ROZDZIAŁ VI

# NIELINIOWE ZJAWISKA OPTYCZNE W OPISIE FENOMENOLOGICZNYM

## 1. LINIOWA I NIELINIOWA POLARYZACJA MATERII

Światło emitowane przez zwykłe źródła, jak świeca, żarówka, nie jest monochromatyczne ani spójne w czasie i przestrzeni. Natężenie takiego klasycznego światła, wynikające ze wzoru (55a) w rozdz. IV,

$$I=\frac{cn}{4\pi}\langle \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)\rangle_t=\frac{cn}{8\pi}E_{\mathrm{A}}^2, \tag{1}$$

est niewielkie i wynosi od 0,1 do 100 W/cm$^2$. Światło o takim natężeniu oddziaływające z materią (zjawiska załamania, odbicia, rozpraszania, absorpcji itp.) nie zmienia jej własności makroskopowych ani struktury mikroskopowej.

Dla $n=1$ otrzymujemy ze wzoru (1) na wartość amplitudy pola elektrycznego fali świetlnej (Kaczmarek 1969):

$$E_{\mathrm{A}}\left(\frac{V}{\mathrm{cm}}\right)\simeq 27{,}5\sqrt{I\left(\frac{W}{\mathrm{cm}^2}\right)}. \tag{1a}$$

Na podstawie tego wzoru obliczamy, że natężenia pola elektrycznego klasycznych źródeł światła wynoszą od 10 do $10^3$ V/cm. Pola elektryczne tego rzędu są polami słabymi i mogą wywołać tylko liniową polaryzację elektryczną ośrodka materialnego:

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{L}}(\boldsymbol{r},t)=\chi_1^e\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t), \tag{2}$$

gdzie $\chi_1^e$ jest tensorem podatności elektrycznej pierwszego rzędu.

Odkryte w 1960 roku lasery są źródłem równoległej wiązki światła monochromatycznego, spójnego w czasie i przestrzeni o olbrzymim natężeniu. Wartość natężenia wiązki laserowej zależy od rodzaju urządzenia laserowego i może wynosić od miliwatów do dziesiątków gigawatów na cm$^2$ (Ready 1971). W specjalnych warunkach gęstość strumienia

energii wiązki lasera może osiągać wartości przewyższające $10^{12}$ W/cm$^2$. A więc natężenia pola elektrycznego związanego ze światłem laserowym wynoszą od $10^5$ V/cm do $10^8$ V/cm (natężenie pola elektrycznego promieniowania słonecznego wynosi zaledwie 10 V/cm). Natężenia tego rzędu są porównywalne z natężeniami pól elektrycznych $F$ panujących w materii. Na przykład wartość natężenia pola elektrycznego $F$, które działa na elektron w atomie wodoru ze strony jądra jest rzędu $10^9$ V/cm. W materii gęstej elektryczne pola wewnętrzne są słabsze, aniżeli w swobodnych atomach i wynoszą w: kryształach $10^8$ V/cm, półprzewodnikach $10^7$ V/cm oraz cieczach molekularnych od $10^5$ do $10^7$ V/cm. Widzimy więc, że wewnętrzne pola elektryczne $F$, charakterystyczne dla danego rodzaju ośrodka, są bardzo silne w porównaniu z polami elektrycznymi zwykłych źródeł światła oraz laserów gazowych.

Impulsowe lasery krystaliczne, wytwarzające wiązki świetlne o olbrzymiej intensywności, niosą silne pola elektryczne $E$ dorównujące natężeniom pól wewnętrznych $F$. W tak silnych polach elektrycznych zmieniają się własności atomów lub molekuł, a także środowiska materialnego jako całości. W takich warunkach polaryzacja elektryczna ośrodka $P$ nie będzie już proporcjonalna do $E$, jak w równaniu (2), ale będzie dość złożoną funkcją pola $E$. To samo odnosi się do magnetycznej polaryzacji ośrodka $M$. A więc w silnych polach elektrycznych oprócz polaryzacji liniowej (2) pojawia się dodatkowa polaryzacja $P_{\mathrm{NL}}$, która zależy nieliniowo od natężenia pola $E$:

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{NL}}(\boldsymbol{r}, t)=\chi_2^{\mathrm{e}} : \boldsymbol{E}^2(\boldsymbol{r}, t)+\chi_3^{\mathrm{e}} \vdots \boldsymbol{E}^3(\boldsymbol{r}, t)+\ldots, \tag{2a}$$

gdzie $\chi_2^{\mathrm{e}}$ i $\chi_3^{\mathrm{e}}$ są tensorami nieliniowej podatności elektrycznej drugiego i trzeciego rzędu.

Jeśli na ośrodek działa równocześnie kilka pól elektrycznych

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)=\boldsymbol{E}_1(\boldsymbol{r}, t)+\boldsymbol{E}_2(\boldsymbol{r}, t)+\boldsymbol{E}_3(\boldsymbol{r}, t)+\ldots=\sum_a \boldsymbol{E}_a(\boldsymbol{r}, t), \tag{3}$$

to w liniowym przybliżeniu (2) polaryzacja elektryczna będzie sumą polaryzacji wywołanych przez poszczególne pola elektryczne. A więc liniowa polaryzacja nie powoduje w ośrodku żadnego oddziaływania między poszczególnymi polami (3). W tym przypadku rozwiązania równań Maxwella spełniają *zasadę superpozycji*, według której różne fale elektromagnetyczne rozchodzą się w ośrodku liniowym niezależnie, bez wzajemnego oddziaływania. Wszystkie zjawiska optyczne podlegające tej zasadzie nazywamy *liniowymi zjawiskami optycznymi*, wchodzącymi w zakres badań *optyki liniowej*.

Newton, Young, Maxwell i inni twórcy optyki klasycznej nie dostrzegali żadnego oddziaływania między wiązkami światła rozchodzącego się w ośrodku przezroczystym optycznie. W optyce liniowej współczynnik załamania światła jest wielkością stałą dla danego materiału, niezależną od natężenia światła.

