

*Stanisław Kielich*

Institut Fizyki  
Uniwersytet im. A. Mickiewicza  
Poznań

## Podwojenie częstości drgań wiązki laserowej w ciałach izotropowych z usuniętym elektrycznie środkiem symetrii \*

**Doubling of the Oscillation Frequency of a Laser Beam in Isotropic Bodies with Electrically Removed Centre of Symmetry**

*Abstract:* A theory, phenomenological as well as statistical-molecular, of second harmonic generation (SHG) by isotropic bodies in a DC electric field is proposed, rendering apparent the rôle of various microscopic mechanisms, such as nonlinear molecular distortion, reorientation of permanent and induced molecular dipoles, molecular redistribution and other molecular correlations. With a very intense applied DC electric field, SHG increases if the microsystems are prolate-ellipsoidal but decreases if they are disc-like. In the prolate case the permanent and induced dipoles reorient concordantly into the field direction, whereas in the oblate case the induced dipole undergoes a field torque that is perpendicular to that felt by the permanent dipole. Expectations for strong SHG are shown to be experimentally realistic in macromolecular and colloidal solutions, where electric saturation of the electric reorientation process is easily achievable.

### 1. Wstęp

Pod wpływem stałego pola elektrycznego  $E^0$  zniszczona zostaje naturalna symetria ciała izotropowego, które pozbawione środka symetrii w czasie działania pola  $E^0$  powoduje podwojenie częstości drgań padającej fali laserowej [1]. To zjawisko wytwarzania drugiej harmonicznej w ciałach izotropowych elektrycznie spolaryzowanych zaobserwowali po raz pierwszy Terhune, Maker i Savage [2] w kryształach kalcytu, który posiada środek symetrii i należy do klasy krystalograficznej 3 *m*. W doświadczeniu tym, powtórzonym przez Bjorkholma i Siegmanna [3], obserwowano również nieznaczne generowanie drugiej harmonicznej w nieobecności stałego pola elektrycznego wywołane indukowaną polaryzacją elektryczno-kwadrupolową i magnetyczno-dipolową [1,3]. Suworow i Sonin [4] wykonali interesujące doświadczenie wytwarzania drugiej harmo-

\* Referat wygłoszony w dniu 7 kwietnia 1970 r. na IV Ogólnopolskiej Konferencji Radiospektroskopii i elektroniki kwantowej w Poznaniu.

nicznej przez kryształ siarczynu trójglicyny w fazie paraelektrycznej (kiedy istnieje środek symetrii) poddany działaniu zewnętrznego stałego pola elektrycznego. Niedawno Mayer [5] obserwował wypromieniowanie fali świetlnej o podwojonej częstości przez rozrzedzone substancje molekularne (dipolowe i niedipolowe) umieszczone w stałym polu elektrycznym i oświetlone silną wiązką laserową.

W niniejszej pracy rozważać będziemy tylko podwojenie częstości światła laserowego w ciałach izotropowych poddanych działaniu stałego pola elektrycznego  $E^0$  zarówno słabego, jak i silnego. W niezbyt silnym polu  $E^0$  w ośrodku molekularnym dostatecznie rozrzedzonym (gazy lub pary) zachodzą zasadniczo dwa procesy. Jeden z nich polega na nieliniowej deformacji powłoki elektronowej atomów lub molekuł, przy czym indukowana w nich anizotropia powoduje anizotropie ośrodków jako całości, podobną do rozważanej przez Voigta [6] w teorii efektu Kerra. Ten efekt dystorsyjny występuje oczywiście w większym lub mniejszym stopniu w każdej materii, w tym również w gazach atomowych. W substancjach, których molekuly posiadają trwałe elektryczne momenty dipolowe, może wystąpić drugi proces polegający na reorientacji dipoli pod wpływem stałego pola elektrycznego. W tym przypadku zorientowane częściowo w polu elektrycznym molekuly tworzą uporządkowanie, które zgodnie z teorią Langevina [7] ma charakter anizotropowy w sensie elektrycznym. W przeciwieństwie do nieliniowego procesu dystorsyjnego, proces statystyczny ustawienia się dipoli w polu elektrycznym zależy dość silnie od temperatury, w wyniku dezorientującego ruchu cieplnego dążącego do przywrócenia pierwotnego chaotycznego rozkładu molekuł. Statystyczne procesy temperaturowe występują również w substancjach niedipolowych, jeśli są na tyle zgęszczone, by mogły istnieć w nich znaczne fluktuujące pola elektrycznych kwadrupoli lub oktopoli molekularnych, indukujące w sąsiednich molekułach dipole, które doznają następnie reorientacji pod wpływem przyłożonego do ośrodka stałego pola elektrycznego [8]. Oszacowania liczbowe podane w poprzedniej pracy [8] pokazują, że w substancjach 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 elektrycznej zarówno 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 [9], powoduje wzrost optycznie indukowanej polaryzacji, szczególnie w roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych. W takich roztworach intensywność generowania drugiej harmonicznej może być znaczna [8, 10]. Podamy również tymczasowe proste objaśnienie niedawnych pomiarów Mayera [5], a szczególnie obserwowanego w niektórych substancjach dipolowych anomalnego wzrostu natężenia drugiej harmonicznej. Pokażemy ponadto, że fenomenologiczne relacje symetrii Bloembergena [10], między składowymi tensora nieliniowej podatności, 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 lub nasycenie elektryczne. Wreszcie dużą uwagę zwrócimy na związki między symetrią makroskopową  $C_{\infty v}$ , spolaryzowanego elektrycznie ciała izotropowego, a symetriami poszczególnych grup punktowych indywidualnych molekuł badanego ośrodka.

Gdy pole  $E^0$  jest słabe, wtedy na nieznaczną anizotropię elektryczną ośrodka może nałożyć się samoindukowana silnym światłem laserowym anizotropia optyczna o osi optycznej wzdłuż kierunku propagacji, gdy jest ono niespolaryzowane lub kołowo spolaryzowane, albo wzdłuż kierunku oscylacji wektora świetlnego wiązki liniowo spolaryzowanej. Ośrodek osiąga maksymalną anizotropię w stanie nasycenia elektrycznej lub optycznej reorientacji, której nie można osiągnąć w substancjach molekularnych nawet przy bardzo silnych polach, zaś łatwo osiągalnej w rozcieńczonych roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych [11]. W substancjach makromolekularnych i koloidalnych nieznacznym wzrost pola powoduje silny wzrost ich anizotropii i nieliniowości optycznej, co może mieć duże znaczenie nie tylko dla zwiększenia wydajności generowania drugiej harmonicznej, ale również innych procesów opto-elektrycznych (np. wzmacnianie lub modulacja światła).

## 2. Teoria fenomenologiczna dla słabego pola elektrycznego

Niech na dowolny ośrodek pada fala świetlna z wektorem elektrycznym  $E^\omega = E(0)\cos\omega t$  drgającym z częstością kołową  $\omega$ . Jeśli natężenie pola  $E^\omega$  nie jest wielkie, wtedy indukowana w ośrodku polaryzacja elektryczna  $P^\omega$  jest liniową funkcją  $E^\omega$ , którą możemy zapisać w symbolice tensorowej

$$P_i^\omega = \chi_{ij}^\omega E_j^\omega, \quad (1)$$

gdzie  $\chi_{ij}^\omega$  jest tensorem liniowej podatności optycznej zależnej od częstości  $\omega$  oraz struktury i stanu termodynamicznego ośrodka. Po prawej stronie równania (1) zastosowaliśmy umowę sumacyjną Einsteina po powtarzającym się dwukrotnie wskaźniku  $j$ .

Jeśli natężenie pola elektrycznego  $E^\omega$  jest bardzo duże (jak to ma miejsce w przypadku intensywnego światła laserowego), wówczas w ośrodku powstają dodatkowe polaryzacje wyższych rzędów zależne od wielokrotności częstości podstawowej  $\omega$  światła padającego. Ograniczając się tutaj tylko do polaryzacji przy częstości podwojonej  $2\omega$  możemy napisać [1]

$$P_i^{2\omega} = \chi_{ijk}^{2\omega} E_j^\omega E_k^\omega, \quad (2)$$

gdzie  $\chi_{ijk}^{2\omega} = \chi_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega)$  jest tensorem nieliniowej podatności elektrycznej

W nieobecności zewnętrznych pól tensor  $\chi_{ijk}^{2\omega}$  posiada różne od zera składowe tylko w ciałach bez środka symetrii [1]. Jeśli jednak naturalnie izotropowe ciało (posiadające środek symetrii) umieścimy w stałym polu elektrycznym o natężeniu  $E^0$ , wówczas jego symetria obniża się w wyniku elektrycznego usunięcia środka symetrii. W czasie działania pola elektrycznego ciało będzie posiadało symetrię makroskopową typu  $C_{\infty v}$ . Indukowana polem elektrycznym zmiana symetrii ciała powoduje nieznikanie niektórych składowych tensora  $\chi_{ijk}^{2\omega}(E^0)$ , które zależą teraz od natężenia przyłożonego pola  $E^0$ , podobnie jak polaryzacja (2):

$$P_i^{2\omega}(E^0) = \chi_{ijk}^{2\omega}(E^0) E_j^\omega E_k^\omega. \quad (3)$$

W ten sposób w spolaryzowanym elektrycznie izotropowym ośrodku powstaje sytuacja sprzyjająca do wytwarzania drugiej harmonicznej (jest to warunek konieczny, ale nie zawsze dostateczny).

Jeśli przyłożone do izotropowego ośrodka stałe pole elektryczne  $E^0$  nie jest zbyt silne, powodując tylko liniową zmianę polaryzacji (3), wtedy możemy napisać w wystarczającym przybliżeniu

$$\overline{\chi_{ijk}^{2\omega}(E^0)} = \overline{\chi_{ijk}^{2\omega}(0)} + \chi_{ijkl}^{2\omega} E_l^0 + \dots \quad (4)$$

W ciałach izotropowych ze środkiem symetrii wszystkie składowe tensora trzeciego rzędu  $\chi_{ijk}^{2\omega}(E^0 = 0)$  znikają, natomiast składowe tensora czwartego rzędu  $\chi_{ijkl}^{2\omega}$  są różne od zera i możemy je wyrazić następująco [10]

$$\chi_{ijkl}^{2\omega} = \chi_{xxyy}^{2\omega} \delta_{ij} \delta_{kl} + \chi_{xyxy}^{2\omega} \delta_{ik} \delta_{jl} + \chi_{yxyx}^{2\omega} \delta_{il} \delta_{kj}, \quad (4a)$$

gdzie  $\delta_{ij}$  jest tensorem jednostkowym Kroneckera. Zgodnie z wyrażeniem (4a) tensor  $\chi_{ijkl}^{2\omega}$  posiada 21 składowych różnych od zera, spośród których tylko 3 są niezależne, bowiem zachodzi związek:

$$\chi_{xxxx}^{2\omega} = \chi_{xxyy}^{2\omega} + \chi_{xyxy}^{2\omega} + \chi_{yxyx}^{2\omega} = \chi_{yyyy}^{2\omega}. \quad (4b)$$

Podstawiając wyrażenie (4a) do rozwinięcia (4) oraz pamiętając, że tensor  $\chi_{ijk}^{2\omega}$  jest symetryczny względem wskaźników  $j$  oraz  $k$ , otrzymujemy dla ciała izotropowego w liniowym przybliżeniu

$$\chi_{ijk}^{2\omega}(E^0) = \chi_{xxyy}^{2\omega} (\delta_{ij} E_k^0 + \delta_{ik} E_j^0) + \chi_{yxyx}^{2\omega} \delta_{kj} E_i^0. \quad (5)$$

Stąd wynika, że jeśli stałe pole elektryczne działa tylko wzdłuż osi  $y$  labo-

ryjnego układu współrzędnych, wtedy mamy różnych od zera tylko 7 składowych

$$\begin{aligned}\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \chi_{xyx}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{xyx}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{zyz}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{xxyy}^{2\omega} E_y^0, \\ \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) &= \chi_{yzz}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yxyy}^{2\omega} E_y^0, \\ \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) &= \chi_{yyyy}^{2\omega} E_y^0,\end{aligned}\quad (5a)$$

z których tylko dwie są niezależne, ponieważ wobec (5) spełniony jest związek:

$$2\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) + \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0). \quad (6)$$

W nieobecności dyspersji optycznej możemy z wystarczającą dokładnością traktować tensor  $\chi_{ijk}^{2\omega}$  jako całkowicie symetryczny, co wobec (6) pociąga za sobą dodatkowy związek [12]:

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{1}{3} \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0). \quad (6a)$$

Związki (6) i (6a) możemy zapisać w postaci relacji symetrii Bloemergena [8]

$$\chi_1^{2\omega} : \chi_2^{2\omega} : \chi_3^{2\omega} = 2 : 1 : 3, \quad (7)$$

gdzie oznaczyliśmy:

$$\begin{aligned}\chi_1^{2\omega} &= 2\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0), & \chi_2^{2\omega} &= \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0), \\ \chi_3^{2\omega} &= \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \chi_1^{2\omega} + \chi_2^{2\omega}.\end{aligned}\quad (7a)$$

Bardzo dokładne pomiary Mayera<sup>1</sup> generowania drugiej harmonicznej przez bromek etylu potwierdziły słuszność relacji symetrii (7) w przypadku słabego pola elektrycznego.

