = 0,11 \times 10^{-18}$ j. ES, $b_{113}^0 = -0,15 \times 10^{-30}$ j. ES, $b_{333}^0 = -0,98 \times 10^{-30}$ j. ES oraz $c_{3333}^0 = 0,2 \times 10^{-36}$ j. ES. Uwzględniając te wartości oraz związku (82a) i (83a) otrzymujemy na podstawie wzoru (40a) i (48a) dla $T = 300^\circ\text{K}$:

$$\chi_{yyyy}^{2\omega} = \rho(0,03 - 0,34) \times 10^{-36} \text{ j. ES} = -0,3\rho \times 10^{-36} \text{ j. ES},$$

natomiast pomiary dają wartość [29]: $\chi_{yyyy}^{2\omega} = 0,45\rho \times 10^{-36}$ j. ES.

Z powyższego oszacowania widzimy, że obliczony teoretycznie przyczynek do $\chi_{yyyy}^{2\omega}$ pochodzący od nieliniowej polaryzowalności elektronowej trzeciego rzędu jest 10-krotnie mniejszy od udziału wywołanego reorientacją dipolową.

Wyrażenie (48a) stosuje się również do molekuł bardziej złożonych, na przykład grupy punktowej C_{3v} (NH_3 , CHCl_3 , CH_3I). W przypadku CHCl_3 mamy następujące dane [84] $\mu_3 = 1,01 \times 10^{-18}$ j. ES, [57, 76] $b_{113}(-\omega, \omega, 0) = 12,1 \times 10^{-30}$ j. ES, $b_{333}(-\omega, \omega, 0) = 9,6 \times 10^{-30}$ j. ES oraz [61] $c(-\omega, \omega, \omega_L, -\omega_L) = 4,8 \times 10^{-36}$ j. ES, wobec czego obliczamy $\chi_{yyyy}^{2\omega} = \rho(1,2 + 168,0) \times 10^{-36}$ j. ES. Pomiary [29] dają w tym przypadku $\chi_{yyyy}^{2\omega} = 1,1 \times 10^{-36}$ j. ES, a więc tylko taką wartość, jaka wynika z obliczeń teoretycznych dla udziału pochodzącego od samej nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu. W związku z powyższym powstaje pytanie, dlaczego w pomiarach nie ujawnia się 100 razy większy proces związany z reorientacją dipolową. Mogą być co najmniej trzy powody tej rozbieżności: 1) pomiary wielkości $\chi_{yyyy}^{2\omega}$ nie są dokładne, 2) obliczone wartości składowych tensora $b_{\alpha\beta\gamma}(-\omega, \omega, 0)$ są zbyt duże, albo 3) istnieją korelacje dipolowe, które redukują znacznie proces reorientacji dipolowej.

5.3. WPŁYW KORELACJI MOLEKULARNYCH

Stosowanie wzorów (66a) i (66b) do konkretnych przypadków wymaga znajomości średnich statystycznych wartości (69). W przypadku gazów niezbyt zgęszczonych możemy funkcję radialnego rozkładu wyrazić następująco [85]:

$$g(r_{pq}) = \exp \left\{ y_{st}^2 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{pq}} \right)^t - \left(\frac{\sigma}{r_{pq}} \right)^s \right] \right\}, \quad (85)$$

gdzie

$$y_{st}^2 = \frac{\varepsilon s}{kT(s-t)} \left(\frac{s}{t} \right)^{\frac{t}{s-t}},$$

przy czym stałe ε i σ mające wymiar energii i długości zależą od rodzaju molekuł.

Podstawiając (85) do (69) otrzymujemy [93a]:

$$\langle r^{-n} \rangle = \frac{4\pi\rho}{s y_{st}^4 \sigma^{n-3}} H_n(y_{st}), \quad (69a)$$

gdzie wprowadziliśmy funkcje

$$H_n(y_{st}) = y_{st}^{(4s+6-2n)/s} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} y_{st}^{2m(s-t)/s} \Gamma\left(\frac{tm+n-3}{s}\right),$$

które są stabelaryzowane liczbowo dla $s=12$, $t=6$ [86a] oraz dla $s=18$, $t=6$ i $s=28$, $t=7$ [86b].

Dla gazów atomowych oraz prostych gazów, których molekuly są prawie kuliste, dobrą zgodność z doświadczeniem daje potencjał Lannarda-Jonesa dla $s=12$ i $t=6$. Jak pokazały ostatnie badania [86b, 90b] w niektórych gazach z niekulistymi molekułami lepszą zgodność z doświadczeniem daje funkcja rozkładu (85) dla $s=18$ i $t=6$.

W przypadku cieczy możemy z wystarczającą dokładnością stosować model Kirkwooda [87] sztywnych kul o średnicach d i objętości $v = \pi d^3/6$. Ponieważ w tym przypadku funkcja rozkładu radialnego ma postać [65]

$$g(r_{pq}) = \begin{cases} 0 & \text{dla } r_{pq} < d, \\ 1 & \text{dla } r_{pq} > d, \end{cases} \quad (85a)$$

przeto otrzymujemy po podstawieniu do (69) dla $n \geq 4$ [23]:

$$\langle r^{-n} \rangle = \frac{4\pi\rho}{n-3} \left(\frac{\pi}{6v}\right)^{\frac{n-3}{3}}. \quad (69b)$$

Dla H_2 mamy [88, 89] $\alpha = 0,79 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\langle r^{-8} \rangle = 2 \times 10^{63} \text{ cm}^{-8}$ oraz moment kwadrupolowy $\Theta = (0,6 \div 1,7) \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ j. ES, wobec czego udział w (66a) wywołany reorientacją kwadrupoli $\alpha\Theta^2\langle r^{-8} \rangle/kT$ jest od 1,7 do 16 razy większy od udziału czysto deformacyjnego obliczonego poprzednio. Podobne wartości otrzymujemy również dla innych prostych gazów kwadrupolowych jak N_2 , CO_2 etc., których momenty kwadrupolowe są większe od momentu H_2 (patrz tablica 1).

Dla benzenu mamy dane dla 295°K $\rho = 6,74 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\alpha = 10,32 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\langle r^{-8} \rangle = 5 \times 10^{58} \text{ cm}^{-8}$, natomiast moment kwadrupolowy obliczony teoretycznie [90a] $\Theta = 26,3 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ j. ES jest dwa razy większy od wyznaczonego z doświadczenia [90b] $\Theta = 12 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ j. ES. W tym przypadku obliczony na podstawie wzoru (66a) udział wywołany reorientacją kwadrupoli stanowi od 20 do 80% udziału związanego z nieliniową deformacją trzeciego rzędu.

Molekuly CO lub HCl posiadają zarówno moment dipolowy, jak i moment kwadrupolowy Θ [88, 91]. Dla CO mamy dane [88, 89] $\alpha = 1,95 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\Theta = 2,5 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ j. ES oraz $\langle r^{-8} \rangle = 6 \times 10^{60} \text{ cm}^{-8}$, co daje $\alpha\Theta^2\langle r^{-8} \rangle/kT = 0,2$. Porównując ten wynik z obliczeniami przeprowadzonymi dla CO widzimy, że reorientacja kwadrupoli wnosi 20% do podatności nieliniowej poprawiając tym samym zgodność z doświadczeniem.