Pierwsze obserwacje zjawisk optycznych wywołanych zmianami współczynnika załamania światła zostały dokonane przez Faradaya, Kerra, Cottona i Moutona oraz innych. Badania Kerra pokazały, że gdy do cieczy lub gazu przyłożone zostanie stałe pole elektryczne, wtedy następują zmiany współczynników załamania światła proporcjonalne do kwadratu natężenia przyłożonego pola. Ciecz staje się optycznie dwójłomna, podobnie do kryształu jednoosiowego posiadającego naturalną dwójłomność optyczną. Również pole elektryczne silnego światła powoduje zmiany współczynnika załamania (Buckingham

1956, Piekara i Kielich 1958) oraz inne nowe zjawiska, nazywane *nieliniowymi zjawiskami optycznymi* (Bloembergen 1965). Przy istnieniu nieliniowej polaryzacji (2am) nie obowiązuje już zasada superpozycji, bowiem pola elektryczne (3) wpływają na siebie oraz oddziaływają z ośrodkiem nieliniowym.

W ośrodku materialnym pod wpływem pola elektromagnetycznego powstaje polaryzacja elektryczna opisana wektorem polaryzacji elektrycznej $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)$ oraz polaryzacja magnetyczna opisana wektorem magnetyzacji $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}, t)$. Wektory te związane są z wektorami równań Maxwella następująco:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}, t) &= \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) + 4\pi \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t), \\ \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t) &= \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t) + 4\pi \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}, t). \end{aligned} \tag{4}$$

W ogólnym przypadku wektory polaryzacji elektrycznej $\boldsymbol{P}$ oraz magnetyzacji $\boldsymbol{M}$ są określonymi funkcjami (a raczej funkcjonałami) pól $E$ i $H$, co możemy zapisać jako funkcję stanu:

$$P = f(E, H), \quad M = g(E, H). \tag{5}$$

Wyraźna postać funkcji $f$ i $g$ zależy od rodzaju ośrodka (jego struktury i stanu termodynamicznego) i od natężenia pól $E$ i $H$ działających na ośrodek.

## 2. LINIOWE ZJAWISKA OPTYCZNE

W wielu przypadkach natężenie pola elektrycznego działającego na materię nie jest zbyt duże i wtedy wywołana takim polem polaryzacja elektryczna $P$ jest liniową funkcją $E$. W ciałach izotropowych kierunki wektorów $\boldsymbol{P}$ i $\boldsymbol{E}$ są takie same, co pozwala napisać równanie wektorowe:

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t) = \chi^{e} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t), \tag{6}$$

gdzie $\chi^{e}$ – wielkość skalarna zwana *liniową podatnością elektryczną* ośrodka: $\chi^{e} = (\varepsilon - 1)/4\pi$.

Analogiczne równanie możemy napisać dla magnetyzacji:

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}, t) = \chi^{m} \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t), \tag{7}$$

gdzie $\chi^{m}$ oznacza *liniową podatność magnetyczną* ośrodka: $\chi^{m} = (\mu - 1)/4\pi$.

W liniowych ciałach optycznie przezroczystych fale elektromagnetyczne rozchodzą się bez zniekształcenia, przy czym współczynnik załamania światła $n$ zależy tylko od własności i struktury ośrodka i długości fali świetlnej $\lambda$, natomiast nie zależy od natężenia światła padającego. Mamy bowiem znane równanie (w ciałach diamagnetycznych):

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}, t) = n^2 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t), \tag{8}$$

które wobec pierwszego związku w (4) daje:

$$(n^2 - 1) \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = 4\pi \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t). \tag{8a}$$

Jeśli spełniony jest liniowy związek (6), to współczynnik załamania światła nie zależy od natężenia pola fali elektromagnetycznej:

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi^{e}. \tag{8b}$$

W ciałach, które są naturalnie anizotropowe (w sensie optycznym, elektrycznym lub magnetycznym), nie są spełnione równania wektorowe typu (6) lub (8), gdyż na ogół nie zawsze wektory $\boldsymbol{P}$ lub $\boldsymbol{D}$ mają kierunek wektora $\boldsymbol{E}$. Należy więc rozpatrywać określone składowe wektorów $\boldsymbol{P}$ i $\boldsymbol{E}$ (wzdłuż osi $x$, $y$, $z$ układu laboratoryjnego), między którymi zachodzi związek tensorowy:

$$P_i(\boldsymbol{r}, t)=\chi^{e}_{ij}E_j(\boldsymbol{r}, t), \tag{9}$$

w którym $\chi^{e}_{ij}$ jest tensorem (drugiej rangi) liniowej podatności elektrycznej, mającym w zapisie macierzowym postać:

$$[\chi_{ij}]=\begin{bmatrix}\chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz}\\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz}\\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz}\end{bmatrix}. \tag{10}$$

W ciałach izotropowych wszystkie 3 składowe diagonalne są sobie równe:

$$\chi=\chi_{xx}=\chi_{yy}=\chi_{zz},$$

zaś niediagonalne składowe równają się zeru:

$$\chi_{xy}=\chi_{yz}=\chi_{zx}=\chi_{yx}=\chi_{xz}=\chi_{zy}=0,$$

wobec czego tensor (10) redukuje się do postaci:

$$[\chi_{ij}]=\begin{bmatrix}\chi & 0 & 0\\ 0 & \chi & 0\\ 0 & 0 & \chi\end{bmatrix}=\chi[\delta_{ij}]. \tag{10a}$$

A więc jest to tensor izotropowy drugiej rangi. Gdy ten tensor podstawimy do równania tensorowego (9), wtedy otrzymamy równanie wektorowe (6), które możemy zapisać w składowych:

$$P_i=\chi^{e}_{ij}E_j=\chi^{e}\delta_{ij}E_j=\chi^{e}E_i. \tag{9a}$$

### 2.1. Dwójłomność optyczna naturalna

W kryształach jednoosiowych z osią symetrii wzdłuż osi $z$ mamy różne od zera składowe

$$\chi^{e}_{xx}=\chi^{e}_{yy}\neq\chi^{e}_{zz},$$

wobec czego macierz tensora (10) ma postać:

$$[\chi_{ij}]=\begin{bmatrix}\chi_{xx} & 0 & 0\\ 0 & \chi_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \chi_{zz}\end{bmatrix}. \tag{10b}$$

Korzystając z prawa transformacji tensora drugiej rangi, możemy napisać na składowe tensora (10b):

$$\chi_{ij}=\chi_{xx}\delta_{ij}+(\chi_{zz}-\chi_{xx})z_iz_j=\chi\delta_{ij}+(\chi_{zz}-\chi_{xx})(z_iz_j-\tfrac{1}{3}\delta_{ij}), \tag{10c}$$

gdzie $z_i$ oznacza $i$-tą składową wektora jednostkowego wzdłuż osi symetrii kryształu.