Jeśli przyjmiemy, że wiązka laserowa rozchodzi się wzdłuż osi  $z$  układu laboratoryjnego (prostopadle do pola  $E_y^0$ ), wtedy równanie (3) wraz z zależnościami (5a) daje na wzajemnie prostopadle składowe polaryzacji dwuharmonicznej [5, 10]:

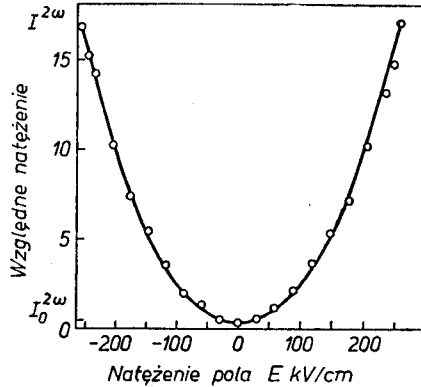
$$\begin{aligned}P_x^{2\omega}(E_y^0) &= 2\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) E_x^{\omega} E_y^{\omega}, \\ P_y^{2\omega}(E_y^0) &= \chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) E_x^{\omega} E_x^{\omega} + \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) E_y^{\omega} E_y^{\omega}.\end{aligned}\quad (8)$$

Gdy światło padające jest liniowo spolaryzowane, wtedy dla jego drgań wzdłuż kierunku działania stałego pola ( $E^{\omega} \parallel E_y^0$ ) możemy wyznaczyć składową  $\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)$ , zaś w przypadku drgań prostopadłych do  $E_y^0$ , określamy składową  $\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0)$ . Stosując światło kołowo spolaryzowane możemy z pomiaru składowej  $P_x^{2\omega}(E_y^0)$  określić trzecią składową  $\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)$ , natomiast pomiar składowej  $P_y^{2\omega}(E_y^0)$  daje wartość  $\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) + \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)$ . Taką metodę doświadczalnego wyznaczania składowych tensora  $\chi_{ijk}^{2\omega}(E_y^0)$  z badań wytwarzania drugiej harmonicznej w obecności pola elektrycznego opracował niedawno Mayer [5].

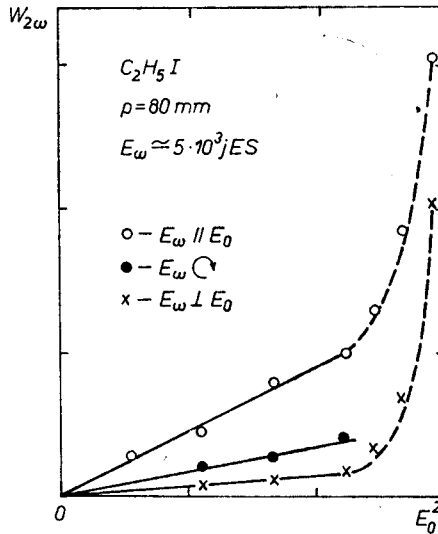
Dla ciał posiadających środek symetrii otrzymujemy na podstawie (3) i (4) w przybliżeniu liniowym względem stałego pola elektrycznego [1, 2]:

$$P_i^{2\omega}(E^0) = \chi_{ijkl}^{2\omega} E_j^{\omega} E_k^{\omega} E_l^0. \quad (9)$$

<sup>1</sup> Prywatne informacje 3 września 1968 r. i 15 października 1968 r.



Rys. 1. Wyniki pomiarów Terhune i innych [2] natężenia drugiej harmonicznej  $I^{2\omega}$  promieniowanej przez kryształ kalcytu w zależności od natężenia przyłożonego pola elektrycznego  $E^0$ . Szczątkowe natężenie  $I_0^{2\omega}$ , obserwowane przy  $E^0 = 0$ , wywołane jest elektryczną polaryzacją kwadrupolową różną od zera w ciałach posiadających środek symetrii. W polu elektrycznym  $I^{2\omega}$  rośnie z kwadratem natężenia  $E^0$



Rys. 2. Wyniki pomiarów Mayera [5] dla energii  $W_{2\omega}$  mierzonej przy częstotliwości  $2\omega$  w jodku etylu w zależności od kwadratu  $E_0^2$  przyłożonego statycznego pola elektrycznego. Jednostka osi odciętych  $3 \times 10^8$  (jES)<sup>2</sup>. Jednostka osi rzędnych: 25 fotoelektronów w detektorze równoważne  $6,2 \times 10^4$  fotonom wyemitowanym w obserwowanym kącie bryłowym. Moc szczytowa pobudzająca: 7 MW; próg przebiccia  $E_0^2$  wynosi  $9 \times 10^2$  (jES)<sup>2</sup>, natężenie pola  $E_{\omega}$  skupionej wiązki lasera rubinowego wynosiło  $5 \times 10^8$  jES. Odeinki liniowe (linie ciągłe na wykresie) wyrażające kwadratową zależność od  $E_0$  utrzymują się aż do progu przebiccia  $E_0^2$ , po czym przy  $E_0 > 0,8 E_0^p$  obserwuje się efekty anomalne (krzywe kreskowane)

Ponieważ natężenie promieniowania drugiej harmonicznej  $I^{2\omega}$  jest proporcjonalne do kwadratu polaryzacji (9), przeto winno ono zależeć od czwartej potęgi pola laserowego  $E^{\omega}$  i drugiej potęgi stałego pola  $E^0$ . Taka zależność została potwierdzona w badaniach generowania drugiej harmonicznej przez kryształ

kalcytu poddany działaniu stałego pola elektrycznego [2, 3]. Wyniki pomiarów Terhuna i innych [2], pokazujące kwadratową zależność  $I^{2\omega}$  od natężenia  $E^0$  przedstawione są na rys. 1. Jak pokazał Mayer [5], również substancje nie-dipolowe ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  i  $CCl_4$ ) oraz słabo dipolowe ( $CO$ ,  $CHCl_3$ ) promieniują drugą harmoniczną, której natężenie rośnie z kwadratem przyłożonego pola  $E^0$  aż do progu przebicia włącznie. W substancjach silnie dipolowych, takich jak  $C_2H_5J$ ,  $C_2H_5Br$  i  $CH_3J$ , pojawiły się efekty anomalne (pokazane na rys. 2), dla wartości  $E^0$  bliskich progu przebicia. W niniejszej pracy chcemy właśnie przedstawić proste objaśnienie powyższych pomiarów na podstawie półmakroskopowej teorii [13] i klasycznej teorii Langevina [7] reorientacji molekuł w silnym polu elektrycznym.

### 3. Teoria półmakroskopowa dla słabego pola elektrycznego

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 Kirkwooda [13] w liniowej teorii dielektryków i rozszerzonej przez autora na nieliniowe zjawiska elektro- i magneto-optyczne [14]. W ujęciu półmakroskopowym przyjmujemy, że w izotropowym ciągłym ośrodku o przenikalności elektrycznej  $\epsilon_e$  rozpatrywana jest kulista próbka makroskopowych rozmiarów o objętości  $V$  i przenikalności elektrycznej  $\epsilon$ . 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  $\epsilon_{ij}$ . Na ogół panujące w kulistej próbce makroskopowe pole elektryczne  $E$  różni się od pola zewnętrznego  $E_e$  przyłożonego do ośrodka, przy czym wynikający z elektrostatyki dielektryków [15] związek między nimi jest [14]:

$$3\epsilon_e E_{ei} = (\epsilon_{ij} + 2\epsilon_e \delta_{ij}) E_j. \quad (10)$$

W szczególnym przypadku słabego pola elektrycznego, kiedy kulista próbka polaryzuje się izotropowo i posiada przenikalność elektryczną  $\epsilon_{ij} = \epsilon \delta_{ij}$ , związek (10) sprowadza się do znanej powszechnie postaci wektorowej [15]:

$$E = \frac{3\epsilon_e}{\epsilon + 2\epsilon_e} E_e \quad (10a)$$

Jeśli badana kulista próbka o objętości  $V$  zanurzona jest w ośrodku o przenikalności elektrycznej  $\epsilon_e = 1$  (na przykład gaz rozrzedzony lub próżnia), wtedy (10a) upraszcza się do postaci

$$E = \frac{3}{\epsilon + 2} E_e. \quad (10b)$$

Analogiczne związki zachodzą również dla oscylujących pól elektrycznych, jeśli zaznaczymy w nich zależność przenikalności elektrycznych od częstości  $\omega$ .

W ujęciu półmakroskopowym polaryzację dipolową drugiego rzędu, indukowaną w spolaryzowanej elektrycznie kulistej próbce przy częstotliwości  $2\omega$ , możemy określić następująco [16]:

$$P_i^{2\omega}(E^0) = \frac{1}{V} \int M_i^{2\omega}(E^0) f(\tau, E^0) d\tau. \quad (11)$$

Funkcja rozkładu statystycznego  $f(\tau, E^0)$  odnosi się w ogólności do całego ośrodka umieszczonego w stałym polu elektrycznym  $E^0$ , kiedy jego mikroukłady (atomy, molekuly lub makromolekuly) znajdują się w konfiguracji  $\tau$  (zmienne konfiguracyjne  $\tau$  określają zarówno położenia  $r$ , jak i orientację  $\Omega$  mikroukładów). W przypadku niezbyt silnego pola  $E^0$  możemy napisać w liniowym przybliżeniu [14]:

$$f(\tau, E^0) = f(\tau, 0) \left( 1 + \frac{1}{kT} M_i E_{ei}^0 \right), \quad (12)$$

gdzie  $M_i$  jest całkowitym dipolowym momentem elektrycznym ośrodka w nieobecności zewnętrznych pól.

Elektryczny moment dipolowy  $M_i^{2\omega}(E^0)$  indukowany w kuli o objętości  $V$  przy częstotliwości  $2\omega$  możemy przedstawić następującym rozwinięciem, z dokładnością do liniowej polaryzacji wywołanej stałym polem elektrycznym  $E^0$

$$M_i^{2\omega}(E^0) = \frac{1}{4} (B_{ijk}^{2\omega} + C_{ijkl}^{2\omega} E_{el}^0 + \dots) E_{ei}^0 E_{ej}^0, \quad (13)$$

gdzie  $B_{ijk}^{2\omega}$  i  $C_{ijkl}^{2\omega}$  są tensorami nieliniowej polaryzowalności drugiego i trzeciego rzędu odnoszącymi się do całej kuli o objętości  $V$ .

Uwzględniając (12) i (13) możemy elektryczną polaryzację dipolową (11) zapisać w postaci wyraźnej:

$$P_i^{2\omega}(E^0) = \frac{1}{4V} \langle C_{ijk}^{2\omega} + \frac{1}{kT} B_{ijk}^{2\omega} M_l \rangle E_{ej}^0 E_{ek}^0 E_{el}^0, \quad (11a)$$

gdzie symbol  $\langle \rangle$  oznacza uśrednienie statystyczne z niezaburzoną funkcją rozkładu  $f(\tau, 0)$ .