Przykładem substancji oktopolowej jest CCl_4 , dla którego mamy $\rho = 6,22 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\alpha = 10,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\langle r^{-10} \rangle = 6 \times 10^{72} \text{ cm}^{-10}$, natomiast moment oktopolowy jest [92a] $\Omega = 13,7 \times 10^{-34} \text{ cm}^3$ j. ES lub [92b] $\Omega = 15 \times 10^{-34} \text{ cm}^3$ j. ES. Posługując się wzorem (67b) dla $\Phi = 0$ dochodzimy do wniosku, że udział wywołany reorientacją oktopoli stanowi zaledwie 2% nieliniowej polaryzowalności elektronowej. Być może w innych substancjach rola oktopoli elektrycznych będzie znaczniejsza. Jednakże znane dotychczas

momenty oktopolowe molekuł CH_4 i CF_4 są znacznie mniejsze od podanych wyżej wartości dla CCl_4 [69, 91b, 92a, 93]. Oczywiście reorientacja heksadekapoli odgrywa jeszcze mniejszą rolę ponieważ znane wartości momentów heksadekapolowych wynoszą $\Phi = 6 \times 10^{-42} \text{ cm}^4 \text{ j. ES}$ dla tetraedrycznej molekuły CH_4 [88] oraz oktaedrycznej molekuły SF_6 [94].

5.4. NASYCENIE ELEKTRYCZNE W SUBSTANCJACH MOLEKULARNYCH

W substancjach CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ i $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ Mayer [29] zaobserwował efekty anomalne, które pojawiły się przy silnych polach o natężeniu bliskim progu przebicia. Znamienne jest to, że anomalny wzrost mocy promieniowania drugiej harmonicznej $\Pi_{2\omega}$ wystąpił tylko w trzech wymienionych wyżej substancjach, których molekuły jak widać z tablicy 2

Tabela 2 – Table 2

Momenty dipolowe i kwadrupolowe oraz główne polaryzowalności niektórych molekuł anizotropowych
Dipole moments, quadrupole moments and principal polarizabilities of some anisotropic molecules

Molekuła Molecule	Czas relaksacji $\tau \times 10^{12} \text{ s}$ Relaxation time $\tau \times 10^{12} \text{ s}$	Elektryczny moment dipolowy $\mu \times 10^{18} \text{ j. ES cm}$ Electric dipole moment $\mu \times 10^{18} \text{ ESU cm}$	Główne polaryzowalności 10^{-24} cm^3 Principal polarizabilities 10^{-24} cm^3			Główne momenty kwadrupolowe $10^{-26} \text{ j. ES cm}^2$ Principal quadrupole moments $10^{-26} \text{ ESU cm}^2$		
			α_1	α_2	α_3	Θ_1	Θ_2	Θ_3
CS_2	0,83 [92d]	0	15,14	5,54	5,54 [96b]	-3,0	-3,0	6,0 [95]
C_6H_6	1,0 [52d]	0	12,31	12,31	6,35 [96b]	-6,0	-6,0	12,0 [90b]
C_6H_{12}			11,68	11,68	9,25 [96b]			
H_2O	1,2 [92d]	1,85 [84]	1,22	1,70	1,52 [96e]	-1,19	+1,05	+0,14 [91c]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$		2,72 [96c]	7,08	7,10	4,82 [96c]			
CHCl_3	5,0 [97b]	1,01 [84]	6,68	9,01	9,01 [96b]			
CH_3J		1,62 [84]	8,72	6,57	6,57 [96c]			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$		1,91 [84]						
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$		2,03 [84]						
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$		1,89 [84]				+2,5	-4,3	+1,8 [90d]
$\text{CH}_2 = \text{CO}$		1,42 [84]				-0,7	+3,8	-3,1 [90c]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	3,3 [97b]	1,60 [84]	11,26	11,06	7,11 [96b]	-1,9	+5,1	-3,2 [90e]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	7,0 [97b]	1,73 [96c]	14,95	13,48	6,92 [96c]			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	10,7 [97b]	1,70 [84]	16,84	12,13	9,56 [96b]			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	19,5 [97b]	1,70 [84]	19,84	14,07	11,36 [96b]			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	5,6 [97b]	0,34 [96b]	15,64	13,66	7,48 [96b]			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	7,3 [97b]	4,24 [96c]	16,38	13,07	7,08 [96c]			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	8,0 [97b]		16,38	12,11	8,49 [96b]			

mają w stanie podstawowym dość znaczne trwałe momenty dipolowe oraz dodatnią anizotropię polaryzowalności. Ta okoliczność wskazuje, że jednym z bardzo prawdopodobnych mechanizmów powodujących tę anomalię jest znaczne uporządkowanie trwałych dipoli elektrycznych pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Zgodnie z wzorami (74) i funkcjami Langevina (77a) wykreślonymi na rysunkach 2a i 4a efekt reorientacji molekuł o dodatniej anizotropii elektrycznej sprzyja osiągnięciu nasycenia elektrycznego. Reorientacja elipsoidy polaryzowalności anizotropowej molekuły zachodzi nie tylko w stałym polu elektrycznym, ale również w polu elektrycznym intensywnej wiązki laserowej [5, 6] powodującym nawet nasycenie optyczne [98, 99]. Równoczesne nałożenie

tych współdziałających ze sobą procesów, może w sprzyjających warunkach powodować obserwowany w doświadczeniu gwałtowny wzrost mocy $\Pi_{2\omega}$ promieniowania drugiej harmonicznej [29].

W takich substancjach jak chloroform Mayer [29] nie obserwował anomalnego wzrostu $\Pi_{2\omega}$, w których moc promieniowania mierzona przy częstotliwości 2ω była kwadratową funkcją stałego pola elektrycznego E^0 zgodnie z wzorami (74a). Jak widzimy z tablicy 2 molekuly CHCl_3 mają dwukrotnie mniejszy moment dipolowy od molekuly $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ oraz ujemną anizotropię polaryzowalności $\alpha_3 - \alpha_1 = -2,33 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Dla molekuly o ujemnej anizotropii nieparzyste funkcje Langevina (77a) wykreślone na rysunkach 2b i 4b szybko maleją do zera przy $q \rightarrow \infty$, wobec czego nie może wystąpić wzrost nieliniowej podatności (74) ze wzrostem przyłożonego pola elektrycznego E^0 .

Na ogół osiągnięcie stanu pełnego nasycenia elektrycznego w substancjach molekularnych bez ewentualnego udziału innych mechanizmów nie jest możliwe. Czynniki sprzyjające osiągnięciu nasycenia elektrycznego mogą być odpowiednie korelacje molekularne (23, 99), indukowane polem elektrycznym przejścia fazowe [100], wzrost wartości momentów dipolowych¹⁷ i polaryzowalności w stanach wzbudzonych [101] lub fotojonizacja molekuly w silnym świetle laserowym [102]. W krytycznych warunkach fotojonizacja przyspiesza nie tylko optyczne przebicie substancji [103], ale również dielektryczne w stałym polu elektrycznym [104]. Przedwczesne wystąpienie optycznego przebicia cieczy oświetlonej bardzo silnym światłem laserowym [105] uniemożliwia zaobserwowanie wielu procesów nieliniowych, na przykład nieliniowego rozproszenia wywołanego reorientacją molekularną [74, 105].