**Układy krystalograficzne**

| Układy | Klasy krystalograficzne: symbole międzynarodowe | Klasy krystalograficzne: symbole Schoenfliesa | Kąty $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ i boki $a$, $b$, $c$ komórek elementarnych | Elementy symetrii |
|---|---|---|---|---|
| Trójskośny | $1$<br>$\bar{1}$ | $C_1$<br>$C_i(S_2)$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$<br>$a \neq b \neq c$ | Jedynym elementem symetrii jest oś jednokrotna (obrotu lub inwersji) |
| Jednoskośny | $2$<br>$m$<br>$2/m$ | $C_2$<br>$C_s(C_{1h})$<br>$C_{2h}$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ$<br>$\beta \neq 90^\circ$<br>$a \neq b \neq c$ | Jedna oś dwukrotna (obrotu lub inwersji)<br>Oś $y$ równoległa do osi dwukrotnej |
| Rombowy | $222$<br>$mm2$<br>$mmm$ | $D_2(V)$<br>$C_{2v}$<br>$D_{2h}(V_h)$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br>$a \neq b \neq c$ | Trzy wzajemnie prostopadłe osie dwukrotne (obrotu lub inwersji), bez osi wyższych rzędów<br>Osie $x$, $y$, $z$ równoległe do osi dwukrotnych |
| Tetragonalny | $4$<br>$\bar{4}$<br>$4/m$<br>$422$<br>$4mm$<br>$\bar{4}2m$<br>$4/mmm$ | $C_4$<br>$S_4$<br>$C_{4h}$<br>$D_4$<br>$C_{4v}$<br>$D_{2d}(V_d)$<br>$D_{4h}$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br>$a = b \neq c$ | Jedna oś czterokrotna (obrotu lub inwersji)<br>Oś $z$ równoległa do osi czterokrotnej |
| Trygonalny | $3$<br>$\bar{3}$<br>$32$<br>$3m$<br>$\bar{3}m$ | $C_3$<br>$C_{3i}(S_6)$<br>$D_3$<br>$C_{3v}$<br>$D_{3d}$ | $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$<br>$a = b = c$ | Jedna oś trójkątna (obrotu lub inwersji)<br>Oś $z$ równoległa do osi trójkrotnej |
| Heksagonalny | $6$<br>$\bar{6}$<br>$6/m$<br>$622$<br>$6mm$<br>$\bar{6}m2$<br>$6/mmm$ | $C_6$<br>$C_{3h}$<br>$C_{6h}$<br>$D_6$<br>$C_{6v}$<br>$D_{3h}$<br>$D_{6h}$ | $\alpha = \beta = 90^\circ$<br>$\gamma = 120^\circ$<br>$a = b \neq c$ | Jedna oś sześciokrotna (obrotu lub inwersji)<br>Oś $z$ równoległa do osi sześciokrotnej |
| Regularny | $23$<br>$m3$<br>$432$<br>$\bar{4}3m$<br>$m3m$ | $T$<br>$T_h$<br>$O$<br>$T_d$<br>$O_h$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$<br>$a = b = c$ | Cztery osie trójkrotne ułożone jak przekątne w sześcianie<br>Osie $x$, $y$, $z$ równoległe do krawędzi sześcianu, którego przekątnymi są osie trójkrotne |

**Składowe symetrycznych tensorów $\varepsilon_{ij}$ oraz $\chi_{ij}$ dla układów krystalograficznych ($I$ oznacza liczbę składowych niezależnych, przy czym niezerowe składowe oznaczamy przez wskaźniki $i, j = x, y, z$)**

| Grupy układów | Układy krystalograficzne | $I$ | Postać macierzy |
|---|---|---|---|
| Układy dwuosiowe | Trójskośny | 6 | $\begin{bmatrix} xx & xy & zx \\ xy & yy & yz \\ zx & yz & zz \end{bmatrix}$ |
| | Jednoskośny | 4 | $\begin{bmatrix} xx & 0 & zx \\ 0 & yy & 0 \\ zx & 0 & zz \end{bmatrix}$ |
| | Rombowy | 3 | $\begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & yy & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{bmatrix}$ |
| Układy jednoosiowe | Tetragonalny, trygonalny i heksagonalny oraz ciała osiowosymetryczne | 2 | $\begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & xx & 0 \\ 0 & 0 & zz \end{bmatrix}$ |
| Układy bezosiowe | Regularny i ciało izotropowe | 1 | $\begin{bmatrix} xx & 0 & 0 \\ 0 & xx & 0 \\ 0 & 0 & xx \end{bmatrix}$ |

A więc dla kryształów osiowosymetrycznych wobec (10c) polaryzacja (9) przyjmuje postać:

$$P_i = \chi^e E_i + (\chi_{zz} - \chi_{xx})(E_z z_i - \tfrac{1}{3} E_i). \tag{9b}$$

Oczywiście w ciałach anizotropowych musimy również zastąpić wektorowe równanie (8) przez tensorowe:

$$D_i(\boldsymbol{r}, t) = \varepsilon_{ij} E_j(\boldsymbol{r}, t), \tag{11}$$

gdzie $\varepsilon_{ij}$ jest tensorem przenikalności elektrycznej dla danej długości fali świetlnej. Ponieważ z drugiej strony na podstawie (4) mamy:

$$D_i(\boldsymbol{r}, t) = E_i(\boldsymbol{r}, t) + 4\pi P_i(\boldsymbol{r}, t), \tag{4a}$$

zatem znajdujemy w ogólności:

$$(\varepsilon_{ij} - \delta_{ij}) E_j(\boldsymbol{r}, t) = 4\pi P_i(\boldsymbol{r}, t). \tag{12}$$