Jeśli rozdzielimy całkowitą polaryzację elektryczną na część liniową  $P^L$  oraz część nieliniową  $P^{NL}$ , wówczas na zmianę polaryzacji możemy napisać w ogólności

$$\Delta P_i = \left\{ \delta_{ij} - \frac{4\pi}{3} \frac{\partial P_j^L}{\partial E_{ei}^0} \right\}^{-1} P_j^{NL} \quad (14)$$

albo uwzględniając znane równanie na tensor przenikalności elektrycznej

$$\varepsilon_{ij} - \delta_{ij} = 4\pi \frac{\partial P_i}{\partial E_j},$$

oraz związek (10)

$$\Delta P_i = \left( \frac{\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_e \delta_{ij}}{3\varepsilon_e} \right) P_j^{NL}. \quad (14a)$$



Porównując (11a) z fenomenologicznym wyrażeniem (3) oraz uwzględniając związek (14), otrzymujemy na nieliniową podatność elektryczną drugiego rzędu w obecności stałego pola elektrycznego,

$$\chi_{ijk}^{2\omega}(\mathbf{E}^0) = \frac{1}{4V} \left\langle C_{imnp}^{2\omega} + \frac{1}{kT} B_{imn}^{2\omega} M_p \right\rangle R_{li}^{2\omega} R_{mj}^{\omega} R_{nk}^{\omega} R_{pq}^0 E_{eq}^0, \quad (15)$$

gdzie wprowadziliśmy tensorowe parametry pól elektrycznych:

$$R_{mj}^{\omega} = \frac{\varepsilon_{mj}^{\omega} + 2\varepsilon_0 \delta_{mj}}{3\varepsilon_0}, \dots \quad (16)$$

Jeśli anizotropia przenikalności elektrycznej jest do zanedbania, to jest kiedy możemy położyć  $\varepsilon_{mj}^{\omega} = \varepsilon_{\omega} \delta_{mj}$ , wtedy wyrażenia (16) przyjmują postać

$$R_{mj}^{\omega} = \left( \frac{\varepsilon_{\omega} + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right) \delta_{mj}, \dots \quad (16a)$$

W przypadku ciała izotropowego należy po prawej stronie (15) wykonać średniowanie na wszystkie możliwe kierunki pól elektrycznych względem osi laboratoryjnego układu współrzędnych i otrzymamy w rezultacie znowu wyrażenie (5), w którym teraz składowe tensora podatności trzeciego rzędu mają postać

$$\begin{aligned} \chi_{xxyy}^{2\omega} &= \frac{L^{2\omega}}{120V} \left\langle 3 C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} - C_{\alpha\beta\beta\alpha}^{2\omega} + \frac{1}{kT} (3 B_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} M_{\beta} - B_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} M_{\beta}) \right\rangle, \\ \chi_{yxyx}^{2\omega} &= \frac{L^{2\omega}}{60V} \left\langle 2 C_{\alpha\beta\beta\alpha}^{2\omega} - C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} (2 B_{\alpha\beta\beta}^{2\omega} M_{\alpha} - B_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} M_{\beta}) \right\rangle, \end{aligned} \quad (17)$$

gdzie oznaczyliśmy parametr makroskopowy:

$$L^{2\omega} = \left( \frac{\varepsilon_{2\omega} + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right) \left( \frac{\varepsilon_{\omega} + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right)^2 \left( \frac{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_e}{3\varepsilon_e} \right). \quad (18)$$

W nieobecności dyspersji elektronowej spełniony jest związek (6a) redukujący nasz problem tylko do jednej składowej nieliniowej podatności

$$\chi_{yvyv}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{L^{2\omega}}{20V} \left\langle C_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} B_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} M_{\beta} \right\rangle E_y^0. \quad (19)$$

Wyrażenia (17) i (19) stosują się do dowolnego ciała izotropowego i mogą być zastosowane do rozmaitych przypadków specjalnych odzwierciedlających mikroskopowe mechanizmy odpowiedzialne za wytwarzanie drugiej harmonicznej.

### 3.1. Substancje 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 (19) możemy wyrazić przez odpowiadające im parametry molekularne:

$$M_a = \sum_{p=1}^N \mu_a^{(p)}, \quad B_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} = \sum_{p=1}^N b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega(p)},$$

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega} = \sum_{p=1}^N c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega(p)}, \quad (20)$$

gdzie  $\mu_a^{(p)}$  jest składową trwałego momentu elektrycznego  $p$ -tej molekuly, zaś  $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega(p)}$  tensorem jej nieliniowej polaryzowalności drugiego rzędu wywołanej kwadratem oscylującego pola  $E^w$ . Tensor  $c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega(p)}$  nieliniowej polaryzowalności trzeciego rzędu określa liniową zmianę tensora  $b_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega(p)}$  wywołaną stałym polem elektrycznym  $E^0$ .

Wobec (19) i (20) możemy napisać na nieliniową podatność cieczy:

$$\chi_{\nu\nu\nu}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{L^{2\omega}}{20V} \left\langle \sum_{p=1}^N c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega(p)} + \frac{1}{kT} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega(p)} \mu_\beta^{(q)} \right\rangle E_y^0. \quad (21)$$

Za pomocą metod klasycznej mechaniki statystycznej ośrodków gęstych [17] możemy powyższe wyrażenie sprowadzić do postaci:

$$\chi_{\nu\nu\nu}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho L^{2\omega}}{20} \left( c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} b_{\gamma\gamma\alpha}^{2\omega} \mu_\beta K_{\alpha\beta} \right) E_y^0, \quad (22)$$

gdzie wprowadziliśmy tensor kątowych korelacji molekularnych

$$K_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \rho \int c_{\alpha\beta}^{(pq)} g(\tau_{pq}) d\tau_{pq}. \quad (23)$$

Tutaj  $c_{\alpha\beta}^{(pq)}$  jest cosinusem kąta, jaki oś  $\alpha$  molekuly  $p$  tworzy z osią  $\beta$  molekuly  $q$ , natomiast  $g(\tau_{pq})$  jest funkcją korelacji między molekulami  $p$  i  $q$ , których wzajemna konfiguracja jest  $\tau_{pq}$  oraz  $\rho = N/V$  liczbą gęstości molekuł.

W nieobecności korelacji kątowych drugi człon tensora (23) znika i wtedy  $K_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ , co pociąga za sobą przejście wyrażenia (22) w wyrażenie słuszne dla stanu gazowego

$$\chi_{\nu\nu\nu}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{20} \left( c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega} + \frac{1}{kT} b_{\alpha\alpha\beta}^{2\omega} \mu_\beta \right) E_y^0, \quad (22a)$$

gdzie położyliśmy również  $L^{2\omega} = 1$ , ponieważ  $\varepsilon \simeq \varepsilon_e = 1$ .

Widzimy, że w interpretacji mikroskopowej nieliniowe podatności fenomenologiczne substancji dipolowych składają się z dwóch części. Pierwsza część niezależna bezpośrednio od temperatury wynika z procesu czysto dystrybucyjnego, polegającego na nieliniowej polaryzacji powłoki elektronowej zachodzącej dla wszelkich symetrii molekularnych, ponieważ tensor  $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$  ma różne od zera składowe nawet dla atomów w stanie podstawowym (efekt Voigta [6]). Drugi człon zależny bezpośrednio od temperatury, zgodnie z teorią Langevina [7], związany jest z procesem statystycznym reorientacji trwałych dipoli molekularnych w stałym polu elektrycznym.

Jeśli w ośrodku występują wzajemne oddziaływania dipolowych molekuł, wtedy przyjmując, że moment dipolowy skierowany jest wzdłuż osi symetrii molekuly sprowadzamy tensor korelacji (23) do parametru korelacji kątowych:

$$K = 1 + \rho \int \cos \theta_{pq} g(\tau_{pq}) d\tau_{pq} \quad (23a)$$

jaki Kirkwood [13] wprowadził do liniowej teorii dielektryków dipolowych, przy czym  $\theta_{pq}$  jest kątem między kierunkami dipoli elektrycznych molekuł  $p$  i  $q$ .

Oprócz statystycznych korelacji krótkiego zasięgu opisanych parametrem (23a), Kirkwood [13] uwzględnił również zmiany momentu dipolowego wywołane wpływem otaczającego ośrodka otrzymując na podstawie modelu Onsagera wzór

$$\mu^* = \left( \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \right) \left( \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right) \mu, \quad (24)$$

w którym  $\varepsilon_0$  i  $\varepsilon_\infty$  oznaczają przenikalności elektryczne cieczy dla częstotści, odpowiednio zerowej i nieskończenie wielkiej.

Jeśli chcemy w wyrażeniu (22) uwzględnić również korelacje elektrostatyczne długiego zasięgu, wtedy należy wprowadzić do niego składową efektywnego momentu dipolowego (24). Zgodnie ze wzorem (24) mamy zawsze  $\mu^* > \mu$ , a więc siły dalekiego zasięgu powiększają temperaturową część podatności elektrycznej (22). Natomiast siły krótkiego zasięgu interweniujące poprzez parametr korelacji kątowych (23) 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  $\text{CHCl}_3$ , 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 Kirkwooda (23a) przyjmuje następujące wartości zależne od kąta, jaki tworzą ze sobą dwa sprzężone dipole elektryczne

$$K = \begin{cases} 0 & \text{dla } \theta_{pq} = 180^\circ, \\ 1 & \text{dla } \theta_{pq} = 90^\circ, \\ 2 & \text{dla } \theta_{pq} = 0^\circ, \end{cases} \quad (23b)$$

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

### 3.2. Substancje niedipolowe

W ośrodkach silnie zgęszczonych istnieją elektryczne pola molekularne  $F$  nawet wtedy, kiedy nie działają na ośrodek żadne pola zewnętrzne. Dzięki fluktuacjom pól molekularnych mogą powstać w molekułach niedipolowych

indukowane momenty elektryczne wyższych rzędów. W ten sposób w obszarach o rozmiarach molekularnych naruszona zostaje symetria zgodnie z wyrażeniami [8], [18]

$$M_\alpha = \sum_{p=1}^N a_{\alpha\beta}^{(p)} F_\beta^{(p)} + \dots,$$

$$D_{\alpha\beta\gamma}^{2\omega} = \sum_{p=1}^N c_{\alpha\beta\gamma\delta}^{2\omega(p)} F_\delta^{(p)} + \dots, \quad (25)$$

w których  $a_{\alpha\beta}^{(p)}$  oznacza tensor liniowej polaryzowalności elektrycznej wywołanej w molekuł  $p$  polem elektrycznym  $F^{(p)}$  sąsiednich molekuł ośrodka.

Podstawiając (25) do (19) oraz zaniedbując dla prostoty anizotropie tensorów  $a_{\alpha\beta}$  i  $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$  otrzymujemy:

$$\chi_{\nu\nu\nu}(E_\nu^0) = \frac{\rho}{4} c^{2\omega} L^{2\omega} \left( 1 + \frac{\alpha}{kT} \langle F^2 \rangle \right), \quad (26)$$

gdzie  $c^{2\omega} = c_{\alpha\alpha\beta\beta}^{2\omega}/5$  i  $\alpha = a_{\beta\beta}/3$  oznaczają średnią nieliniową i liniową elektryczną polaryzowalność molekuły, zaś  $\langle F^2 \rangle$  oznacza średnią statystyczną wartość kwadratu elektrycznego pola molekularnego.

Wyrażenie (26) 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.

W przypadku molekuł osiowo-symetrycznych posiadających trwały elektryczny moment kwadrupolowy  $\Theta$  (np. molekuły  $H_2$ ,  $CO_2$ ) mamy [18]

$$\langle F^2 \rangle = \Theta^2 \langle r^{-8} \rangle, \quad (27)$$

gdzie średnia statystyczna wartość  $\langle r^{-8} \rangle$  wynika z określenia [19]

$$\langle r^{-n} \rangle = 4\pi\rho \int r^{-n} g(r) r^2 dr, \quad (28)$$

dla  $n = 8$ , przy czym  $g(r)$  oznacza funkcję radialnego rozkładu [17].

Wyrażenie (26) stosuje się również do molekuł o symetrii tetraedrycznej ( $CH_4$ ,  $CCl_4$ ), które posiadają różny od zera dopiero moment oktopolowy  $\Omega_{123}$ , wywołujący średni kwadrat pola elektrycznego [18]:

$$\langle F^2 \rangle = \frac{16}{5} \Omega_{123}^2 \langle r^{-10} \rangle. \quad (29)$$

Średnie statystyczne wartości (28) mogą być obliczone numerycznie zarówno dla gazów rzeczywistych, jak i dla cieczy, w przypadku których możemy stosować z wystarczającą dokładnością model Kirkwooda [20] sztywnych kul o średnicach  $d$  i objętości  $v = \pi d^3/6$  prowadzący do prostego wyniku [19]:

$$\langle r^{-n} \rangle = \frac{4\pi\rho}{n-3} \left( \frac{\pi}{6V} \right)^{(n-3)/3}; \quad n \geq 4. \quad (28a)$$

Uwzględnienie powyższych korelacji multipoli elektrycznych poprawia znacznie zgodność teorii z pomiarami Mayera [5] dla  $H_2$ ,  $O_2$  i  $CCl_4$ .

#### 4. Molekularno-statystyczna teoria dla silnego pola elektrycznego

Rozważmy teraz przypadek, kiedy izotropowy ośrodek poddany jest działaniu bardzo silnego pola elektrycznego  $E^0$ . Dla prostoty przyjmijmy teraz, że mikroukłady nie oddziałują ze sobą i posiadają symetrię osiową (oś 3 jest osią symetrii, wzdłuż której leży moment dipolowy  $\mu_3$ ). W ten sposób orientacja trwałych dipoli elektrycznych w polu  $E^0$  określona jest bezwymiarowym parametrem Langevina-Debyea [7, 9]:

$$p = \frac{\mu_3 E_y^0}{kT}, \quad (30)$$

zaś orientacja indukowanych dipoli elektrycznych parametrem Langevina [7]:

$$q = \frac{|a_{33} - a_{11}|}{2kT} E_y^{02}, \quad (31)$$

w którym  $a_{33}$  i  $a_{11}$  określają składowe tensora liniowej polaryzowalności wzdłuż osi symetrii mikroukładu i prostopadle do niej.