Niektóre z wymienionych wyżej mechanizmów powiększają (lub niekiedy pomniejszają) wartość parametrów reorientacji (73) powodując wcześniejsze pojawienie się silnego uporządkowania molekuly, a nawet częściowego nasycenia elektrycznego. Niejednokrotnie molekuly w ośrodku zgęszczonym posiadają efektywne momenty elektryczne i anizotropie elektryczne większe aniżeli w stanach rozrzedzonych lub gazowych.

W modelu Onsagera [66] efektywny moment dipolowy określony jest wzorem (64), natomiast w modelu Lorentza [1] elektryczne pole lokalne wynosi $(\epsilon + 2)E^0/3$, wobec czego odpowiadający mu w energii potencjalnej efektywny moment dipolowy jest

$$\mu_L^* = \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right) \mu. \quad (64a)$$

Dla nitrobenzenu mamy [97b]: $\epsilon_0 = 35,7$ oraz $\epsilon_\infty = 4,07$ wobec czego otrzymujemy na podstawie wzorów (64) i (64a) $\mu_0^* = 2,9\mu$ oraz $\mu_L^* = 12,5\mu$. A więc model Lorentza powoduje szczególnie duży wzrost wartości efektywnego momentu dipolowego nitrobenzenu, który w stanie gazowym wynosi [84] $\mu = 4,22 \times 10^{-18} \text{ j. ES cm}$. W ten sposób parametr reorientacji dipolowej w ciekłym nitrobenzenie wzrasta 12,5 razy i wynosi $p = 1,2 \times 10^{-3} E_0^0$. Analogiczną wartość parametru reorientacji dipolowej otrzymujemy dla wody, dla której mamy $\epsilon_0 = 79$ oraz $\mu = 1,85 \times 10^{-18} \text{ j. ES cm}$. Przyjmując na natężenie pola wartość $E^0 = 10^3 \text{ j. ES}$, przy której w starannie oczyszczonej cieczy prawdopodobnie nie wystę-

¹⁷ Patrz artykuł przeglądowy A. Kawskiego pt. *Badania elektrycznych momentów dipolowych drobin w stanie wzbudzonym*, Postępy Fizyki 16, 579 (1965).

Tabela 3 – Table 3

Wartości liczbowe funkcji Langevina (76) dla $n=1, 2, 3$ i 4
 Numerical values of Langevin functions, Eq. (76), for $n=1, 2, 3,$ and 4

p	$L_1(p)$	$L_2(p)$	$L_3(p)$	$L_4(p)$
0,10	0,03331101	0,33377981	0,01991665	0,20333385
0,20	0,06648958	0,33510423	0,03992617	0,20147657
0,30	0,09940509	0,33729937	0,05974474	0,20340353
0,40	0,13193244	0,34033781	0,07939884	0,20601159
0,50	0,16395341	0,34418637	0,09883521	0,20931828
0,60	0,19535885	0,34880383	0,11800635	0,21329099
0,70	0,22605021	0,35414225	0,13686914	0,21789065
0,80	0,25594070	0,36014826	0,15538473	0,22307636
0,90	0,28495614	0,36676413	0,17352015	0,22879933
1,00	0,31303529	0,37392943	0,19124700	0,23501199
1,10	0,34012986	0,38158208	0,20854235	0,24166417
1,20	0,36620421	0,38965965	0,22538842	0,24870527
1,30	0,39123474	0,39810041	0,24177227	0,25608534
1,40	0,41520899	0,40684431	0,25768546	0,26375582
1,50	0,43812473	0,41583369	0,27312402	0,27166929
1,60	0,45998874	0,42501408	0,28808735	0,27978164
1,70	0,48081571	0,43433447	0,30257841	0,28805079
1,80	0,50062701	0,44374777	0,31660294	0,29643791
1,90	0,51944956	0,45321099	0,33016906	0,30490725
2,00	0,53731472	0,46268528	0,34328681	0,31342639
2,10	0,55425726	0,47213594	0,35596782	0,32196605
2,20	0,57031444	0,48153232	0,36822491	0,33050016
2,30	0,58552519	0,49084766	0,38007173	0,33900569
2,40	0,59992941	0,50005882	0,39152255	0,34746242
2,50	0,61356731	0,50914615	0,40259193	0,35585290
2,60	0,62647894	0,51809312	0,41329458	0,36416218
2,70	0,63870377	0,52688609	0,42364515	0,37237755
2,80	0,65028031	0,53551406	0,43365811	0,38048840
2,90	0,66124591	0,54396833	0,44334763	0,38848602
3,00	0,67163648	0,55224234	0,45272748	0,39636335
3,10	0,68148646	0,56033131	0,46181101	0,40411482
3,20	0,69082864	0,56823209	0,47061105	0,41173618
3,30	0,69969413	0,57594294	0,47913993	0,41922431
3,40	0,70811238	0,58346330	0,48740947	0,42657709
3,50	0,71611114	0,59079363	0,49543088	0,43379326
3,60	0,72371650	0,59793527	0,50321489	0,44087233
3,70	0,73095297	0,60489028	0,51077166	0,44781440
3,80	0,73784350	0,61166131	0,51811089	0,45462010
3,90	0,74440955	0,61825151	0,52524171	0,46129053
4,00	0,75067114	0,62466442	0,53217282	0,46782717
5,00	0,80009080	0,67996368	0,59211259	0,52630992
6,00	0,83334562	0,72221812	0,63890323	0,57406451
7,00	0,85714453	0,75510156	0,67638671	0,61349330
8,00	0,87500022	0,78124994	0,70703149	0,64648425
9,00	0,88888892	0,80246913	0,73251032	0,67443986
10,00	0,90000000	0,82000000	0,75400000	0,69840000
11,00	0,90909091	0,83471074	0,77235161	0,71914487
12,00	0,91666667	0,84722222	0,78819444	0,73726852
13,00	0,92307692	0,85798817	0,80200273	0,75322993
14,00	0,92857143	0,86734694	0,81413994	0,76738859
15,00	0,93333333	0,87555555	0,82488889	0,78002963
16,00	0,93750000	0,88281250	0,83447266	0,79138184
17,00	0,94117647	0,88927335	0,84306941	0,80163073
18,00	0,94444445	0,89506173	0,85082305	0,81092821
19,00	0,94736842	0,90027701	0,85785100	0,81939979
20,00	0,95000000	0,90500000	0,86425000	0,82715000
21,00	0,95238096	0,90929705	0,87010042	0,83426659
22,00	0,95454546	0,91322314	0,87546957	0,84082371

c.d. Tabeli 3

p	$L_1(p)$	$L_2(p)$	$L_3(p)$	$L_4(p)$
23,00	0,95652174	0,91682420	0,88041424	0,84688448
24,00	0,95833333	0,92013889	0,88498264	0,85250289
25,00	0,96000000	0,92320000	0,88921600	0,85772544
26,00	0,96153846	0,92603550	0,89314975	0,86259235
27,00	0,96296296	0,92866941	0,89681451	0,86713859
28,00	0,96428572	0,93112245	0,90023688	0,87139473
29,00	0,96551724	0,93341260	0,90344008	0,87538757
30,00	0,96666667	0,93555556	0,90644445	0,87914074
31,00	0,96774194	0,93756504	0,90926790	0,88267511
32,00	0,96875000	0,93945313	0,91192627	0,88600922
33,00	0,96969697	0,94123048	0,91443359	0,88915957
34,00	0,97058824	0,94290658	0,91680236	0,89214090
35,00	0,97142857	0,94448979	0,91904373	0,89496643
36,00	0,97222222	0,94598766	0,92116770	0,89764804