Oznaczając przez $n_{\parallel} = \sqrt{\varepsilon_{zz}}$ współczynnik załamania światła liniowo spolaryzowanego dla drgań wzdłuż osi optycznej kryształu, zaś przez $n_{\perp} = \sqrt{\varepsilon_{xx}}$ — dla drgań prostopadłych, znajdujemy na podstawie (12) i (9b):

$$\begin{aligned} n_{\parallel}^2 - 1 &= 4\pi \{\chi^e + \tfrac{2}{3}(\chi_{zz}^e - \chi_{xx}^e)\}, \\ n_{\perp}^2 - 1 &= 4\pi \{\chi^e - \tfrac{1}{3}(\chi_{zz}^e - \chi_{xx}^e)\}. \end{aligned} \tag{12a}$$

Stąd otrzymujemy znane relacje dla kryształów jednoosiowych:

$$\frac{n_{||}-n_0}{n_\perp-n_0}=-2, \tag{12b}$$

$$n_{||}-n_\perp=4\pi\frac{\chi^e_{zz}-\chi^e_{xx}}{n_{||}+n_\perp}, \tag{12c}$$

przy czym

$$n_0^2=\frac{n_{||}^2+2n_\perp^2}{3}=1+4\pi\chi^e. \tag{12d}$$

Relacja (12b) określa zapóźnienie absolutne, zaś (12c) dwójłomność naturalną kryształów jednoosiowych.

W krystalooptyce badamy powiązanie optycznych własności kryształu z jego symetrią, czyli przynależnością do określonego układu krystalograficznego. 32 klasy krystalograficzne podzielono umownie na 7 układów krystalograficznych, oprócz których mamy jeszcze ciało izotropowe i ciała osiowosymetryczne (tablica VI.1).

Składowe tensorów $\varepsilon_{ij}$ oraz $\chi_{ij}$ dla wszystkich klas krystalograficznych podane są w tablicy VI.2.

### 2.2. Aktywność optyczna naturalna

Niech pole elektryczne (podobnie magnetyczne) wykazuje harmoniczną zależność od czasu $t$ i współrzędnych przestrzennych $\boldsymbol{r}$:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{E}(\omega,\boldsymbol{k})\,e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}+z.s., \tag{13}$$

gdzie $z.s.$ oznacza wyraz zespolonosprzężony. W ośrodku o współczynniku załamania światła $n$ wektor falowy dany jest wzorem:

$$\boldsymbol{k}=n\left(\frac{\omega}{c}\right)\boldsymbol{s}.$$

Wobec transformacji Fouriera (13) możemy równanie (9) przedstawić w reprezentacji $\omega$, $\boldsymbol{k}$:

$$P_i(a,\boldsymbol{k})=\chi^e_{ij}(\omega,\boldsymbol{k})\,E_j(\omega,k). \tag{9a}$$

Zależność tensora podatnoćci elektrycznej $\chi^e_{ij}$ od $\omega$ nazywamy *dyspersją częstości*, natomiast zależność od wektora falowego $\boldsymbol{k}$ — *dyspersją przestrzenną*. Dyspersję częstości można opisać tylko metodami teorii elektronowej Lorentza lub teorii kwantowej Kramersa–Heisenberga (patrz rozdz. V punkt 1.1. i 1.3). Tymi metodami można również opisać dyspersję przestrzenną, ale tutaj dla prostoty przedstawimy jej ujęcie fenomenologiczne, polegające na rozwinięciu $\chi_{ij}(\omega,\boldsymbol{k})$ w szereg według potęg wektora falowego. Ograniczając się do słabej dyspersji przestrzennej możemy napisać w pierwszym przybliżeniu (Agranowicz 1965):

$$\chi^e_{ij}(\omega,\boldsymbol{k})=\chi^e_{ij}(\omega)+in\left(\frac{\omega}{c}\right)\eta^e_{ijk}(\omega)\,s_k+\ldots, \tag{14}$$

gdzie tensor $\chi^{e}_{ij}(\omega)$ opisuje tylko samą dyspersję częstości. Tensor $\eta^{e}_{ijk}(\omega)$ związany jest z liniową dyspersją przestrzenną wywołaną przejściami elektrycznymi dipolowo-kwadrupolowymi.

Podstawiając polaryzację (9a) wraz z rozwinięciem (14) do równania (12) znajdujemy na tensor przenikalności elektrycznej w obecności dyspersji częstości i dyspersji przestrzennej:

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \boldsymbol{k}) = \varepsilon_{ij}(\omega) + i\varepsilon_{ijk} G^{e}_{kl}(\omega) s_l, \tag{15}$$

gdzie $\varepsilon_{ij}(\omega)$ jest tensorem przenikalności elektrycznej w nieobecności dyspersji przestrzennej, natomiast $\varepsilon_{ijk}$ jest antysymetrycznym tensorem Levi-Civita. Wprowadziliśmy tutaj za Bornem (1933) tensor *giracji elektrycznej* ośrodka:

$$G^{e}_{kl}(\omega) = 2\pi n \left(\frac{\omega}{c}\right) \eta^{e}_{ijk}(\omega) \varepsilon_{ijk} + \ldots \tag{16}$$

Niezerowe i niezależne składowe tensora $\eta^{e}_{ijk}$ dla wszystkich klas krystalograficznych zebrane są w tablicy VI.3.