Oba parametry (30) i (31) wchodzą do funkcji rozkładu Maxwella-Boltzmana [10]

$$f(\vartheta, E_y^0) = \frac{\exp(p \cos \vartheta \pm q \cos^2 \vartheta)}{\int \exp(p \cos \vartheta \pm q \cos^2 \vartheta) d\Omega} \quad (32)$$

opisującej stopień reorientacji mikroukładu wywołanej stałym polem elektrycznym  $E_y^0$  w elementarnym kącie bryłowym  $d\Omega$ , przy czym  $\vartheta$  jest kątem między osią symetrii mikroukładu a kierunkiem pola  $E_y^0$ .

Znak „plus“ w funkcji (5) odnosi się do wydłużonych mikroukładów posiadających dodatnią anizotropię elektryczną ( $a_{33} - a_{11} > 0$ ), zaś znak „minus“ do mikroukładów o ujemnej anizotropii elektrycznej ( $a_{33} - a_{11} < 0$ ).

W nieobecności korelacji molekularnych możemy tensor fenomenologicznej podatności nieliniowej  $\chi_{ijk}^{2\omega}(E_y^0)$  wyrazić przez wielkości molekularne w sposób następujący [10]

$$\chi_{ijk}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{\rho}{4} \int (b_{ijk}^{2\omega} + c_{ijk}^{2\omega} E_y^0 + \dots) f(\vartheta, E_y^0) d\Omega. \quad (33)$$

Oczywiście tensor  $b_{ijk}^{2\omega}$  posiada różne od zera składowe dla mikroukładów, które w stanie podstawowym nie mają środka inwersji (np. symetrie grup punktowych  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$  etc), natomiast tensor  $c_{ijk}^{2\omega}$  posiada różne od zera składowe dla wszelkich symetrii molekularnych włączając w to atomy o symetrii sferycznej w stanie podstawowym. Dla niskich symetrii molekularnych ilość niezależnych składowych tensorów  $b_{ijk}^{2\omega}$  i  $c_{ijk}^{2\omega}$  jest dość znaczna, przeto ograniczymy się dalej tylko do mikroukładów osiowo-symetrycznych o symetriach grup punktowych  $C_{3v}$  (np.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ),  $C_{4v}$  (np.  $\text{BrF}_5$ ) oraz  $C_{\infty v}$  ( $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ).

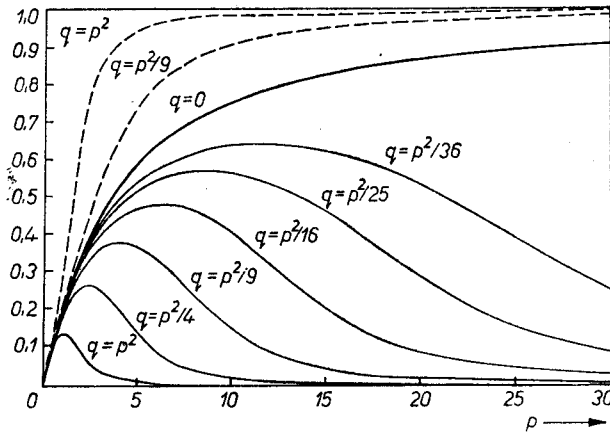
## 4.1. Elektryczna reorientacja mikroukładów

Przyjmujemy najpierw, że przyłożone do ośrodka stałe pole elektryczne powoduje tylko samą reorientację mikroukładów określoną funkcją rozkładu (32) bez udziału efektu dystorsyjnego określonego drugim członem  $c_{ijk}^{2\omega} E_y^0$  w wyrażeniu (33). Przy tym ograniczeniu i poczynionych poprzednio założeniach, otrzymujemy na podstawie (32) i (33)

$$\chi_{xxyy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{Q}{8} \{ (b_{333}^{2\omega} - b_{113}^{2\omega}) L_1(p, \pm q) - (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega}) L_3(p, \pm q) \},$$

$$\chi_{yyyy}^{2\omega}(\overline{E}_y^0)_R = \frac{Q}{4} \{ 3b_{113}^{2\omega} L_1(p, \pm q) + (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega}) L_3(p, \pm q) \}, \quad (34)$$

gdzie występują uogólnione funkcje Langevina nieparzystego rzędu  $L_1(p, \pm q)$  i  $L_3(p, \pm q)$  określone analitycznie w pracach [21] i wykreślone na rysunkach 3 i 4 w zależności od  $p$  przy poszczególnych wartościach  $q = p^2/n$  dla  $n = 1, 4, 9, 16, 25, 36, \dots$

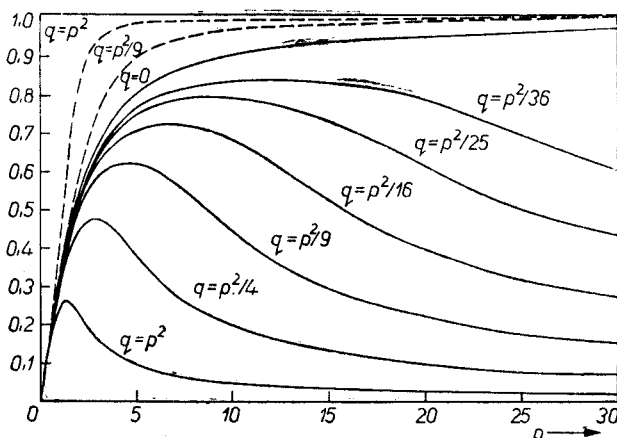


Rys. 3. Wykresy funkcji Langevina  $L_1(p, \pm q)$  w zależności od parametrów reorientacji  $p$  i  $q$ . Powyżej krzywej  $L_1(p, 0)$  dla molekuł dipolowych niepolaryzowalnych ( $q = 0$ ) przebiegają krzywe przerywane dla molekuł o dodatniej anizotropii  $-L_1(p, +q)$ , natomiast poniżej przebiegają krzywe funkcji  $L_1(p, -q)$  odnoszące się do molekuł o anizotropii ujemnej

W przypadku mikroukładów wydłużonych (dodatnie anizotropie) zarówno trwałe dipole elektryczne, jak ich indukowane dipole mają zgodną tendencję do orientowania się wzdłuż kierunku pola elektrycznego  $E^0$ , w wyniku czego przy wzroście pola i wartości parametru  $q$  wartości funkcji  $L_1(p, +q)$  i  $L_3(p, +q)$  zmierzają bardzo szybko od zera do granicznej wartości 1, określającej stan pełnego nasycenia elektrycznego orientacji mikroukładów (krzywe przerywane na rys. 3 i 4).

W przypadku mikroukładów o ujemnej anizotropii mamy zupełnie inną sytuację. W tym przypadku, jeśli trwały moment dipolowy  $\mu$  skierowany jest wzdłuż osi symetrii mikroukładu, to polaryzowalność  $a_{33}$  wzdłuż tej osi jest

mniejsza od polaryzowalności  $\alpha_{11}$  — prostopadłej do osi symetrii. W ten sposób moment siły trwałych dipoli elektrycznych stara się zorientować mikroukład równoległe do pola elektrycznego, natomiast indukowane dipole orientują mikroukład prostopadłe do kierunku pola  $E^0$ . Ze wzrostem natężenia  $E^0$  po-



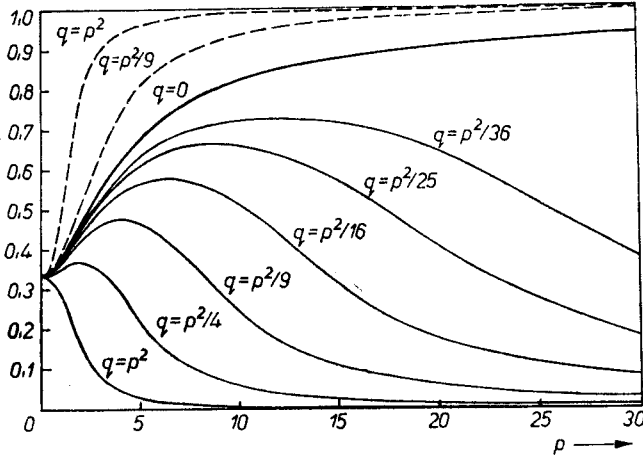
Rys. 4. Wykresy funkcji Langevina  $L_3(p, \pm q)$  w zależności od parametrów reorientacji  $p$  i  $q$ . Powyżej krzywej  $L_3(p, 0)$  dla molekuł dipolowych niepolaryzowalnych ( $q = 0$ ) przebiegają krzywe przerywane dla molekuł o dodatniej anizotropii  $-L_3(p, +q)$ , natomiast poniżej przebiegają krzywe funkcji  $L_1(p, -q)$  odnoszące się do molekuł o anizotropii ujemnej

większającym parametr indukowanego dipola (31) mikroukład przechodzi od orientacji równoległej do prostopadłej względem kierunku pola  $E^0$ . W wyniku takiego przeorientowania mikroukładów, ze wzrostem pola  $E^0$  funkcje Langevina  $L_1(p, -q)$  i  $L_3(p, -q)$  obniżają swoje wartości i zbiegają szybko do zera ze wzrostem parametru reorientacji  $q$  indukowanych dipoli (krzywe ciągłe na rys. 3 i 4, poniżej krzywej dla  $q = 0$ ).

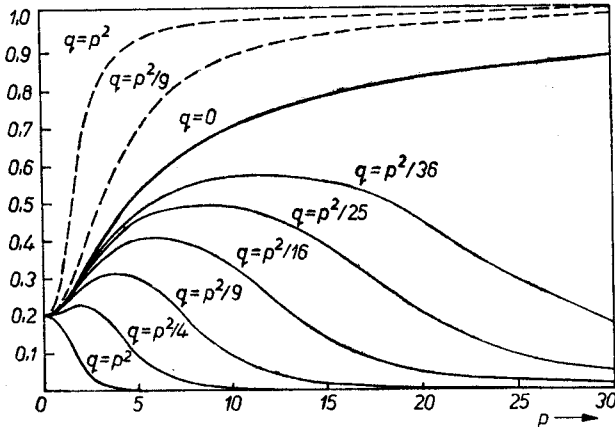
#### 4.2. Krzyżowy efekt dystorsyjno-reorientacyjny

W dostatecznie silnym polu elektrycznym  $E^0$  zachodzi nie tylko reorientacja mikroukładów, ale również ich deformacja elektronowa przejawiająca się w naszym przypadku w liniowej zmianie tensora  $b_{ijk}^{2\omega}$  opisanej drugim członem prawej strony rozwinięcia (33). Biorąc ponadto pod uwagę, że ten dystorsyjny proces jest w ogólności sprzężony z efektem reorientacji mikroukładów poprzez funkcję rozkładu, otrzymujemy ostatecznie w nieobecności dyspersji elektronowej

$$\begin{aligned} \chi_{xy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{24} \{ c_{1111}^{2\omega} + 3c_{1133}^{2\omega} + (2c_{1111}^{2\omega} - 15c_{1133}^{2\omega} + 3c_{3333}^{2\omega})L_2(p, \pm q) - \\ &\quad - 3(c_{1111}^{2\omega} - 6c_{1133}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega})L_4(p, \pm q) \} E_y^0, \\ \chi_{yxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{\rho}{4} \{ c_{1111}^{2\omega} + 2(3c_{1133}^{2\omega} - c_{1111}^{2\omega})L_2(p, \pm q) + \\ &\quad + (c_{1111}^{2\omega} - 6c_{1133}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega})L_4(p, \pm q) \} E_y^0, \end{aligned} \quad (35)$$



Rys. 5. Wykresy funkcji Langevina  $L_2(p, \pm q)$  w zależności od parametrów reorientacji  $p$  i  $q$ . Powyżej krzywej  $L_2(p, 0)$  dla molekuł dipolowych niepolaryzowalnych ( $q = 0$ ) przebiegają krzywe przerywane dla molekuł o dodatniej anizotropii  $-L_2(p, +q)$ , natomiast poniżej przebiegają krzywe funkcji  $L_2(p, -q)$  odnoszące się do molekuł o anizotropii ujemnej



Rys. 6. Wykresy funkcji Langevina  $L_4(p, \pm q)$  w zależności od parametrów reorientacji  $p$  i  $q$ . Powyżej krzywej  $L_4(p, 0)$  dla molekuł dipolowych niepolaryzowalnych ( $q = 0$ ) przebiegają krzywe przerywane dla molekuł o dodatniej anizotropii  $-L_4(p, +q)$ , natomiast poniżej przebiegają krzywe funkcji  $L_4(p, -q)$  odnoszące się do molekuł o anizotropii ujemnej

gdzie teraz występują uogólnione funkcje Langevina parzystego rzędu [21]  $L_2(p, \pm q)$  i  $L_4(p, \pm q)$  wykreślone w zależności od parametrów reorientacji  $p$  i  $q$  na rys. 5 i 6.