puje jeszcze przebicie dielektryczne, znajdujemy z tablicy 3 na funkcje Langevina wartosci $L_1(1,2)=0,366$ i $L_3(1,2)=0,225$ lezace ponizej obszaru nasycenia elektrycznego. A wiecej widzimy, ze w cieczach molekularnych nie mozna osiagnac stanu nasycenia elektrycznego, bowiem wczesniej wystapi przebicie, szczegolnie w cieczach o duzym przewodnictwie elektrycznym, takich jak woda. Jednakze powyzsze oszacowania wskazuja, ze w nitrobenzenie jeszcze przed przebicciem, przy polach o natężeniu ponizej 10^3 j. ES, powstaje wystarczajaco silna orientacja dipoli by spowodowac wzrost nieliniowej podatności oraz natężenia drugiej harmonicznej.

5.5. NASYCENIE ELEKTRYCZNE W ROZTWORACH MAKROMOLEKUL

Rozwinięta w rozdziale 4 teoria nasycenia elektrycznego stosuje się również do makromolekul lub duzych czastek koloidalnych w roztworach. Same czastki i makromolekuly powinny być sztywne, zaś roztwór na tyle rozcieńczony, aby nie występowały w nim wzajemne oddziaływania między samymi makromolekulami. Również wykluczone muszą być oddziaływania makromolekul z rozpuszczalnikiem, który powinien być na tyle dobry, aby nie zmieniał własności makromolekul. Jeśli $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ określają główne przenikalności elektryczne anizotropowej makromolekuly zanurzonej w izotropowym rozpuszczalniku o przenikalności elektrycznej ϵ_0 , wtedy polaryzowalności elektryczne molekuly wzduz głównych osi elipsoidy określone są wzorem ($s=1, 2, 3$) [106]

$$\alpha_s = \frac{v(\epsilon_s - \epsilon_0)\epsilon_0}{4\pi[\epsilon_0 + (\epsilon_s - \epsilon_0)L_s]}, \quad (86)$$

gdzie v jest objętością makromolekuly, której kształt geometryczny określają parametry L_1, L_2, L_3 , przy czym $L_1 + L_2 + L_3 = 1$.

Do układów złożonych z czastek sztywnych zaliczyć można różnego rodzaju zawiesiny koloidalne, roztwory czastek wirusów oraz roztwory biopolimerów (choć nie wszystkie biomakromolekuly można uważać jako zupełnie sztywne). Własności elektryczne i geometryczne niektórych makromolekul zestawione są w tablicy 4. Dla roztworów polimerów białkowych, których makromolekuly mają momenty dipolowe rzędu $10^3 D =$

$= 10^{-15}$ j. ES cm parametr reorientacji (73a) wynosi $p = 2,5 \times 10^{-2} E$. W takich roztworach może wystąpić początek nasycenia dipolowego przy polu elektrycznym $E = 100$ j. ES. Spośród polipeptydów syntetycznych najczęściej badane są makromolekuły poli-L-glutaminianu γ -benzylu, które istnieją w postaci sztywnych spirali o kształcie długich cylindrów posiadających duże momenty dipolowe i znaczną anizotropię polaryzowalności. Jeśli ich ciężar cząsteczkowy wynosi $2,8 \times 10^5$, wtedy $\mu = 3,9 \times 10^3 D = 3,9 \times 10^{-15}$ j. ES cm oraz $|\alpha_3 - \alpha_1| = 1,2 \times 10^{-18}$ cm³, wobec czego otrzymujemy na parametry reorientacji (73a) i (73b) odpowiednio wartości: $p = 0,1 E$ i $q = 10^{-5} E^2$. Widzimy, że w tym przypadku reorientacja trwałych dipoli elektrycznych dominuje nad efektem reorientacji indukowanych dipoli makromolekuł.

Silne nasycenie elektryczne można wywołać bardzo łatwo w roztworach kolagenu, wirusa mozaiki tytoniowej i DNA. Dla makromolekuły kolagenu mamy z tablicy 4 dane $\mu = 1,5 \times 10^4 D = 1,5 \times 10^{-14}$ j. ES cm oraz $|\alpha_3 - \alpha_1| = 3 \times 10^{-15}$ cm³, które prowadzą

Tabela 4 - Table 4
Geometryczne i elektryczne parametry makromolekuł
Geometrical and electrical parameters of some macromolecules

Makromolekuła Macromolecule	Średni ciężar cząsteczkowy $M_w 10^{-3}$ Mean molecular mass $M_w 10^{-3}$	Długość Å Length Å	Średnica Å Diameter Å	Czas relaksacji $10^8 \tau, s$ Relaxation time $10^8 \tau, s$	Elektryczny moment dipolowy $10^{18} \mu, j.$ ES cm Electric dipole moment $10^{18} \mu,$ ESU cm	Elektryczna anizotropia $10^{24}(\alpha_3 - \alpha_1) \text{ cm}^3$ Electric anisotropy $10^{24}(\alpha_3 - \alpha_1) \text{ cm}^3$	Literatura References
Owalbumina Ovalbumine	45	109	28	9	250		[107, 108b]
Insulina Insuline	40		46	1,6	360		[107, 108b]
Hemoglobina Haemoglobine	67	47	60	10	met- 70 oxy- 120		[107, 108j]
Zeina Zeine	40	320	40	11	380		[107]
γ -Globulina γ -Globuline	150	235	44	72	1100		[107, 108b]
Beta-Laktoglobulina Beta-Lactoglobuline	40	122	28	4,3	730		[107, 108b]
Fibrynogen Fibrinogen	400	700	38		1200	$1,2 \times 10^7$	[107]
Edestyna Edestine	310	860	96	98	1400		[107]
Poli-L-glutaminian γ -benzylu	175	1250		5×10^3	2800	-	[108c]
γ -benzyl-poly-L-glutamate	195	1335	30	5×10^3	2700	8×10^5	[72]
	250	1550		$1,5 \times 10^4$	3920	$1,2 \times 10^6$	[108d]
Kolagen Collagen	180	2800	14	$4,5 \times 10^4$	15000	3×10^9	[108e]
Wirus mozaiki tytoniu Tobacco mosaic virus	$9,5 \times 10^3$	3200	150	$1,3 \times 10^5$	41000	$3,3 \times 10^{10}$	[72, 108f, g]
Kwas dezoksyrybonukleinowy Desoxyribonucleic acid	400	5000	40	$1,5 \times 10^6$	20000	$1,4 \times 10^9$	[108h]
Bentonite Bentonite		2500	cienki dysk		10^5	$3,1 \times 10^{11}$	[72, 108i]

do wartości parametrów reorientacji $p=0,4E$ oraz $q=0,04E^2$. W polu elektrycznym o natężeniu 10 j. ES oba parametry mają taką samą wartość $p=q=4$, przy której występuje już początek nasycenia elektrycznego. W polach elektrycznych o natężeniu większym od 10 j. ES pojawia się silne nasycenie elektryczne wywołane głównie anizotropią polaryzowalności elektrycznej makromolekuł kolagenu. Na podstawie danych zawartych w tablicy 4 widzimy, że w roztworach wirusa mozaiki tytoniowej DNA oraz bentonitu nasycenie elektryczne może być wywołane słabymi polami elektrycznymi o natężeniu mniejszym od 10 j. ES. Również w roztworach koloidalnych (np. złota lub srebra w wodzie [109]) można oczekiwać wystąpienia znacznego nasycenia reorientacji cząstek koloidalnych w polu elektrycznym.

6. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE

W nieobecności wzajemnych korelacji molekularnych, jak to ma miejsce w gazach dipolowych, nieliniowa podatność trzeciego rzędu składa się z części niezależnej bezpośrednio od temperatury wynikającej z nieliniowej polaryzowalności elektronowej atomów lub molekuł oraz części zależnej od temperatury związanej z reorientacją trwałych dipoli w stałym polu elektrycznym. Pierwsze pomiary Mayera [29] nie dały odpowiedzi na pytanie, który z wymienionych wyżej dwóch mikroskopowych mechanizmów jest decydujący w procesie generowania drugiej harmonicznej. Przeprowadzone w niniejszej pracy liczbowe oszacowania wskazują, że w gazach dipolowych przy normalnych temperaturach proces reorientacji dipolowej przeważa nad procesem nieliniowej deformacji trzeciego rzędu. Bezpośrednie obliczenia nieliniowych podatności metodami perturbacyjnymi wykonano zaledwie dla gazów szlachetnych [79], prostych gazów [75, 78, 80], półprzewodni-

ków III - V grupy [56, 110] oraz niektórych kryształów [111]. Podobne ilościowe obliczenia kwantowo-mechaniczne dla molekuł oraz makromolekuł są bardzo trudne [112]. W takiej sytuacji dużego znaczenia nabierają informacje, jakie możemy otrzymać z badań doświadczalnych rozmaitych nieliniowych zjawisk optycznych [7, 8, 29, 49, 77].

Ilościowe oddzielenie procesu nieliniowej deformacji od procesu reorientacji molekularnej może być przeprowadzone za pomocą badań zależności natężenia generowania drugiej harmonicznej od temperatury oraz od częstości drgań światła lub przyłożonego pola elektrycznego. Badania nieliniowej dyspersji elektronowej oraz zjawisk rezonansowych są szczególnie obiecujące i to zarówno w obszarze częstości optycznych, jak i w obszarze dyspersji dipolowej [60, 97]. Jeśli więc stałe pole elektryczne E^0 polaryzujące badany ośrodek zastąpimy przez pole $F=E^0 e^{i\omega_F t}$ zmieniające się w czasie z częstością ω_F znacznie mniejszą od częstości optycznych ω , wtedy stały moment dipolowy μ we wzorach [41] należy zastąpić przez oscylujący w czasie moment dipolowy wynikający z relaksacyjnej teorii Debye'a [60] – Perrina [113]:

$$\mu_\alpha(t) = \frac{\mu_\alpha e^{i\omega_F t}}{1 + i\omega_F \tau_\alpha}, \quad (87)$$

gdzie τ_α jest czasem relaksacji odpowiadającym osi głównej α molekuly. Zwiększając odpowiednio częstość drgań pola elektrycznego F możemy wyeliminować orientację dipoli w określonych substancjach.

W ośrodkach zagęszczonych oba omawiane procesy mikroskopowe zależą w mniejszym lub większym stopniu od rozmaitych oddziaływań międzydrobinowych. Sam proces nieliniowej deformacji tylko w niewielkim stopniu ulega zmianie pod wpływem radialnych korelacji molekularnych, polegających głównie na przestrzennym przegrupowaniu molekuł wywołanym translacyjnymi fluktuacjami [114]. W cieczach dipolowych proces reorientacji dipoli może być zarówno pomniejszony, jak i powiększony zależnie od rodzaju kątowych korelacji molekularnych. W substancjach niedipolowych dzięki istnieniu silnych wzajemnych oddziaływań może również wystąpić temperaturowy proces polegający na reorientacji pod wpływem stałego pola elektrycznego dipoli indukowanych w molekułach przez pola elektryczne kwadrupoli lub oktopoli sąsiednich molekuł. Ten specyficzny proces istnieje tylko w takich substancjach, których molekuły posiadają trwale multipole elektryczne oddziałujące ze sobą dostatecznie silnie.

Warto tutaj podnieść fakt, że również badania generowania drugiej harmonicznej przez roztwory w zależności od stężenia przyczyniłyby się do separacji obu omawianych wyżej procesów. Ponieważ proces nieliniowej deformacji w nieznacznym stopniu zależy od korelacji molekularnych przeto należy oczekiwać, że będzie on prawie addytywny. W przeciwieństwie do tego, proces reorientacji, który silnie zależy od rozmaitych korelacji kątowych, może wykazać poważne odstępstwa od prawa addytywności tensora podatności

$$\chi_{\sigma\tau\nu}(\mathbf{E}) = \sum_i x_i \chi_{\sigma\tau\nu}^{(i)} + \sum_{ij} x_i x_j \chi_{\sigma\tau\nu}^{(ij)} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k \chi_{\sigma\tau\nu}^{(ijk)} + \dots, \quad (88)$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym i -tego składnika roztworu. Tensor podatności $\chi_{\sigma\tau\nu}^{(i)}$ opisuje elektryczne własności i -tego składnika roztworu w nieobecności jakichkolwiek oddziaływań molekularnych, kiedy pierwszy wyraz rozwinięcia (88) określa zasadę addytywności nieliniowej podatności układu wieloskładnikowego. Tensory $\chi_{\sigma\tau\nu}^{(ij)}$, $\chi_{\sigma\tau\nu}^{(ijk)}$, ..., określają elektro-optyczne własności poszczególnych składników roztworu w obecności dwójkowych, trójkowych, ..., korelacji molekularnych [115]. W ten sposób, drugi, trzeci i dalsze wyrazy szeregu (88) stanowią miarę odstępstwa od zasady addytywności.

Gwałtowny wzrost natężenia promieniowania drugiej harmonicznej wywołany nasyceniem elektrycznym może wystąpić w niektórych silnie dipolowych cieczach oraz w roztworach dipolowych makromolekuł oraz cząstek koloidalnych. Byłoby bardzo pożyteczne wykonanie systematycznych pomiarów generowania drugiej harmonicznej, zarówno w słabych, jak i silnych stałych polach elektrycznych, które pozwoliłyby zweryfikować słuszność związków symetrii między składowymi tensora nieliniowej podatności. Takie badania przyniosą nowe informacje o nieliniowych własnościach optycznych molekuł, makromolekuł i cząstek koloidalnych.