W szczególności dla ciała izotropowego optycznie aktywnego mamy prosty związek:

$$\eta^{e}_{ijk} = \eta^{e} \varepsilon_{ijk}, \tag{14a}$$

wobec czego tensor giracji (16) staje się izotropowy:

$$G^{e}_{kl}(\omega) = 4\pi n \left(\frac{\omega}{c}\right) \eta^{e}(\omega) \delta_{kl} = G^{e}(\omega) \delta_{kl}. \tag{16a}$$

Na podstawie (10a) i (16a) tensor przenikalności elektrycznej (15) przyjmuje dla ciała izotropowego optycznie aktywnego następującą postać:

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \boldsymbol{k}) = \varepsilon(\omega) \delta_{ij} + iG^{e}(\omega) \varepsilon_{ijk} s_k. \tag{15a}$$

Jeśli światło rozchodzi się wzdłuż osi $z$ układu laboratoryjnego ($s_z = 1$, $s_x = s_y = 0$), to tensor (15a) możemy przedstawić w postaci macierzy:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon & iG^{e} & 0 \\ -iG^{e} & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix}. \tag{15b}$$

Tensor przenikalności magnetycznej ośrodka, określony relacją

$$B_i(\omega, \boldsymbol{k}) = \mu_{ij}(\omega, \boldsymbol{k}) H_j(\omega, \boldsymbol{k}), \tag{17}$$

można przedstawić następująco:

$$\mu_{ij}(\omega, \boldsymbol{k}) = \mu_{ij}(\omega) + i\varepsilon_{ijk} G^{m}_{kl}(\omega) s_l, \tag{17a}$$

gdzie $G^{m}_{kl}$ jest tensorem *giracji magnetycznej* określonym analogicznie do (16). Dla ciała izotropowego optycznie aktywnego tensor (17a) przyjmuje postać macierzy (15b).

Jeśli wektory pola elektromagnetycznego mają postać (13), to możemy równania Maxwella (wzory (31) i (32) w rozdz. IV) przedstawić następująco w zapisie tensorowym:

$$\begin{aligned} n\varepsilon_{ijk} s_j E_k(\omega, \boldsymbol{k}) &= B_i(\omega, \boldsymbol{k}), \\ -n\varepsilon_{ijk} s_j H_k(\omega, \boldsymbol{k}) &= D_i(\omega, \boldsymbol{k}). \end{aligned} \tag{18}$$

**Niezerowe i niezależne składowe tensora $\eta^{e}_{ijk}$ ($\eta^{e}_{ijk} = -\eta^{e}_{jik}$) klas krystalograficznych i niektórych niekrystalograficznych (związek z tensorem giracji $\eta_{ijk} \simeq \varepsilon_{ijl} G_{lk}$)**

| Układ krystalograficzny | Klasa | Liczba niezerowych składowych | Liczba niezależnych składowych | Składowe tensora |
|---|---|---|---|---|
| Trójskośny | $1(C_1)$ | 18 | 9 | $xyy=-yxy,\ yzz=-zyz,\ yxx=-xyx,$ $zxx=-xzx,\ xzz=-zxz,\ zyy=-yzy,$ $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy,\ yzx=-zyx$ |
| | $\bar{1}(C_i)$ | 0 | 0 | |
| Jednoskośny | $2(C_2)$ | 10 | 5 | $zxx=-xzy,\ zyy=-yzy,$ $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy,\ yzx=-zyx$ |
| | $m(C_s)$ | 8 | 4 | $xyy=-yxy,\ yxx=-xyx,$ $xzz=-zxz,\ yzz=-zyz$ |
| | $2/m(C_{2h})$ | 0 | 0 | |
| Rombowy | $222(D_2)$ | 6 | 3 | $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy,\ yzx=-zyx$ |
| | $mm2(C_{2v})$ | 4 | 2 | $zxx=-xzx,\ zyy=-yzy$ |
| | $mmm(D_{2h})$ | 0 | 0 | |
| Tetragonalny | $4(C_4)$ | 10 | 3 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy,\ xyz=-yxz,$ $xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| | $\bar{4}(S_4)$ | 8 | 2 | $zxx=-xzx=-zyy=yzy,$ $xzy=-zxy=yzx=-zyx$ |
| | $4/m(C_{4h})$ | 0 | 0 | |
| | $422(D_4)$ | 6 | 2 | $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| | $4mm(C_{4v})$ | 4 | 1 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy$ |
| | $\bar{4}2m(D_{2d})$ | 4 | 1 | $xzy=-zxy=yzx=-zyx$ |
| | $4/mmm(D_{4h})$ | 0 | 0 | |
| Trygonalny | $3(C_3)$ | 10 | 3 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy,\ xyz=-yxz,$ $xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| | $\bar{3}(C_{3i})$ | 0 | 0 | |
| | $32(D_3)$ | 6 | 2 | $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| | $3m(C_{3v})$ | 4 | 1 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy$ |
| | $\bar{3}m(D_{3d})$ | 0 | 0 | |
| Heksagonalny | $6(C_6)$ | 10 | 3 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy,\ xyz=-yxz,$ $xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| | $\bar{6}(C_{3h})$ | 0 | 0 | |
| | $6/m(C_{6h})$ | 0 | 0 | |
| | $622(D_6)$ | 6 | 2 | $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| | $6mm(C_{6v})$ | 4 | 1 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy$ |
| | $\bar{6}m2(D_{3h})$ | 0 | 0 | |
| | $6/mmm(D_{6h})$ | 0 | 0 | |

| Układ krystalograficzny | Klasa | Liczba niezerowych składowych | Liczba niezależnych składowych | Składowe tensora |
|---|---|---|---|---|
| Regularny | $23(T)$ i $432(O)$ | 6 | 1 | $xyz=-yxz=yzx=-zyx=zxy=-xzy$ |
| | $m3(T_h)$, $m3m(O_h)$ i $\bar{4}3m(T_d)$ | 0 | 0 | |
| Ośrodek izotropowy | $I$ i $K$ | 6 | 1 | $xyz=-yxz=yzx=-zyx=zxy=-xzy$ |
| | $I_h$ i $K_h$ | 0 | 0 | |
| Ciała o symetrii osiowej | $\infty(C_\infty)$ | 10 | 3 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy$, $xyz=-yxz$, $xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| | $\infty m(C_{\infty v})$ | 4 | 1 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy$ |
| | $\infty/m(C_{\infty h})$ | 0 | 0 | |
| | $\infty/mm(D_{\infty h})$ | 0 | 0 | |