W nieobecności reorientacji elektrycznej ( $p = q = 0$ ) parzyste funkcje Langevina są różne od zera przyjmując wartości  $L_2(0) = 1/3$  i  $L_4(0) = 1/5$ , wobec czego wyrażenia (35) redukują się do procesu czysto dystorsyjnego



$$\chi_{xyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{q}{180} (3c_{3333}^{2\omega} + 8c_{1111}^{2\omega} + 12c_{1133}^{2\omega}) E_y^0,$$

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{q}{60} (3c_{3333}^{2\omega} + 8c_{1111}^{2\omega} + 12c_{1133}^{2\omega}) E_y^0. \quad (36)$$

Widzimy, że efekt czysto dystorsyjny zależy w tym przybliżeniu liniowo od pola  $E_y^0$  i składowe tensora podatności (36) spełniają relacje symetrii (6) i (7).

W bardzo silnych polach elektrycznych efekt dystorsyjny zmieniony jest przez reorientację mikroukładów zgodnie z wzorami (35). Z wykresów 5 i 6 widzimy, że parzyste funkcje Langevina rosną szybko do nasycenia ze wzrostem pola dla mikroukładów wydłużonych (krzywe parzyste) i równie szybko maleją do zera dla mikroukładów dyskowych (krzywe ciągłe poniżej krzywych dla  $q = 0$ ). W przeciwieństwie do rozważanego poprzednio przypadku 4.1 musimy teraz pamiętać, że proces reorientacyjny zgodnie z wyrażeniami (35) modyfikuje tylko odpowiednio proces dystorsyjny, który, jak widzimy na podstawie (36), występuje w słabym polu niezależnie od reorientacji molekularnej.

Jeśli w wyrażeniach (35) położymy  $p = 0$ , wtedy stosują się one dla mikroukładów niedipolowych osiowo-symetrycznych o symetriach grup punktowych  $D_{6h}(C_6H_6)$  oraz  $D_{\infty h}(H_2, O_2, CO_2, CS_2)$ . Oczywiście, dla takich molekuł ze środkiem symetrii składowe podatności (34) znikają.

### 4.3. Optyczna reorientacja molekularna

Elipsoidy polaryzowalności mikroukładów doznają reorientacji również w polu elektrycznym światła laserowego, a nawet jej nasycenia optycznego, jeśli natężenie wiązki laserowej jest bardzo duże [22, 23]. W świetle przeprowadzonych dotąd rozważań staje się oczywiste, że wpływ reorientacji optycznej na składowe tensora  $\chi_{ijk}^{2\omega}$  w ciałach izotropowych może mieć miejsce tylko w obecności stałego pola elektrycznego powodującego indukowaną anizotropię ośrodka. Dla częstości optycznych nie występuje reorientacja trwałych dipoli i ma miejsce tylko orientacja indukowanych dipoli określonych parametrem analogicznym do (31)

$$q_y^o = \frac{|a_{33}^o - a_{11}^o|}{2kT} I_y, \quad (31a)$$

gdzie  $I_y = E_y^o E_y^{-o} / 2$  oznacza natężenie światła laserowego liniowo spolaryzowanego z drganiami wzdłuż kierunku pola elektrycznego  $E_y^o$ . Jednakże w tym przypadku według (8) mierzyć będziemy tylko składową polaryzacji

$$P_y^{2\omega}(E_y^0) = \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) E_y^o E_y^o; \quad (37)$$

przy czym w wyrażeniach (34) i (35) na składową  $\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)$  należy w funkcjach Langevina dodać do parametru  $q$  reorientacji elektrycznej indukowanych dipoli dodatkowy parametr (31a) orientacji optycznej w świetle o natężeniu  $I_y$ . W ten sposób nałożenie się orientacji optycznej na orientację elektryczną po-

większy jeszcze bardziej wartość polaryzacji (37) dla mikroukładów pałeczkowatych, zaś jej szybsze zmniejszanie dla mikroukładów dyskowych.

Zwykle w doświadczeniu, aby nie wywołać przebiecia dielektrycznego, nie możemy stosować zbyt silnych stałych pól elektrycznych, wobec czego w substancjach molekularnych reorientacja elektryczna jest dość słaba i możemy ograniczyć się z wystarczającą dokładnością do liniowej zależności  $\chi_{ijk}^{2\omega}$  od  $E_y^0$ . To ograniczenie może na ogół nie dotyczyć pola elektrycznego światła laserowego, które może być duże i spowodować znaczne uporządkowanie lub nasycenie optyczne jeszcze przed wystąpieniem przebiecia optycznego. Oczywiście teraz przy obliczeniu funkcji rozkładu statystycznego (32) musimy uwzględnić rodzaj polaryzacji wiązki laserowej. I tak jeśli światło laserowe rozchodzące się wzdłuż osi  $z$  jest kołowo spolaryzowane, wtedy składowe podatności spełniają relacje symetrii (6) i (7), przy czym oba przyczynki mają postać następującą:

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\rho\mu_3}{32kT} \{b_{113}^{2\omega} + b_{333}^{2\omega} + 2(b_{113}^{2\omega} - b_{333}^{2\omega})L_2(\mp q_c^{\omega}) + (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega})L_4(\mp q_c^{\omega})\} E_y^0, \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_D = \frac{\rho}{288} \{25c_{1111}^{2\omega} - 30c_{1313}^{2\omega} + 9c_{3333}^{2\omega} + \\ + 2(42c_{1313}^{2\omega} - 5c_{1111}^{2\omega} - 9c_{3333}^{2\omega})L_2(\mp q_c^{\omega}) + \\ + 9(c_{1111}^{2\omega} - 6c_{1313}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega})L_4(\mp q_c^{\omega})\} E_y^0, \quad (39) \end{aligned}$$

gdzie teraz parametr reorientacji optycznej ma postać:

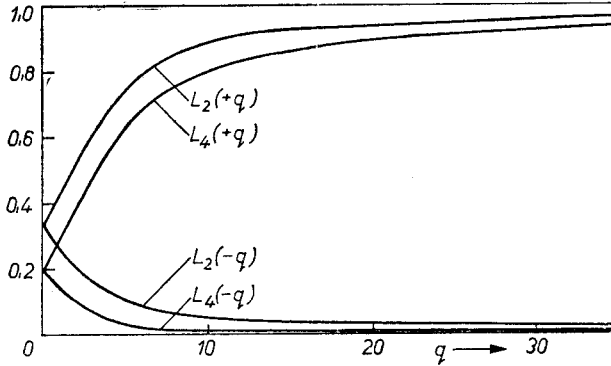
$$q_c^{\omega} = \frac{|a_{33}^{\omega} - a_{11}^{\omega}|}{4kT} (I_+ + I_-); \quad (31b)$$

$I_+$  i  $I_-$  określają natężenie światła odpowiednio dla drgań prawoskrętnych i lewoskrętnych. We wzorach (38) i (39) mikroukładowi pałeczkowatym odpowiada teraz górny znak „minus“, a mikroukładowi dyskowemu dolny znak „plus“. To odwrócenie znaków wiąże się z tym, że w przypadku światła kołowo spolaryzowanego mikroukłady mają tendencję do orientowania się swoimi osiami symetrii wzdłuż kierunku propagacji światła, który jest kierunkiem indukowanej osi optycznej ciała izotropowego. Mikroukłady w kształcie pałeczek ustawiają się tak, że ich dłuższa oś, która jest osią symetrii, ma tendencję prostopadłą do płaszczyzny drgań światła, w której leżą krótsze osie mikroukładu co powoduje, że funkcje orientacji  $L_2(-q_c)$  i  $L_4(-q_c)$  maleją do zera w przypadku nasycenia (rys. 7). W przypadku mikroukładów płytkowych mamy odwrotną symetrię, bowiem w płaszczyźnie drgań wektora świetlnego leżą dłuższe osie mikroukładu, zaś ich krótsze osie symetrii ustawiają się w kierunku propagacji światła, co prowadzi do wzrostu funkcji orientacji  $L_2(+q_c)$  i  $L_4(+q_c)$ , które w nasyceniu zmierzają do wartości 1. Powyższe rozważania wraz z wzorami (38) i (39) zachowują swoją ważność również dla światła naturalnego o natężeniu  $I_n = I_x + I_y$ , kiedy należy w parametrze (31b) zastąpić  $I_+ + I_-$  przez  $I_n$ .

Jeśli światło padające na ośrodek wzdłuż osi  $z$  jest liniowo spolaryzowane z drganiami w kierunku pola elektrycznego  $E_y^0$ , to wtedy zgodnie z równaniem (8) mierzymy tylko składową podatności:

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{Q\mu_3}{4kT} \{3b_{113}^{2\omega}L_2(\pm q_y^{\omega}) + (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega})L_4(\pm q_y^{\omega})\} E_y^0, \quad (40)$$

gdzie parametr reorientacji optycznej  $q_y^{\omega}$  określony jest przez (31a).



Rys. 7. Wykresy parzystych funkcji Langevina w zależności od parametru  $q$  optycznej reorientacji molekuł

W drugim przypadku, gdy drgania liniowo spolaryzowanego światła zachodzą prostopadle do pola  $E_y^0$  (wzdłuż osi  $x$ ), wtedy zgodnie z równaniem (8) mierzymy tylko następującą składową podatności nieliniowej:

$$\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0) = \frac{Q\mu_3}{8kT} \{b_{113}^{2\omega} + (b_{333}^{2\omega} - 4b_{113}^{2\omega})L_2(\pm q_x^{\omega}) - (b_{333}^{2\omega} - 3b_{113}^{2\omega})L_4(\pm q_x^{\omega})\} E_y^0, \quad (41)$$

gdzie parametr  $q_x^{\omega}$  określa wyrażenie (31a), jeśli zastąpimy w nim  $I_y$  przez  $I_x$ .

## 5. Zastosowania i dyskusja

### 5.1. Relacje symetrii makroskopowej i mikroskopowej

Jeśli reorientacja mikroukładów w polu elektrycznym  $E^0$  nie jest zbyt duża ( $p < 1$ ,  $q < 1$ ), wtedy funkcje Langevina dają się wyrazić w wystarczającym przybliżeniu szeregami [21]:

$$\begin{aligned} L_1(p, \pm q) &= \frac{p}{3} - \frac{p^3}{45} \pm \frac{4pq}{45} + \dots, \\ L_2(p, \pm q) &= \frac{1}{3} + \frac{2p^2}{45} \pm \frac{4q}{45} + \dots, \\ L_3(p, \pm q) &= \frac{p}{5} - \frac{p^3}{105} \pm \frac{8pq}{105} + \dots, \\ L_4(p, \pm q) &= \frac{1}{5} + \frac{4p^2}{105} \pm \frac{8q}{105} + \dots, \end{aligned} \quad (42)$$

Jeśli powyższe rozwinięcia podstawimy do (34) i (35), wtedy w liniowym przybliżeniu względem pola  $E_y^0$  spełnione będą relacje symetrii (6) i (7), przy czym przyczynek pochodzący tylko od efektu dystorsyjnego określony jest przez (36), zaś drugi przyczynek wywołany procesem reorientacji dipoli jest

$$\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{1}{3} \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{Q\mu_3}{60kT} (b_{333}^{2\omega} + 2b_{113}^{2\omega}) E_y^0. \quad (43)$$

W przypadku pełnego uporządkowania wszystkich mikroukładów wzdłuż pola ( $p \rightarrow \infty$ ,  $q \rightarrow \infty$ , kiedy pole jest silne lub znaczne momenty dipolowe i polaryzowalności mikroukładów) funkcje Langevina szybko zmierzają do 1 dla dodatniej anizotropii i wzory (34) oraz (35) redukują się do postaci

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{Q}{4} (b_{113}^{2\omega} + c_{1133}^{2\omega} E_y^0), \\ \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0) &= \frac{Q}{4} (b_{333}^{2\omega} + c_{3333}^{2\omega} E_y^0). \end{aligned} \quad (44)$$

W przypadku pełnego uporządkowania mikroukładów o ujemnej anizotropii funkcje Langevina zmierzają do zera, wobec czego składowe (34) znikają, zaś składowe (35) redukują się do postaci

$$\begin{aligned} \chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_D &= \frac{Q}{24} (c_{1111}^{2\omega} + 3c_{1133}^{2\omega}) E_y^0, \\ \chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)_D &= \frac{Q}{4} c_{1111}^{2\omega} E_y^0. \end{aligned} \quad (45)$$

Gdybyśmy w obu przypadkach zażądali spełnienia relacji symetrii makroskopowej (6) i (7), wtedy pociągnęłoby to za sobą konieczność spełnienia następujących relacji mikroskopowych dla indywidualnych mikroukładów

$$\begin{aligned} b_{333}^{2\omega} &= 3b_{113}^{2\omega}, \\ c_{3333}^{2\omega} &= c_{1111}^{2\omega} = 3c_{1133}^{2\omega}. \end{aligned} \quad (46)$$

Warto tutaj odnotować, że relacje symetrii (47) spełnione są ściśle tylko dla symetrii sferycznej (np. atomów w stanie podstawowym w nieobecności dyspersji i absorpcji elektronowej). Relacje symetrii Bloembergena [8], [10], które podaliśmy tutaj dla składowych tensora nieliniowej podatności  $\chi_{ijk}^{2\omega}(E_y^0)$  w postaci (6) spełnione są, jak widzieliśmy, ściśle w przybliżeniu liniowym względem pola  $E^0$ , przy zaniedbaniu dyspersji elektronowej. W przypadku bardzo silnego pola elektrycznego  $E^0$  relacje symetrii (6) i (7) nie są na ogół spełnione. W przypadku nasycenia elektrycznego wyrażenia (44) i (45) sugerują, że symetria własności elektro-optycznych indywidualnych mikroukładów utożsamia się z symetrią mikroskopową ciała izotropowego jako całości, które w obecności pola elektrycznego uzyskuje symetrię typu  $C_{\infty v}$ . Wniosek ten wydaje się dość oczywisty, bowiem przy zgodnym uporządkowaniu wszystkich mikroukładów wzdłuż pola, własności ciała jako całości powinny pokrywać się z własno-

ściami mikroukładów. Wszystkie odstępstwa od stanu uporządkowanego mają zgodnie z wyrażeniami (34) i (35) charakter statystyczny i mogą dostarczyć również informacji o nieliniowych własnościach elektro-optycznych indywidualnych mikroukładów.