LITERATURA

- 1a. Lorentz H. A., *The Theory of Electrons*, Teubner, Leipzig 1909.
- 1b. Rosenfeld L., *Theory of Electrons*, North Holland, Amsterdam 1951.
- 2a. Born M., *Optik*, Springer-Verlag, Berlin 1933.
- 2b. Volkenshteyn, M. V., *Molekularnaya Optika*, Gostekhizdat, Moskwa 1951.
3. Voigt W., *Lehrbuch der Magneto und Elektrooptik*, Teubner, Leipzig 1908.
4. Langevin P., *Le Radium*, **7**, 249 (1910).
5. Buckingham A. D., *Proc. Phys. Soc.*, **69**, 344 (1956).
6. Kielich S., Piekara A., *Acta Phys. Polonica*, **18**, 439 (1958).
- 7a. Mayer G., Gires F., *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, **258**, 2039 (1964).
- 7b. Paillette M., *Ibid*, **262**, 264 (1966).
- 8a. Maker P. D., Terhune R. W., *Phys. Rev.*, **137**, A801 (1965).
- 8b. Terhune R. W., Maker P. D., *Nonlinear Optics*, Advances in Lasers, vol. II., New York, M. Dekker;
- 8c. Shimizu F., *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 1070 (1967).
9. Akhmanov S. A., Khokhlov R. V., *Problemy Nyelineynoy Optiki*, Moskwa 1964.
10. Bloembergen N., *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York 1965.
11. Franken P. A., Hill A. E., Peters C. W., Weinreich G., *Phys. Rev. Letters*, **7**, 118 (1961).
12. Armstrong J. A., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P.S. *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962).
13. Bloembergen N., Pershan P. S., *Phys. Rev.*, **128**, 606 (1962).
14. Kleinman D. A., *Phys. Rev.*, **128**, 1761 (1962).
- 15a. Franken P. A., Ward J. F., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 23 (1963).
- 15b. Canit J. C., *J. Physique*, **26**, 433 (1965).
16. Pershan P. S., *Phys., Rev.*, **130**, 919 (1963).
17. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **29**, 875 (1966), **30**, 393 (1966).
- 18a. Stoicheff B. P., *Proc. Internat. School Phys. Enrico Fermi Course*, **31**, 306 (1963), Academic Press, New York 1964.
- 18b. Bloembergen N., *Am. J. Phys.*, **35**, 989 (1967).
- 18c. Starunov V. S., Fabelinskiy I. L., *Usp. Fiz. Nauk*, **98**, 441 (1969).
19. Shen Y. R., Shaham Y. J., *Phys. Rev.*, **163**, 224 (1967).
20. Akhmanov S. A., Sukhorukov A. P., Khokhlov R. W., *Usp. Fiz. Nauk*, **93**, 19 (1967); Akhmanov S. A., Khokhlov R. W., *Ibid*, **95**, 231 (1968).
21. Kielich S., *J. Physique*, **28**, 519 (1967).
22. Peticolas W. L., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **18**, 233 (1967).
23. Kielich S., *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-4**, 328, 330, 744 (1968).
24. Terhune R. W., Maker P. D., Sawage C. M., *Phys. Rev. Letters* **8**, 404 (1962).
25. Minck R. W., Terhune R. W., Wang C. C., *Applied Optics*, **5**, 1595 (1966); Wang, C. C., *Phys. Rev.*, **152**, 149 (1966).
26. Jha S. S., *Phys. Rev.*, **140**, A 2020 (1965).
27. Bloembergen N., Chang R. K., Jha S. S., Lee, C. H., *Phys. Rev.*, **174**, 813 (1968); **178**, 1528 (1969).
28. Bjorkholm J. E., Siegman A. E., *Phys. Rev.*, **154**, 851 (1967).
29. Mayer G., *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **267 B**, 54 (1968).
30. Langevin P., *J. Physique*, **4**, 678 (1905).
31. Kielich S., *Chem. Phys. Letters*, **2**, 569 (1968).
32. Kielich S., *Optics Communications*, **1**, 86 (1969).
- 33a. Mazur P., Nijboer B. R. A., *Physica*, **29**, 971 (1953).
- 33b. Voisin J. *Physica*, **25**, 195 (1959);
- 33c. De Grot S. R., Vlieger J., *Physica*, **31**, 125, 254 (1965).
34. Kielich S., *Physica*, **32**, 385 (1966).
35. Born M., Infeld J., *Proc. Roy. Soc.*, **A 144**, 425 (1934); **A 147**, 522 (1934); **A 150**, 141 (1935).

- 36a. Karplus R., Neuman M., Phys. Rev., **83**, 776 (1951).
- 36b. Mc. Kenna J., Platzman P. M., Phys. Rev., **129**, 2354 (1963).
- 36c. Brown L. S., Kibble T. W. B., Phys. Rev., **133**, A 705 (1964).
- 36d. Gardner J. W., New Scientist, **41**, 18 (1969).
37. Fulton R. L., J. Chem. Phys., **50**, 3355 (1969).
- 38a. Ginzburg W. L., *Fale elektromagnetyczne w plazmie*, PWN, Warszawa 1964.
- 38b. Agranovich V. M., Ginzburg W. L. *Spatial Dispersion in Crystal Optics and the Theory of Excitons*, Wiley-Interscience Publishers, Inc. New York 1966.
- 39a. Giordmaine J. A., Phys. Rev., **138**, A 1599 (1965).
- 39b. Cohan N. V. Hameka F. H., J. Chem. Phys., **45**, 3825 (1966).
- 40a. Rentzepis P. M., Giordmaine J. A., Wecht K. W., Phys. Rev. Letters, **16**, 792 (1966).
- 40b. Giordmaine J. A., Rentzepis P. M., J. Chim. Physique, **1**, 215 (1967).
- 41a. Rabin H., Bey P., Phys. Rev., **156**, 1010 (1967);
Bey P. P., Rabin H., Phys. Rev., **162**, 794 (1967).
- 41b. Simon H. J., Bloembergen N., Phys. Rev., **171**, 1104 (1968).
42. Freund I., Phys. Rev. Letters, **19**, 1288 (1967); Chem. Phys. Letters, **1**, 551 (1968).
43. Landau L., Lifszic E., *Elektrodynamika Ośrodków Ciągłych* PWN, Warszawa 1960.
44. Ducuing J., Bloembergen N., Phys. Rev. Letters, **10**, 474 (1963).
45. Wang C. C., Dumiński A. N., Phys. Rev. Letters, **20**, 668 (1968); Wang C. C., Phys. Rev., **178**, 1457 (1969).
46. Pershan P. S., van der Ziel J. P., Malmstrom L. D., Phys. Rev., **143**, 574 (1966).
47. Kielich S., Physics Letters, **25** A, 517 (1967); Opto Electronics, **1**, 75 (1969).
48. Atkins P. W., Barron L. D., Proc. Roy. Soc., A **304**, 303 (1968); A **306**, 119 (1968).
- 49a. New G. H. C., Ward J. F., Phys. Rev. Letters, **19**, 556 (1967).
- 49b. Bey P. P., Giuliani J. F., Rabin H., IEEE Quantum Electronics QE-4, 932 (1968); Chang R. K., Galbraith L. K., Phys. Rev., **171**, 993 (1968).
50. Goldberg L. S., Schnur J. M., Appl. Phys. Letters, **14**, 306 (1969).
51. Rado W. G., Appl. Phys. Letters, **11**, 123 (1967).
52. Wynne J. J., Phys. Rev., **178**, 1295 (1969).
53. Kielich S., Physica, **34**, 365, 586 (1967).
54. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **32**, 405 (1967), J. Colloid Interface Sci., **30**, 159 (1969).
55. Butcher P. N., *Nonlinear Optical Phenomena*, Columbus: Ohio State University Press, 1965.
56. Iha S. S., Bloembergen N., Phys. Rev. **171**, 891 (1968); IEEE, J. Quantum Electronics, QE-4, 670 (1968).
57. Buckingham A. D., Orr B. J., Quarterly Reviews, **21**, 195 (1967).
58. Kielich S. Acta Phys. Polonica, **20**, 433 (1961).
59. Kielich S., IEEE J. Quantum Electronics, QE-5, 562 (1969).
60. Debye P., *Polar Molecules* Leipzig, 1929.
61. Kielich S., Proc. Phys. Soc., **90**, 847 (1967).
62. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **33**, 89 (1968).
63. Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., **7**, 911 (1939).
64. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **17**, 239 (1958).
65. Cole G. H. A., *The Statistical Theory of Classical Simple Dense Fluids*, Oxford, Pergamon Press, 1967.
66. Onsager L., J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936).
67. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **22**, 65, 477 (1962); PTPN, Prace Kom. Mat.-Przyr., **11**, 253 (1964).
68. Kielich S., J. Chem. Phys., **46**, 4090 (1967).
69. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **24**, 389 (1963); **25**, 39 (1964); Molecular Physics **9**, 549 (1965).
70. Benoit H., Ann. Physique, **6**, 561 (1951).
71. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **36**, 495 (1969).
72. O'Konski C. T., Yoshioka K., Orttung W. H., J. Phys. Chem., **63**, 1558 (1959).
73. Shah M. J., J. Phys. Chem., **67**, 2215 (1963).