Podstawiając tutaj wektory (11) i (17) oraz uwzględniając, że dla ciała izotropowego tensory przenikalności elektrycznej i magnetycznej mają postać (15b) otrzymujemy dwa układy równań:

$$\begin{aligned} -nE_y &= \mu_{xx}H_x+\mu_{xy}H_y=\mu H_x+iG^{\mathrm{m}}H_y, \\ nE_x &= \mu_{yx}H_x+\mu_{yy}H_y=-iG^{\mathrm{m}}H_x+\mu H_y; \end{aligned} \tag{18a}$$

$$\begin{aligned} nH_y &= \varepsilon_{xx}E_x+\varepsilon_{xy}E_y=\varepsilon E_x+iG^{\mathrm{e}}E_y, \\ -nH_x &= \varepsilon_{yx}E_x+\varepsilon_{yy}E_y=-iG^{\mathrm{e}}E_x+\varepsilon E_y, \end{aligned} \tag{18b}$$

z których znajdujemy:

$$(n^2-\varepsilon\mu-G^{\mathrm{e}}G^{\mathrm{m}})E_x-i(\mu G^{\mathrm{e}}+\varepsilon G^{\mathrm{m}})E_y=0, \tag{18c}$$

$$i(\mu G^{\mathrm{e}}+\varepsilon G^{\mathrm{m}})E_x+(n^2-\varepsilon\mu-G^{\mathrm{e}}G^{\mathrm{m}})E_y=0. \tag{18d}$$

Rozwiązania tych równań dadzą dwie wartości współczynnika załamania, którym odpowiadają dwie różne prędkości fal elektromagnetycznych.

Zgodnie z teorią Fresnela w ośrodku optycznie aktywnym rozchodzą się równocześnie dwie fale kołowo spolaryzowane, prawoskrętnie (+) i lewoskrętnie (−) z amplitudami pola elektrycznego:

$$E_\pm=\frac{(E_x\pm iE_y)}{\sqrt{2}}. \tag{19}$$

Odwrotna transformacja

$$E_x=\frac{\sqrt{2}}{2}(E_++E_-), \qquad E_y=\frac{\sqrt{2}}{2i}(E_+-E_-) \tag{19a}$$

podstawiona do równań (18c) i (18d) daje:

$$[n^2-\varepsilon\mu\mp(\mu G^{\mathrm{e}}+\varepsilon G^{\mathrm{m}})-G^{\mathrm{e}}G^{\mathrm{m}}]E_{\pm}=0. \tag{18e}$$

W ten sposób znajdujemy na podstawie (19a) i (18e) dla fal kołowo spolaryzowanych prawoskrętnie i lewoskrętnie:

$$\left(\frac{E_y}{E_x}\right)_{\pm}=\mp i=\mathrm{e}^{\mp i\frac{\pi}{2}}, \tag{19b}$$

$$n_{\pm}^2=\varepsilon\mu\pm(\mu G^{\mathrm{e}}+\varepsilon G^{\mathrm{m}})+G^{\mathrm{e}}G^{\mathrm{m}}. \tag{18f}$$

Ograniczając się tutaj do wyrazów pierwszego rzędu otrzymujemy w wystarczającym przybliżeniu na współczynniki załamania obu fal świetlnych:

$$n_{\mp}=\sqrt{\varepsilon\mu}\mp\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}G^{\mathrm{e}}+\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}G^{\mathrm{m}}\right\}=\sqrt{\varepsilon\mu}\pm\frac{i}{2}\left\{\left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}\varepsilon_{xy}+\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\mu_{xy}\right\}. \tag{18g}$$

Możemy teraz obliczyć różnicę $n_+-n_-$, która określa kołową dwójłomność optyczną w przeciwieństwie do dwójłomności (12c), wywołanej światłem liniowo spolaryzowanym. W ten sposób otrzymujemy na kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła (na jednostkę długości ośrodka)

$$\theta(\omega)=\frac{\pi}{\lambda}(n_+-n_-)=\frac{1}{2}\left(\frac{\omega}{c}\right)\left\{\left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}G^{\mathrm{e}}(\omega)+\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}G^{\mathrm{m}}(\omega)\right\}. \tag{20}$$

Formalnie wzór ten jest ogólny i stosuje się do dowolnego ciała izotropowego optycznie aktywnego. Jednakże wprowadzając tensor giracji (16) uwzględniliśmy dla prostoty tylko wkład pochodzący od przejść elektrycznych dipolowo-kwadrupolowych. W ogólnym przypadku należy uwzględnić dalsze wkłady, które wynikają nie tylko z elektrycznych przejść multipolowych, ale także z przejść multipolowych elektryczno-magnetycznych (Kielich 1965, 1975). W ujęciu fenomenologicznym należy zatem zgodnie z (5) wychodzić z ogólnych funkcji stanu (Neufeld 1963):

$$P_i(\omega,\boldsymbol{k})=\chi_{ij}^{\mathrm{e}}(\omega,\boldsymbol{k})E_j(\omega,\boldsymbol{k})+\chi_{ij}^{\mathrm{em}}(\omega,\boldsymbol{k})H_j(\omega,\boldsymbol{k}), \tag{5a}$$

$$M_i(\omega,\boldsymbol{k})=\chi_{ij}^{\mathrm{m}}(\omega,\boldsymbol{k})H_j(\omega,\boldsymbol{k})+\chi_{ij}^{\mathrm{me}}(\omega,\boldsymbol{k})E_j(\omega,\boldsymbol{k}), \tag{5b}$$

które zawierają dodatkowe składniki opisujące sprzężenia. I tak pseudotensor podatności elektryczno-magnetycznej $\chi_{ij}^{\mathrm{em}}$ określa polaryzację elektryczną $\boldsymbol{P}$ (wektor biegunowy) indukowaną w ośrodku przez pole magnetyczne $\boldsymbol{H}$ (wektor osiowy). Odwrotny efekt indukowania polaryzacji magnetycznej $\boldsymbol{M}$ przez pole elektryczne $\boldsymbol{E}$ opisuje pseudotensor podatności magnetoelektrycznej $\chi_{ij}^{\mathrm{me}}$. Uwzględnienie wspomnianych efektów prowadzi do pojawienia się dodatkowych wkładów tego samego rzędu co (16a):

$$G^{\mathrm{e}}(\omega)=4\pi\left\{\frac{i}{\mu}\chi^{\mathrm{em}}(\omega)+n\left(\frac{\omega}{c}\right)[\eta^{\mathrm{e}}(\omega)+\bar{\eta}^{\mathrm{e}}(\omega)]-\ldots\right\}, \tag{16b}$$

gdzie $\chi^{\mathrm{em}}$ wynika z przejścia dipolowego elektryczno-magnetycznego, natomiast $\bar{\eta}^{\mathrm{e}}$ pochodzi od elektrycznego przejścia dipolowego w elektrycznej polaryzacji kwadrupolowej zawartej we wzorze (33) rozdz. IV.