Jeśli dla mikroukładów asymetrycznych przyjmujemy relację (46), zaś zamiast relacji (47) następującą:

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

wtedy wyrażenia (34) i (35) upraszczają się do postaci:

$$\chi_{yyy}^{2\omega}(E_y^0)_R = 3\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{\varrho}{4} b_{333}^{2\omega} L_1(p, \pm q), \quad (48)$$

$$\chi_{yyv}^{2\omega}(E_y^0)_D = 3\chi_{xxy}^{2\omega}(E_y^0)_D = \frac{\varrho}{12} \{c_{3333}^{2\omega} + 2c_{1111}^{2\omega} + 2(c_{3333}^{2\omega} - c_{1111}^{2\omega})\Phi(p, \pm q)\} E_y^0. \quad (49)$$

W wyrażeniu (49) pojawiła się funkcja reorientacji [24, 25]

$$\Phi(p, \pm q) = \frac{3}{2} L_2(p, \pm q) - \frac{1}{2}, \quad (50)$$

która określa znany efekt Kerra w silnym stałym polu elektrycznym [24]:

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{2\pi}{n} \varrho (a_{33}^{\omega} - a_{11}^{\omega}) \Phi(p, \pm q), \quad (51)$$

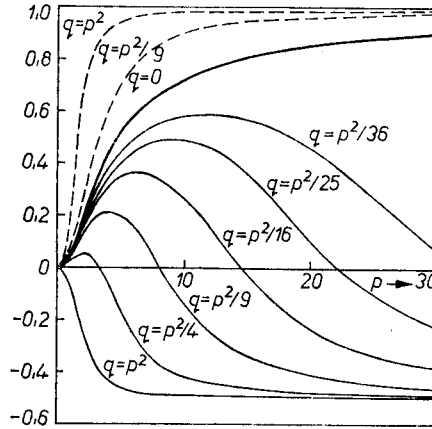
gdzie  $n$  jest współczynnikiem załamania ośrodka w nieobecności pola elektrycznego, zaś  $n_{\parallel} = n_y$  i  $n_{\perp} = n_x$  są współczynnikami załamania dla drgań wektora świetlnego  $E^{\omega}$  równoległych i odpowiednio prostopadłych do wektora  $E_y^0$ .

Widzimy, że przy zastosowaniu relacji symetrii (46) przyczynek reorientacyjny (48) nieliniowej podatności optycznej ma charakter izotropowy i jego zależność od pola elektrycznego określona jest funkcją Langevina  $L_1(p, \pm q)$ , a więc analogicznie jak nasycenie elektryczne statycznej polaryzacji gazów dipolowych w znanej teorii dielektryków Debye'a [9]. Założenie relacji symetrii (47a) spowodowało, że przyczynek dystorsyjny (49) rozdzielił się na część izotropową  $c_{3333}^{2\omega} + 2c_{1111}^{2\omega}$ , niezależną od procesu reorientacji, oraz drugą część anizotropową, która związana jest z procesem reorientacji molekularnej w ten sam sposób jak indukowana stałym polem elektrycznym dwójłomność optyczna ośrodka (51). Przebieg funkcji reorientacji (50) przedstawia rys. 8, z którego widzimy, że dla mikroukładów o dodatniej anizotropii funkcja  $\Phi(p, +q)$  rośnie ze wzrostem pola i parametrem  $q$ , do wartości granicznej 1, natomiast dla mikroukładów o ujemnej anizotropii, funkcja  $\Phi(p, -q)$  spada ze wzrostem pola i przy określonej wartości  $q$  doznaje odwrócenia znaku dążąc w stanie nasycenia do wartości  $-\frac{1}{2}$ . Wykresy funkcji (50) w zależności od  $p^2 \pm 2q$  podane są w pracach [24]—[26].

Rozważmy jeszcze przypadek, gdy stałe pole elektryczne  $E^0$  jest niezbyt silne, natomiast pole elektryczne  $E^{\omega}$  światła laserowego bardzo silne, które wy-

wołując reorientację optyczną mikroukładów modyfikuje nieliniowe podatności, jak to widać np. ze wzorów (38) i (39). Ograniczymy się dalej tylko do przyczynku reorientacyjnego (38), który wobec relacji (46) upraszcza się do

$$\chi_{xy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{q b_{113}^2 \mu_3}{12 k T} \{1 - \Phi(\mp q_c^\omega)\} E_y^0, \quad (52)$$



Rys. 8. Wykresy funkcji dwójłomności  $\Phi(p, \pm q)$  w zależności od parametrów  $p$  i  $q$ . Powyżej krzywej  $\Phi(p, 0)$  przebiegają krzywe przerywane funkcji  $\Phi(p, +q)$  dla mikroukładów wydłużonych, zaś poniżej przebiegają krzywe ciągłe funkcji  $\Phi(p, -q)$  dla mikroukładów w kształcie dysków lub płytek

gdzie  $\Phi(\mp q_c^\omega)$  jest funkcją reorientacji mikroukładów w polu elektrycznym światła laserowego kołowo spolaryzowanego określoną przez (50) dla  $p = 0$  i  $q = -q_c^\omega$ .

Funkcja  $\Phi(\mp q_c^\omega)$  określa nieliniową zmianę kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji  $\Theta$ , wywołaną silnym światłem laserowym kołowo spolaryzowanym w substancjach optycznie aktywnych [27]:

$$\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} = \frac{(2g_{33} - g_{11} - g_{22})}{2(g_{11} + g_{22} + g_{33})} \Phi(\mp q_c^\omega), \quad (53)$$

gdzie  $\Theta_0$  jest kątem skręcenia płaszczyzny polaryzacji w nieobecności silnego światła laserowego, zaś  $g_{11}$ ,  $g_{22}$  i  $g_{33}$  są wartościami głównymi tensora  $g_{\alpha\beta}$  naturalnej giracji [15].

Biorąc pod uwagę własności przedstawionej na wykresie 9 funkcji  $\Phi(\pm q)$  widzimy, że reorientacja optyczna powiększa nieliniową podatność (52) w przypadku mikroukładów cygarowych, natomiast zmniejsza je do zera w przypadku mikroukładów dyskowych.

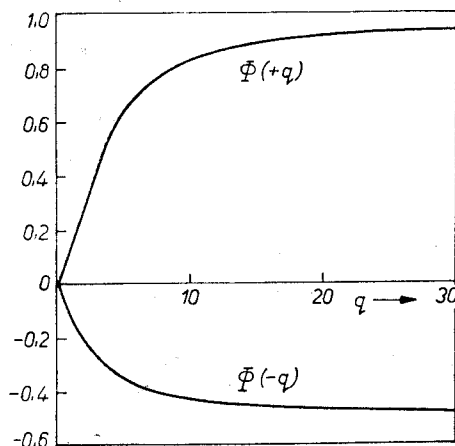
W przypadku światła liniowo spolaryzowanego z drganiami równoległymi do stałego pola elektrycznego (osi  $y$ ) otrzymujemy na podstawie (40)

$$\chi_{yy}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{q b_{113}^2 \mu_3}{4 k T} \{1 + 2\Phi(\pm q_c^\omega)\} E_y^0. \quad (54)$$

Podobnie wyrażenie (41) dla światła z drganiami prostopadłymi do  $E_y^0$  (oś  $x$ )

$$\chi_{yxx}^{2\omega}(E_y^0)_R = \frac{9b_{113}^{2\omega}\mu_3}{12kT} \{1 - \Phi(\pm q_x^{\omega})\} E_y^0. \quad (55)$$

Występujące w wyrażeniach (53) i (54) funkcje reorientacji  $\Phi(\pm q_y)$  i  $\Phi(\pm q_x)$ , których przebieg przedstawia wykres 9, określają dwójłomność optyczną, jaka może być indukowana w ośrodku przez silne światło laserowe liniowo spolary-



Rys. 9. Wykresy funkcji dwójłomności wywołane tylko reorientacją dipoli indukowanych molekuł o anizotropii dodatniej  $\Phi(+q)$  i ujemnej  $\Phi(-q)$

zowane [11]. Indukowana optycznie dwójłomność określona jest przez wyrażenie (29) dla  $p = 0$  i  $q = q_y^{\omega}$  i jak czterechzas została wykryta w cieczach molekularnych [28] w liniowym przybliżeniu względem  $q_y^{\omega}$  jako optyczny efekt Kerra.

Widzimy, że w przypadku molekuł o dodatniej anizotropii w miarę wzrostu reorientacji optycznej najsilniej powiększa się podatność (54), w mniejszym stopniu wzrasta podatność (52), natomiast podatność (55) maleje do zera. Z wyjątkiem (55) taka prawidłowość zgodna jest z pomiarami Mayera [5] dla substancji dipolowych  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  i  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . W tych samych substancjach dla wartości pola  $E_y^0$  bliskich progu przebicia pojawił się gwałtowny wzrost mocy promieniowania drugiej harmonicznej (rys. 2) nie obserwowany przez Mayera w innych substancjach słabo dipolowych ( $\text{CO}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) i niedipolowych ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{CCl}_4$ ). Powstaje zatem pytanie, w jakim stopniu wolno wiązać występowanie anomalnego wzrostu  $I^{2\omega}$  ze wzrostem reorientacji mikroukładów, a w jakim stopniu z innymi mechanizmami, których tutaj nie uwzględniliśmy?

## 5.2. Substancje molekularne rozrzedzone

Obecnie mamy jeszcze zbyt mało materiału doświadczalnego dla przeprowadzenia pełnej analizy porównawczej rozważań teoretycznych z danymi doświadczalnymi. Oczywiście, w gazach czy cieczach molekularnych nie mo-

zemy oczekiwać osiągnięcia pełnego nasycenia elektrycznego, czy też optycznego, bowiem wcześniej może wystąpić przebiecie dielektryczne czy też optyczne [29]. W substancjach dipolowych badanych przez Mayera parametry reorientacji elektrycznej są w najlepszym wypadku rzędu  $p = 10^{-3} E_y^0$  i  $q = 10^{-9} E_y^{02}$ , wobec czego jak widzimy z rysunków 3—7 osiągnięcie początkowego nasycenia wymagałoby stosowania bardzo silnego pola elektrycznego o natężeniu większym od  $10^3$  jES. W takich warunkach wydaje się bardziej prawdopodobne wystąpienie silnego optycznego uporządkowania molekuł, a może nawet pewnego nasycenia optycznego [22] (w pomiarach Mayera [5] natężenie pola laserowego  $E^\omega$  wynosiło  $5 \times 10^3$  jES). Należy właściwie wziąć również pod uwagę to, że pewien wzrost wartości liczbowej parametrów  $p$  i  $q$  może być wywołany tym, że molekuly posiadają na ogół w stanach wzbudzonych silnym polem elektrycznym momenty dipolowe i polaryzowalności znacznie większe aniżeli w stanie podstawowym.