74. Kielich S., Appl. Phys. Letters, **13**, 371 (1968).
- 75a. McLean A. D., Yoshimine M., J. Chem. Phys. **46**, 3682 (1967).
- 75b. O'Hare J. M., Hurst R. P., Chem. Phys. **46**, 2356 (1967).
76. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **22**, 299 (1962).
77. Terhune R. W., Maker P. D., Savage C. M., Phys. Rev. Letters, **14**, 681 (1965), Maker P. D. Phys. Rev. **1A**, 923 (1970).
- 78a. Boyle L. L., Buckingham A. D., Disch R. L. Dunmur D. A., J. Chem. Phys. **45**, 1318 (1966);
- 78b. Buckingham A. D., Dunmur D. A., Trans. Faraday Soc., **64**, 1776 (1968);
- 78c. Grasso M. N., Chung K. T., Hurst R. P., Phys. Rev., **167**, 1 (1968).
- 79a. Daves E. L., Phys. Rev., **169**, 47 (1968).
- 79b. Sitz P., Yaris R., J. Chem. Phys., **49**, 3546 (1968).
80. Brewer R. G., McLean A. D., Phys. Rev. Letters, **21**, 271 (1968).
81. Meeten G. H., Trans. Faraday Soc. **64**, 2267 (1968).
82. Ievleva L. D., Kovner M. A., Optika i Spektroskopia, **36**, 601 (1969).
83. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **26**, 135 (1964).
84. Nelson Jr. R. D., Lide Jr. D. R., Maryott A. A., *Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase*, U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington 1967.
85. Hirschfelder J. O., Curtiss Ch. F., Bird R. B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York 1954.
- 86a. Pople J. A., Proc. Roy. Soc., A **221**, 498, 508 (1954); Buckingham A. D., Pople, J. A., Trans. Faraday Soc., **51**, 1173 (1955).
- 86b. Saxena S. C., Joshi K. M., Phys. Fluids, **5**, 1217 (1962).
87. Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., **4**, 592 (1936).
88. Stogryn D. E., Stogryn A. P., Molecular Physics, **11**, 371 (1966).
- 89a. Kielich S., Physica **28**, 511, 1123 (1962).
- 89b. Orcut R. H., J. Chem. Phys., **39**, 605 (1963).
- 89c. Krishnaji, Prakash V., Rev. Mod. Phys. **38**, 690 (1966).
- 89d. Spurling T. H., Mason E. A., J. Chem. Phys., **46**, 322 (1967).
- 89e. Murphy J., Boggs J. E., J. Chem. Phys. **49**, 3333 (1968).
- 89f. Ho W., Kaufman I. A., Thaddeus P., J. Chem. Phys., **49**, 3627 (1968).
- 89g. Buckingham A. D., Disch R. L., Dunmur D. A., J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3104 (1968).
- 90a. Sen P., Basu S., J. Chem. Phys., **48**, 4075 (1968).
- 90b. Spurling T. H., De Rocco A. G., J. Chem. Phys. **49**, 2867 (1968).
- 90c. Huttner W., Foster P. D., Flygare W. H., J. Chem. Phys. **50**, 1710 (1969).
- 90d. Sutter D. H., Huttner W., Flygare W. H., J. Chem. Phys. **50**, 2869 (1969).
- 90e. Huttner W., Flygare W. H., J. Chem. Phys. **50**, 2863 (1969).
- 91a. Weiss S., Cole R. H., J. Chem. Phys. **46**, 644 (1967).
- 91b. Frenkel L., J. Molec. Spectr. **26**, 227 (1968).
- 91c. Glaeser R. M., Coulson C. A., Trans. Faraday Soc., **61**, 389 (1965).
- 92a. Spurling T. H., De Rocco A. G., Storvick T. S., J. Chem. Phys. **48**, 1006 (1968).
- 92b. Kielich S., Physics Letters, **27A**, 307 (1968).
- 92c. Weinberg D. L., J. Chem. Phys., **47**, 1307 (1967).
- 92d. Garg S. K., Bertie J. E., Kilp H., Smyth C. P., J. Chem. Phys. **49**, 2551 (1968).
- 93a. Kielich S., Physica, **31**, 444 (1965); Chem. Phys. Lett. **7**, 347 (1970).
- 93b. Rosenberg A., Birnbaum G., J. Chem. Phys. **48**, 1396 (1968).
- 93c. Birnbaum G., Rosenberg A., Physica **27A**, 272 (1968).
- 93d. Ozier I., Fox K., Physics Letters, **27A**, 274 (1968).
94. Rosenberg A., Birnbaum G. J., Chem. Phys. **52**, 683 (1970).
95. Kielich S., Acta Phys. Polonica, **19**, 573 (1960).
- 96a. Landolt H. H., Börnstein R., *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag, [West] Berlin 1951, Vol. I, Pl. 3.