## 3. NIELINIOWE ZJAWISKA OPTYCZNE DRUGIEGO RZĘDU

W ośrodku poddanym działaniu pola elektromagnetycznego silnej fali świetlnej (np. wiązki laserowej), polaryzacje elektryczna $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)$ i magnetyczna $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}, t)$ nie są już liniowymi funkcjami pól $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$ i $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t)$, ale zależą w ogólności od wyższych potęg ich natężeń. W przypadku niezbyt silnej nieliniowości możemy polaryzację elektryczną rozwinąć na szereg potęgowy:

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)=\boldsymbol{P}^{(1)}+\boldsymbol{P}^{(2)}+\boldsymbol{P}^{(3)}+\boldsymbol{P}^{(4)}+\ldots, \tag{21}$$

gdzie pierwszy wyraz $\boldsymbol{P}^{(1)}$ określa polaryzację pierwszego rzędu zależną liniowo od pola elektrycznego zgodnie z przedyskutowanymi poprzednio równaniami (6) lub (9). Drugi wyraz rozwinięcia (21) określa polaryzację drugiego rzędu, która przy uwzględnieniu działania jedynie pola elektrycznego wyraża się następująco:

$$P_i^{(2)}(\boldsymbol{r}, t)=\chi_{ijk}^{\mathrm{e}} E_j(\boldsymbol{r}, t) E_k(\boldsymbol{r}, t), \tag{22}$$

gdzie tensor trzeciej rangi $\chi_{ijk}^{\mathrm{e}}$ opisuje nieliniową podatność elektryczną drugiego rzędu (wywołaną kwadratem pola elektrycznego). Tensor $\chi_{ijk}^{\mathrm{e}}$ posiada różne od zera składowe tylko w ciałach nie posiadających środka symetrii.

Jeśli w szczególności w równaniu (22) pole elektryczne ze wskaźnikiem $k$ jest statyczne i jednorodne $\boldsymbol{E}(0)$, to polaryzacja drugiego rzędu

$$P_i^{(2)}(\boldsymbol{r}, t)=\chi_{ijk}^{\mathrm{e}} E_j(\boldsymbol{r}, t) E_k(0) \tag{22a}$$

opisuje znany efekt elektrooptyczny Pockelsa, występujący w ciałach bez środka symetrii. Mianowicie, podstawiając do (12) polaryzację liniową (9) i nieliniową (22a), znajdujemy na tensor przenikalności elektrycznej w obecności stałego pola elektrycznego wyrażenie:

$$\varepsilon_{ij}-\delta_{ij}=4\pi\{\chi_{ij}^{\mathrm{e}}+\chi_{ijk}^{\mathrm{e}} E_k(0)\}. \tag{22b}$$

A zatem zmiana tensora przenikalności elektrycznej wywołana liniowym działaniem stałego pola elektrycznego wynosi:

$$\Delta\varepsilon_{ij}=\varepsilon_{ij}-\varepsilon_{ij}^0=4\pi\chi_{ijk}^{\mathrm{e}} E_k(0), \tag{22c}$$

gdzie

$$\varepsilon_{ij}^0-\delta_{ij}=4\pi\chi_{ij}^{\mathrm{e}} \tag{22d}$$

jest tensorem przenikalności elektrycznej w nieobecności pola elektrycznego.

Przedstawmy najpierw pole elektryczne (13) w postaci rzeczywistej:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)=\boldsymbol{E}^0\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t), \tag{13a}$$

gdzie $E^0/2=|\boldsymbol{E}(\omega, \boldsymbol{k})|=|\boldsymbol{E}^*(\omega, \boldsymbol{k})|$ jest stałą amplitudą pola elektrycznego (skorzystaliśmy ze związku $\cos x=(\mathrm{e}^{ix}+\mathrm{e}^{-ix})/2$).

Podstawiając (13a) do równania (22), możemy polaryzację drugiego rzędu rozdzielić na składniki (korzystamy z tożsamości trygonometrycznej $\cos^2 x=(1+\cos 2x)/2$):

$$P_i^{(2)}(\boldsymbol{r}, t)=P_i^{(2)}(0)+P_i^{(2)}(2\omega, 2\boldsymbol{k})\cos 2(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t), \tag{23}$$