Dotychczasowe pomiary  $I^{2\omega}$  nie pozwalają jeszcze na rozstrzygnięcie ilościowe, który z diskutowanych tutaj procesów mikroskopowych: nieliniowa dystorsja elektronowa czy reorientacja molekularna odgrywa przeważającą rolę. Za procesem reorientacji molekularnej przemawia fakt, że anomalny wzrost natężenia  $I^{2\omega}$  ze wzrostem pola elektrycznego  $E_y^0$  obserwował Mayer [5] tylko w substancjach  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  i  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , których molekuly mają duże momenty dipolowe rzędu  $2 \times 10^{-18}$  em oraz dodatnią anizotropię polaryzowalności elektrycznej i optycznej. Natomiast w chloroformie i innych słabo dipolowych lub niedipolowych substancjach badania te nie wykazały anomalnego wzrostu  $I^{2\omega}$ , co w świetle naszej teorii należy prawdopodobnie tłumaczyć tym, że molekuly  $\text{CHCl}_3$  mają mniejszy moment dipolowy oraz ujemną anizotropię polaryzowalności, która zgodnie z rys. 3—7 powoduje zmniejszenie wartości nieliniowych podatności, a więc i natężenia  $I^{2\omega}$ . Liczbowe oszacowania pokazują [8], że w substancjach dipolowych proces reorientacji molekularnej przeważa zdecydowanie nad procesem nieliniowej dystorsji elektronowej. Definitywne rozstrzygnięcie tego problemu mogłyby dać badania generowania drugiej harmonicznej w zależności od temperatury, stężenia roztworu lub w zależności od częstości drgań światła, al<sup>50</sup> powoli zmiennego pola elektrycznego  $E^{\omega_0} = E^0 e^{i\omega_0 t}$  drgającego z częstością  $\omega_0$  znacznie mniejszą od częstości optycznych  $\omega$ . W tym przypadku, gdy ośrodek izotropowy polaryzujemy nie stałym polem  $E^0$ , ale polem zmiennym  $E^{\omega_0}$ , należy w równaniach (21) i (22) zastąpić stały moment  $\mu$  przez oscylujący w czasie moment dipolowy  $\mu(t)$  wynikający z relaksacyjnej teorii Debye'a [9] i Perrina [30]

$$\mu_a(t) = \frac{\mu_a e^{i\omega_0 t}}{1 + i\omega_0 \tau_a}, \quad (56)$$

gdzie  $\tau_a$  jest czasem relaksacji odpowiadającym momentowi bezwładności wzdłuż osi głównej  $a$  molekuly. Zwiększając odpowiednio częstość drgań przyłożonego pola elektrycznego możemy zmniejszyć lub wyeliminować całkowicie proces reorientacji dipoli w określonych substancjach.



### 5.3. Rola korelacji molekularnych

W substancjach zgęszczonych wpływ na nieliniową podatność optyczną mają rozmaite korelacje molekularne, jak redystrybucja molekularna [19], [31]—[34] i kątowe korelacje między anizotropowymi molekułami [19], [34], [35] oraz pole lokalne i jego anizotropia [19], [31]. Wszystkie te korelacje mogą zarówno wzmacniać, jak i pomniejszać proces reorientacji elektrycznej zależnie od struktury indywidualnych molekuł i stopnia zgęszczenia substancji. Duże znaczenie w nieliniowych procesach ma redystrybucja molekularna, która prowadzi do anizotropii nawet w przypadku oddziałujących ze sobą prawie kulistych molekuł, takich jak  $\text{CCl}_4$  [19], [31], [32]. W tym przypadku w stanach zgęszczonych zachodzą tylko korelacje typu radialnego powodujące takie przegrupowanie przestrzenne molekuł, w wyniku którego powstają zespoły dwójkowe, trójkowe, które doznają orientacji w zewnętrznym polu elektrycznym. Sam proces nieliniowej deformacji molekularnej tylko w niewielkim stopniu ulega zmianie pod wpływem redystrybucji przestrzennej. Natomiast uwzględnienie redystrybucji molekularnej w procesie reorientacji powoduje, że parametr (31) jest różny od zera nawet wtedy, gdy molekuły są w stanie podstawowym polaryzowalne izotropowo. Najprościej można to pokazać w oparciu o teorię polaryzowalności Silbersteina [36], według której efektywna anizotropia dwóch oddziałujących ze sobą izotropowych molekuł (o równych polaryzowalnościach  $a$  w stanie podstawowym) znajdujących się w średniej odległości  $d$  od siebie wynosi

$$a_{33} - a_{11} = \frac{2a}{1 - \frac{2a}{d^3}} - \frac{2a}{1 + \frac{a}{d^3}} \approx \frac{6a^2}{d^3}. \quad (57)$$

Przyjmując to przybliżenie za wystarczające dla cieczy złożonych z prawie symetrycznych molekuł, dochodzimy na podstawie wyrażenia (51) do wyniku

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{12\pi a^2}{nd^3} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \Phi(q_s), \quad (58)$$

pokazującego możliwość indukowania w takim ośrodku dwójłomności optycznej, którą obserwuje się w  $\text{CCl}_4$  zarówno w stałym polu elektrycznym [37], jak i polu silnej wiązki laserowej [28]. Wobec (31) i (57) parametr reorientacji elektrycznej symetrycznych molekuł ma postać (przyjmując pole lokalne Lorentza w ośrodku o stałej dielektrycznej  $\epsilon$ ):

$$q_s = a^2(\epsilon + 2)^2 E_y^{02} / 3d^3 kT. \quad (59)$$

W przypadku reorientacji optycznej należy tutaj zastąpić  $\epsilon = n^2$  oraz  $E_y^{02}$  przez natężenie światła liniowo spolaryzowanego  $I_y$  lub kołowo spolaryzowanego  $I_c/2$  (porównaj 31a, b). Dla ciekłego  $\text{CCl}_4$  można łatwo obliczyć, że  $q_s = 2 \times 10^{-10} E_y^{02}$ , a więc parametr reorientacji jest prawie tego samego rzędu co dla molekuł anizotropowych w stanie podstawowym.

Oczywiście, efekt redystrybucji molekularnej odgrywa ważną rolę również w cieczach złożonych z anizotropowych molekuł, ale w tym przypadku obliczenia są dość złożone i można je doprowadzić do końca w przybliżeniu liniowym względem parametru  $q$  (porównaj [31]—[33]).

W nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego anizotropowe molekuly dzięki różnym korelacjom tworzą fluktuujące w czasie uporządkowanie bliskiego zasięgu, czyli strukturę cybotaktyczną. Przyłożone zewnętrzne pole elektryczne współdziałając z kolektywnymi procesami w cieczy może wywołać przejście od fazy częściowo uporządkowanych molekuł do fazy bardziej uporządkowanej, podobnej do nematycznej mezofazy ciekłego kryształu [34]. W polowo indukowanej mezofazie substancji prawie nematycznych może nastąpić wzmoczenie natężenia generowania drugiej harmonicznej, podobnie jak to ma miejsce w ciekłach kryształach [38]. Wzrost natężenia  $I^{2\omega}$  może być wywołany również silnymi fluktuacjami molekularnych orientacji kątowych w pobliżu punktu krytycznego [39].

W substancjach niedipolowych zgodnie z równaniami (19) i (26), dzięki istnieniu multipolowych oddziaływań może wystąpić temperaturowo-statystyczny proces, polegający na reorientacji pod wpływem stałego pola elektrycznego dipoli indukowanych w molekułach przez pola wewnętrzne elektrycznych kwadrupoli lub oktopoli sąsiednich molekuł.

Badania generowania drugiej harmonicznej przez roztwory molekularne w zależności od stężenia przyczyniłyby się również do określenia ilościowych udziałów pochodzących od omawianych wyżej procesów. Mianowicie, proces nieliniowej deformacji molekularnej w nieznacznym stopniu zależy od korelacji statystycznych, przeto należy oczekiwać, że będzie on prawie addytywny, to znaczy, podatności nieliniowe poszczególnych składników roztworu nie będą zależały od jego stężenia. W przeciwieństwie do tego, proces reorientacji molekularnej silnie zależy od różnorodnych korelacji radialnych i kątowych, w wyniku czego tensor nieliniowej podatności będzie zależał od wyższych potęg stężenia nie spełniając prawa addytywności, podobnie jak polaryzacja elektryczna lub stała Kerra roztworów ciekłych [40].

#### 5.4. Roztwory makromolekularne

Rozwinięta w niniejszej pracy teoria może być zastosowana również do roztworów makromolekuł lub cząstek koloidalnych. Same cząstki lub makromolekuly winny być sztywne, zaś roztwór na tyle rozcieńczony, aby nie występowały w nim wzajemne oddziaływania między cząstkami ani między cząstkami i rozpuszczalnikiem, który jest izotropowy o przenikalności elektrycznej  $\epsilon_0$ . Jeśli cząstki są elektrycznie anizotropowe z przenikalnością elektryczną  $\epsilon_3$  wzdłuż osi symetrii i  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  w kierunku prostopadłym do osi 3, wtedy różnica między elektrycznymi polaryzowalnościami głównymi cząstki wynosi [41]:

$$\alpha_{33} - \alpha_{11} = \frac{V (\epsilon_3 - \epsilon_1) \epsilon_0 + (\epsilon_1 - \epsilon_0) (\epsilon_3 - \epsilon_0) (A_1 - A_3)}{4\pi [\epsilon_0 + (\epsilon_1 - \epsilon_0) A_1] [\epsilon_0 + (\epsilon_3 - \epsilon_0) A_3]}, \quad (60)$$

gdzie  $v$  jest objętością cząstki, której kształt geometryczny określają parametry  $A_1$  i  $A_3$ , przy czym  $2A_1 + A_3 = 1$ . Pierwszy człon w (60)  $(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)\varepsilon_0$  — określa anizotropię własności elektrycznych cząstki, zaś drugi człon proporcjonalny do  $A_1 - A_3$  — anizotropię postaci cząstki. Jeśli po prawej stronie (60) położymy  $\varepsilon_0 = n_0^2$ ,  $\varepsilon_1 = n_1^2$  i  $\varepsilon_3 = n_3^2$ , wtedy będziemy mieli wyrażenie na anizotropię polaryzowalności optycznej cząstki koloidalnej.

Spośród polipeptydów syntetycznych najczęściej badane są makromolekuły poli-L-glutaminianu  $\gamma$ -benzylu w kształcie długich cylindrów posiadających duże momenty dipolowe (rzędu  $10^3 D$ ) oraz znaczną anizotropię polaryzowalności elektrycznej (rzędu  $10^{-18} \text{ cm}^3$ ) [24]. Dla takich makromolekuł parametry reorientacji (30) i (31) wynoszą odpowiednio  $p = 0,1E$  oraz  $q = 10^{-5}E^2$ , co oznacza, że reorientacja trwałych dipoli dominuje nad reorientacją indukowanych dipoli, przy czym nasycenie elektryczne może wystąpić już przy polu  $E \geq 100 \text{ jES}$ . Z cząsteczkami w kształcie płytek mamy do czynienia w zawiesinach bentonitu, dla których parametry reorientacji wynoszą odpowiednio [24]  $p = 0,5 E$  i  $q = 0,7 E^2$ . W tym przypadku  $q/p^2 > 1$  i ze wzrostem natężenia pola  $E$  przeważa szybko orientacja indukowanych dipoli powodująca w stanie nasycenia elektrycznego już przy polu większym od  $10 \text{ jES}$  przeorientowanie się cząstek krótszymi osiami wzdłuż kierunku  $E^0$ , a więc szybkie malenie nieliniowych podatności do zera. Podobnie silne nasycenie elektrycznej orientacji można wywołać w roztworach kolagenu i wirusa mozaiki tytoniowej [24] i innych biomakromolekuł lub cząstek koloidalnych [42].

Pełne nasycenie elektryczne stałej Kerra obserwowano w roztworach poli-L-glutaminianu  $\gamma$ -benzylu w dwuchloroetanie i wirusa mozaiki tytoniu w wodzie [24] w zawiesinach bentonitu [25] oraz innych roztworach makromolekularnych [42], [43]. Ostatnio zaobserwowano pierwszy raz pełne nasycenie elektryczne zmiany przenikalności elektrycznej w roztworach poli-L-glutaminianu  $\gamma$ -benzylu w dioksanie [44] oraz w roztworach polistyrenu w benzenie i czterochlorku węgla [45].