- 96b. Stuart H. A., *Der Struktur des Freien Moleküls*, Springer-Verlag, [West] Berlin 1952.
- 96c. Le Fevre C. G., Le Fevre R. J. W., *Rev. Pure and Appl. Chem.*, **5**, 261 (1955).
- 96d. Yasumi M., Okabayashi H., Komoeoka H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 673 (1958).
- 96e. Harrison J. F., *J. Chem. Phys.* **49**, 3321 (1968).
- 97a. Smyth C. P., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **17**, 433 (1966).
- 97b. Davies M., *Sci. Prog. Oxf.* **56**, 337 (1968); *Elektryczne i optyczne własności cząsteczek*, PWN Warszawa 1968.
- 98a. Brewer R. G., Lifshitz J. R., Garmire E., Chiao R. Y., Townes C. H., *Phys. Rev.*, **166**, 326 (1968).
- 98b. Wagner W. G., Haus H. A., Marburger J. A., *Phys. Rev.*, **175**, 256 (1968).
99. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **34**, 1093 (1968).
100. Hanus J., *IEEE J. Quantum Electronics*, QE-4, 753 (1968); *Phys. Rev.*, **178**, 420 (1969).
- 101a. Liptay W., Czekała J., *Z. Naturforsch.*, **15a**, 1072 (1962); Liptay W., *Z. Naturforsch.*, **20a**, 272, 1441 (1965).
- 101b. Bilot L., Kowski A., *Z. Naturforsch.*, **17a**, 621 (1962); **18a**, 10, 256 (1963).
102. Bebb N. B., Gold A. N., *Phys. Rev.*, **143**, 1 (1966).
103. Bell C. E., Landt J. A., *Appl. Phys. Letters*, **10**, 46 (1967); Dowley M. W., Eisenthal K. B., Peticolas W. L., *Phys. Rev. Letters*, **18**, 531 (1967).
104. Adamczewski I., *Jonizacja i przewodnictwo ciekłych dielektryków*, PWN, Warszawa 1965.
105. Lalanne J. R., *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, **265**, 1181 (1967).
106. Peterlin A., Stuart H., *Doppelbrechung insbesondere Kunstliche Doppelbrechung*, Akad. Verlagsges., Leipzig 1943.
- 107a. Stuart H. A., Ed. *Die Physik der Hochpolymeren*, Band II Das Makromolekül in Lösungen, Springer Verlag, Berlin, 1953.
- 107b. Cwietkow W. N., Eskin W. Je., Frenkel S. Ja., *Struktura makrocząsteczek w roztworach*, WNT, Warszawa, 1968.
- 108a. Wallach M. L., Benoit H., *J. Polymer Sci.*, **57**, 41 (1962).
- 108b. Krause S., O'Konski C. T., *Biopolymers*, **1**, 503 (1963).
- 108c. Boeckel G., Genzeling J. C., Weill G., Benoit H., *J. Chim., Phys.* **999** (1962).
- 108d. Jennings B. R., Jerrard H. G., *J. Phys. Chem.*, **69**, 2817 (1965).
- 108e. Yoshioka K., O'Konski C. T., *Biopolymers*, **4**, 499 (1966).
- 108f. Jennings B. R., Jerrard H. G., *J. Chem. Phys.* **44**, 1291 (1966).
- 108g. Stoylov S., Mauss Y., Hornick C., Weill G., *Bulgarian Acad. Sci. Commun. Chem.* **1**, 99 (1968).
- 108h. Weill G., Hornick C., Stoylov S., *J. Chim. Phys.* **65**, 182 (1968).
- 108i. Stoylov S., Sokerov S., Pethanchin I., Ibroshev N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **180**, 1165 (1968).
- 108j. Orttung W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 924 (1965).
- 109a. Kaczmarek F., *Acta Phys. Polonica* **32**, 1003 (1967).
- 109b. Kielich S., *Chem. Phys. Letters*, **1**, 675 (1968); *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 214 (1968).
110. Flytzanis Chr., Ducuing J., *Phys. Rev.* **178**, 1218 (1969).
111. Levine B. F., *Phys. Rev. Letters*, **22**, 787 (1969).
- 112a. Szweic A., *Chem. Phys. Letters*, **1**, 195 (1967).
- 112b. Fanconi B., Peticolas W. L., *J. Chem. Phys.* **50**, 2244 (1969).
113. Perrin F., *J. Physique, Rad.*, **5**, 497 (1934); **7**, 1 (1936).
- 114a. Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.* **4**, 592 (1936).
- 114b. Yvon J., *Actualités Sci. et Ind.*, No **542**, 543, Herman et C^{ie}, Paris 1937.
- 115a. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **27**, 395 (1964).
- 115b. Stogryn D. E., *J. Chem. Phys.*, **50**, 4967 (1969).

S. KIELICH

FREQUENCY DOUBLING AND MIXING OF LASER BEAMS TRAVERSING AN ISOTROPIC MEDIUM IMMERSSED IN A DC ELECTRIC FIELD

Summary

At the outset, the chief nonlinear optical effects recently detected by laser technique are reviewed concisely. The aim of this paper consists essentially in the formulation of a complete, classical theory of the mixing of laser beams and of second harmonic generation in an isotropic medium placed in a DC electric field. An isotropic medium is naturally symmetric, but this symmetry is destroyed by applying an external DC electric field. As long as the field is maintained, the medium, deprived of its centre of symmetry, can mix electromagnetic waves and generate the second harmonic. For the case of a weak DC electric field, the theory is proposed in a phenomenological as well as a statistical-molecular approach rendering apparent the microscopical mechanisms responsible for frequency doubling of the oscillations of the incident wave. The tensor of nonlinear electric susceptibility of the medium is shown to consist of two parts, one of which is temperature-independent and due to nonlinear deformation of the electronic shells of the molecules, whereas the other is temperature-dependent and is due to reorientation of molecules in the externally applied field. In nondipolar gases, the sole process is nonlinear molecular deformation; in polar gases, moreover, the permanent molecular dipoles undergo a reorientation. In dipolar liquids, the reorientation effect is always enhanced by electrostatic long-range forces, but short-range molecular interactions cause an increase or decrease of the reorientation effect according to the structure of the molecules and the manner in which they interact. A temperature-dependent process occurs also in nondipolar substances if the degree of condensation is sufficient for the existence of considerable fluctuating electric fields of quadrupoles or octupoles inducing dipoles in statistically adjacent molecules; these induced dipoles then undergo reorientation in the external DC field.

In the case of a very strong external DC electric field, all the molecules of the medium tend to total alignment parallel to the field vector leading to electric saturation of the second-order optical polarisation. In dipolar substances the molecules of which have positive anisotropy of polarizability, electric saturation causes an increase in second-harmonic generation, but leads to a decrease of the latter if the anisotropy of polarizability is negative. In substances consisting of molecules (in contradistinction to macromolecules), even if the permanent dipoles are very large, complete electric saturation cannot be achieved in practice, but the degree of dipole alignment suffices for obtaining a considerable increase in second harmonic generation. Complete electric saturation is easy to achieve in solutions of macromolecules or colloid particles, where intense second-harmonic radiation should be observable.

In the microscopical approach, Bloembergen's phenomenological symmetry relations between non-zero elements of the nonlinear optical susceptibility tensor of order 3 are derived. These relations are shown to be fulfilled strictly only if the externally applied DC electric field is not too strong so as to cause only linear variations of the polarisation optically induced in the medium. Numerical evaluations of the various molecular contributions are performed, providing a satisfactory explanation of the experimental results of Mayer. Investigation of second-harmonic generation in gases yields information concerning the nonlinear optical polarizabilities (of orders 2 and 3) of the individual molecules; in liquids and liquid solutions, it can moreover yield data on their quadrupole and octupole moments. Measurements of second-harmonic generation in the presence of electric saturation are seen as a particularly promising new and simple method permitting direct determinations of the nonlinear optical polarizabilities of macromolecules and colloid particles.