Jeśli czasy trwania impulsów światła laserowego będą dłuższe od  $10^{-4} \text{ s}$ , to znaczy wystarczająco długie, aby zdażyło nastąpić optyczne zorientowanie makromolekuł lub cząstek koloidalnych, wtedy powstanie w ośrodku dodatkowa anizotropia optyczna, która zgodnie z wzorami (52)-(55) może przyczynić się do wzrostu lub zmniejszenia nieliniowych podatności. Łatwo się przekonać, że do badania takich substancji wystarczają lasery gazowe o ciągłym działaniu i średniej mocy. Z powyższych rozważań widoczne jest, że w roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych w kształcie pałeczek lub nitki możemy indukować elektrycznie lub optycznie znaczne nieliniowości, które powinny wywołać silne wzrastanie natężenia  $I^{2\omega}$  ze wzrostem stałego pola elektrycznego oraz natężenia samej fali świetlnej; ta zdolność tych substancji do silnego wzrostu nieliniowości optycznej z nasyceniem włącznie może odegrać dużą rolę w rozmaitych zagadnieniach opto-elektroniki. Doświadczalne badania w tym kierunku miałyby również wielkie znaczenie dla uzyskania nowych informacji o nieliniowych własnościach biomakromolekuł, wirusów i innych cząstek koloidalnych.

## 6. Zakończenie

Sformułowaliśmy pełną klasyczną teorię procesów wytwarzania drugiej harmonicznej w ciałach izotropowych umieszczonych w stałym polu elektrycznym. Pod wpływem stałego pola elektrycznego zniszczona zostaje naturalna symetria ciała izotropowego, które pozbawione środka symetrii na czas działania zewnętrznego pola elektrycznego jest zdolne do promieniowania drugiej harmonicznej światła laserowego. W przypadku słabego pola elektrycznego przedstawiliśmy teorię zarówno w ujęciu fenomenologicznym, jak i molekularno-statystycznym pozwalającym na ujawnienie mikroskopowych mechanizmów odpowiedzialnych za wytwarzanie drugiej harmonicznej. Pokazaliśmy, że tensor nieliniowej podatności elektrycznej składa się z części niezależnej od temperatury, wywołanej nieliniową deformacją powłoki elektronowej molekuł, oraz części zależnej od temperatury związanej z reorientacją molekuł pod wpływem stałego pola elektrycznego. W gazach niedipolowych występuje tylko efekt nieliniowej deformacji molekularnej, zaś w gazach polarnych pojawia się ponadto efekt reorientacji dipoli elektrycznych w stałym polu elektrycznym. W cieczech dipolowych efekt reorientacji jest zawsze powiększany przez elektrostatyczne siły dalekiego zasięgu, natomiast molekularne oddziaływania krótkiego zasięgu powodują wzrost lub malenie reorientacji zależnie od budowy molekuł oraz rodzaju ich wzajemnego oddziaływania. Efekt temperaturowy występuje również w niedipolowych substancjach, jeśli są na tyle zgęszczone, by mogły istnieć znaczne fluktuujące pola elektryczne kwadrupoli lub oktoli po indukujące w sąsiednich molekułach dipole, które doznają reorientacji pod wpływem przyłożonego stałego pola elektrycznego.

W przypadku bardzo silnego pola elektrycznego wszystkie molekuły ośrodka dążą do zupełnego ustawienia się wzdłuż linii sił pola, co powoduje nasycenie elektryczne nieliniowej deformacji oraz reorientacji molekularnej. W substancjach dipolowych, których molekuły posiadają dodatnią anizotropię polaryzowalności, nasycenie elektryczne powoduje wzrost promieniowania drugiej harmonicznej, natomiast jego malenie zachodzi w przypadku molekuł o ujemnej anizotropii polaryzowalności. W substancjach molekularnych, nawet silnie dipolowych, nie można osiągnąć pełnego nasycenia elektrycznego, jednakże uporządkowanie dipoli jest na tyle wystarczające, by mogło spowodować znaczny wzrost natężenia promieniowania drugiej harmonicznej. Pełne nasycenie elektryczne jest łatwo osiągalne w roztworach makromolekuł lub cząstek koloidalnych, gdzie powinno się obserwować silne promieniowanie drugiej harmonicznej lub jego zanikanie.

Mikroskopową metodą wyprowadzone zostały fenomenologiczne relacje symetrii Bloembergena między niezerowymi składowymi tensora nieliniowej podatności optycznej  $\chi_{ijk}^{2\omega}$ . Pokazano, że relacje te są ściśle spełnione tylko w przypadku, gdy do ciała przyłożone jest niezbyt silne pole elektryczne powodujące tylko liniowe zmiany indukowanej optycznie w ośrodku polaryzacji. Wyprowadzono proste wyrażenia dla poszczególnych mikroskopowych przy-

czynków, które pozwoliły na zadowalające jakościowe objaśnienia wyników pomiarów Mayera [5].

Badania wytwarzania drugiej harmonicznej w gazach dostarczają informacji o nieliniowych polaryzowalnościach optycznych (drugiego i trzeciego rzędu) indywidualnych molekuł, natomiast w cieczach lub ich roztworach mogą dostarczyć ponadto danych o momentach kwadrupolowych lub oktopolowych molekuł. Szczególnie obiecujące są badania promieniowania drugiej harmonicznej w obecności nasycenia elektrycznego, stanowiące nową metodę prostego i bezpośredniego określenia nieliniowych polaryzowalności makromolekuł oraz cząstek koloidalnych.

Podobne informacje otrzymujemy z badań innych nieliniowych zjawisk optycznych, a szczególnie dwuharmonicznego rozpraszania światła obserwowanego w gazach i cieczach [46], [47], które jest bardzo czułe na rodzaj symetrii indywidualnych molekuł [48]-[50] oraz radialne i kątowe korelacje molekularne [18], [19], [51], [52]. Uzyskane z tych badań wartości elektrycznych momentów kwadrupolowych i oktopolowych molekuł [18], [19], [47] są zgodne z wartościami uzyskanymi z badań współczynników wirialnych gazów rzeczywistych [53] oraz widm podczerwonych [54]. Wymienione wyżej zjawiska oraz inne nieliniowe zjawiska [16], [19], [28] stanowią podstawę rozwijającej się nieliniowej optyki molekularnej (w szczególności nieliniowej spektroskopii atomowej i molekularnej [46], [48], [50], [55]), która dostarcza nowych i ciekawych informacji o nieliniowych własnościach atomów, molekuł i makromolekuł oraz o ich wzajemnych korelacjach w środowiskach zgęszczonych, a także o mikrostrukturze badanych ciał i ich własnościach makroskopowych.

#### Literatura

- [1] N. Bloembergen *Nonlinear Optics*, W. A. Benjamin, New York 1965.
- [2] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Letters*, **8**, 404 (1962); P. D. Maker, R. W. Terhune, *Phys. Rev.*, **137**, A801 (1965).
- [3] J. E. Bjorkholm, A. E. Siegman, *Phys. Rev.*, **154**, 851 (1967).
- [4] W. S. Suworow, A. S. Sonin, *ŽETF*, **54**, 1044 (1968).
- [5] G. Mayer, C. R. *Acad. Sci. Paris*, **267B**, 54 (1968).
- [6] W. Voigt, *Lehrb. d. Magneto- u. Electrooptik*, Teubner, Leipzig Berlin 1908.
- [7] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 70 (1905); *Le Radium*, **7**, 249 (1910).
- [8] S. Kielich, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 569 (1968); *Acta Phys. Polon.*, **A37**, 205 (1970).
- [9] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, Inc., New York 1945.
- [10] S. Kielich, *Optics Communications*, **1**, 86 (1969); *Acta Phys. Polon.*, **36**, 621 (1969); *IEEE, J. Quantum Electronics*, QE-5, 562 (1969).
- [11] S. Kielich, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 675 (1968); *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 214 (1968); **34**, 228 (1970).
- [12] S. S. Jha, N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **171**, 891 (1968).
- [13] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **7**, 911 (1939).
- [14] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **17**, 239 (1958); **22**, 299 (1962); **32**, 405 (1967); *Physica*, **34**, 365 (1967).
- [15] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, Inc., New York 1960. Wydanie polskie, PWN, Warszawa 1960.
- [16] S. Kielich, *Proc. Phys. Soc.*, **90**, 847 (1967).
- [17] G. H. A. Cole *The Statistical Theory of Classical Simple Dense Fluids*, Oxford, Pergamon Press 1967.

- [18] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **33**, 89 (1968); *Phys. Letters*, **27 A**, 307 (1968).
- [19] S. Kielich, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 112 (1968); *IEEE J. Quantum Electronics*, QE-4, 744 (1968).
- [20] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **4**, 592 (1936).
- [21] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **36**, 495 (1969); **A37**, 477 (1970).
- [22] R. G. Brewer, J. R. Lifshitz, E. Garmire, R. Y. Chiao, C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **166**, 326 (1968).
- [23] S. Kielich, *Appl. Phys. Letters*, **13**, 371 (1968); *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 159 (1969).
- [24] C. T. O'Koński, K. Yoshioka, W. H. Orttung, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1558 (1959); K. Yoshioka, C. T. O'Koński, *Biopolymers*, **4**, 499 (1966).
- [25] M. J. Shah, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2215 (1963).
- [26] M. Matsumoto, H. Watanabe, K. Yoshioka, *Sci. Papers*, **17**, 173 (1967), College Gen. Educ. Univ. Tokyo.
- [27] S. Kielich, *Optics Communications*, **1**, 129 (1969); *J. Opto-Electronics*, **1**, 75 (1969).
- [28] G. Mayer, F. Gires, *C. R. Acad. Sci.* (Paris) **258**, 2039 (1964), M. Paillette, *Ibid*, **B262**, 264, (1966); **B267**, 29 (1968).
- [29] J. R. Lalanne, *Compt. Rend. Acad. Sci.* (Paris), **265**, 1181 (1967).
- [30] F. Perrin, *J. Physique Rad.*, **5**, 497 (1934); **7**, 1 (1936).
- [31] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **30**, 683 (1966); **34**, 1093 (1968).
- [32] R. W. Hellwarth, *Phys. Rev.*, **152**, 156 (1966); **163**, 205 (1967).
- [33] M. Takatsuji, *Phys. Rev.*, **165**, 171 (1968).
- [34] J. Hanus, *Phys. Rev.*, **178**, 420 (1969).
- [35] A. D. Buckingham, *Discussions Faraday Soc.*, **43**, 205 (1967).
- [36] L. Silberstein, *Phil. Mag.*, **33**, 521 (1917).
- [37] R. W. Hellwarth, N. George, *J. Opto-electronics*, **2**, 213 (1969); N. George, R. W. Hellwarth, C. R. Cooke (w druku).
- [38] L. S. Goldberg, J. M. Schnur, *Appl. Phys. Letters*, **14**, 306 (1969); G. Durand, C. H. Lee, *Mol. Cryst.*, **5**, 171 (1968).
- [39] I. Freund, *Phys. Rev. Letters*, **19**, 1288 (1967); *Chem. Phys. Letters*, **1**, 551 (1968); M. Luban, N. Wiser, A. J. Greenfield, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **3**, 1 (1970).
- [40] S. Kielich, *Molecular Physics*, **6**, 49 (1963); **9**, 549 (1965).
- [41] A. Peterlin, H. A. Stuart, *Z. Phys.*, **112**, 129 (1939).
- [42] C. T. O'Konski, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **9**, 55 (1968).
- [43] K. Yoshioka, C. T. O'Koński, *J. Polymer Sci.*, A-2, **6**, 421 (1968); H. Watanabe, K. Yoshioka, A. Wada, *Biopolymers*, **2**, 91C (1964); M. Matsumoto, H. Watanabe, K. Yoshioka, *Biopolymers*, **6**, 929 (1968).
- [44] G. Parry Jones, M. Gregson, M. Davies, *Chem. Phys. Letters*, **4**, 33 (1969).
- [45] S. Kielich, Z. Przeniczny, *Chem. Phys. Letters*, **5**, 72 (1970).
- [46] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 681 (1965); P. D. Maker (w druku 1969).
- [47] D. L. Weinberg, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1307 (1967).
- [48] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.*, **25**, 85 (1964); **26**, 135 (1964); *Proc. Phys. Soc.* **86**, 709 (1965); *J. Physique*, **28**, 519 (1967).
- [49] S. J. Cyvin, J. E. Rauch, J. C. Decius, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4083 (1965).
- [50] A. D. Buckingham, B. J. Orr, *Quarterly Review*, **21**, 195 (1967).
- [51] R. Bersohn, Y. H. Pao, H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3184 (1966).
- [52] W. L. Striżewski, W. M. Klimenko, *ŽETF*, **53**, 244 (1967).
- [53] D. E. Stogryn, A. P. Stogryn, *Molecular Phys.*, **11**, 371 (1966). Krishnaji, V. Prakash, *Rev. Mod. Phys.*, **38**, 690 (1966).
- [54] A. Rosenberg, G. Birnbaum, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1296 (1968); **52**, 683 (1970); G. Birnbaum, A. Rosenberg, *Phys. Letters*, **27 A**, 272 (1968); I. Ozier, K. Fox, *Phys. Letters*, **27 A**, 274 (1968).
- [55] W. L. Peticolas, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **18**, 233 (1967).