Tablica VI.4

**Składowe symetrycznego tensora podatności drugiego rzędu $\chi_{ijk}$ dla wszystkich klas symetrii**

| Układy i ciała | Klasy | $N$ | $I$ | Składowe tensora |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Trójskośny | $1(C_1)$ | 27 | 10 | $xxx,\ yyy,\ zzz,\ xyy=yxy=yyx,\ xzz=zxz=zzx,$ $xxz=xzx=zxx,\ xxy=xyx=yxx,\ yzz=zyz=zzy,$ |
| | $\bar{1}(C_i)$ | 0 | 0 | $yyz=yzy=zyy,\ xyz=xzy=yxz=yzx=zxy=zyx$ |
| Jednoskośny | $2(C_2)$ | 13 | 4 | $zzz,\ zxx=xzx=xxz,\ zyy=yzy=yyz,\ xyz=xzy=yxz=yzx=zxy=zyx,$ |
| | $m(C_s)$ | 14 | 6 | $xxx,\ yyy,\ xyy=yxy=yyx,\ yxx=xyx=xxy,\ xzz=zxz=zxx,\ yzz=zyz=zzy$ |
| | $2/m(C_{2h})$ | 0 | 0 | |
| Rombowy | $222(D_2)$ | 6 | 1 | $xyz=xzy=yxz=yzx=zxy=zyx,$ |
| | $mm2(C_{2v})$ | 7 | 3 | $zzz,\ zxx=xzx=xxz,\ zyy=yzy=yyz$ |
| | $mmm(D_{2h})$ | 0 | 0 | |
| Tetragonalny | $4(C_4)$ | 7 | 2 | $zzz,\ zxx=xzx=xxz=zyy=yzy=yyz,$ |
| | $\bar{4}(S_4)$ | 12 | 2 | $zxx=xzx=xxz=-zyy=-yzy=-yyz,\ xyz=xzy=yxz=yzx=zxy=zyx$ |
| | $4/m(C_{4h})$ | 0 | 0 | |
| | $422(D_4)$ | 0 | 0 | |
| | $4mm(C_{4v})$ | 7 | 2 | $zzz,\ zxx=xzx=xxz=zyy=yzy=yyz,$ |
| | $\bar{4}2m(D_{2d})$ | 6 | 1 | $xyz=xzy=yxz=yzx=zxy=zyx$ |
| | $4/mmm(D_{4h})$ | 0 | 0 | |
| Trygonalny | $3(C_3)$ | 15 | 4 | $zzz,\ xxx=-xyy=-yxy=-yyx,\ yyy=-yxx=-xyx=-xxy,$ $zxx=xzx=xxz=zyy=yzy=yyz,$ |
| | $\bar{3}(C_{3i})$ | 0 | 0 | |
| | $32(D_3)$ | 4 | 1 | $xxx=-xyy=-yxy=-yyx,$ |
| | $3m(C_{3v})$ | 11 | 3 | $zzz,\ yyy=-yxx=-xyx=-xxy,\ zxx=xzx=xxz=zyy=yzy=yyz$ |
| | $\bar{3}m(D_{3d})$ | 0 | 0 | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Heksagonalny | $6(C_6)$ | 7 | 2 | $zzz,\ zxx=xzx=xxz=zyy=yzy=yyz,$ |
| | $\bar{6}(C_{3h})$ | 8 | 2 | $xxx=-xyy=-yxy=-yyx,\ yyy=-yxx=-xyx=-xxy,$ |
| | $6/m(C_{6h})$ | 0 | 0 | |
| | $622(D_6)$ | 0 | 0 | |
| | $6mm(C_{6v})$ | 7 | 2 | $zzz,\ zxx=xzx=xxz=zyy=yzy=yyz,$ |
| | $\bar{6}m2(D_{3h})$ | 4 | 1 | $xxx=-xyy=-yxy=-yyx$ |
| | $6/mmm(D_{6h})$ | 0 | 0 | |
| Regularny | $23(T)$ | 6 | 1 | $xyz=xzy=yxz=yzx=zxy=zyx,$ |
| | $m3(T_h)$ | 0 | 0 | |
| | $432(O)$ | 0 | 0 | |
| | $\bar{4}3m(T_d)$ | 6 | 1 | $xyz=xzy=yxz=yzx=zxy=zyx$ |
| | $m3m(O_h)$ | 0 | 0 | |
| Ciało osiowo-symetryczne | $C_\infty$ i $C_{\infty v}$ | 7 | 2 | $zzz,\ zxx=xzx=xxz=zyy=yzy=yyz$ |
| | $C_{\infty h}$ i $D_{\infty h}$ | 0 | 0 | |
| Ośrodek izotropowy | $I$, $I_h$, $K$ i $K_h$ | 0 | 0 | |

gdzie pierwszy składnik

$$P_i^{(2)}(0)=\tfrac{1}{2}\chi_{ijk}^{e}(0)E_j^0 E_k^0 \tag{23a}$$

odpowiada polaryzacji stałej, niezależnej od czasu, zaś drugi składnik

$$P_i^{(2)}(2\omega, 2\boldsymbol{k})=\tfrac{1}{2}\chi_{ijk}^{e}(2\omega, 2\boldsymbol{k})E_j^0 E_k^0 \tag{23b}$$

opisuje część polaryzacji zmieniającej się w czasie z częstością $2\omega$.

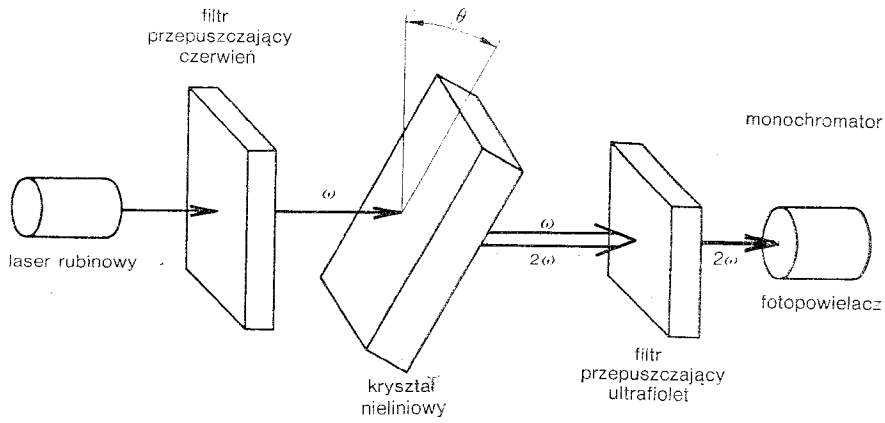
Tensor $\chi_{ijk}^{e}(2\omega)$ jest tensorem symetrycznym względem pary wskaźników $j$ oraz $k$, co redukuje ogólną liczbę 27 jego składowych do 18 składowych niezależnych. W ośrodku optycznie przezroczystym (w obszarze odległym od dyspersji i absorpcji elektronowej) według Kleinmanna (1962) mamy również symetrię między wskaźnikami dla częstości podstawowej i częstości drugiej harmonicznej. Ten fakt powoduje całkowitą symetrię tensora $\chi_{ijk}$ względem wszystkich wskaźników $i, j, k$:

$$\chi_{ijk}=\chi_{jik}=\chi_{ikj}$$

i liczba jego niezależnych składowych zmniejsza się do 10. Dalsza redukcja liczby niezależnych składowych zależy od konkretnego rodzaju symetrii krystalograficznej danego ciała. Na przykład dla klas $\bar{4}2m$ $(D_{2d})$, $\bar{4}3m(T_d)$ i $23(T)$ mamy jedną niezależną składową $\chi_{xyz}$ (ale sześć różnych od zera na wszystkie permutacje $x, y, z$). Dla innych klas podajemy $\chi_{ijk}$ w oddzielnej tablicy VI.4.

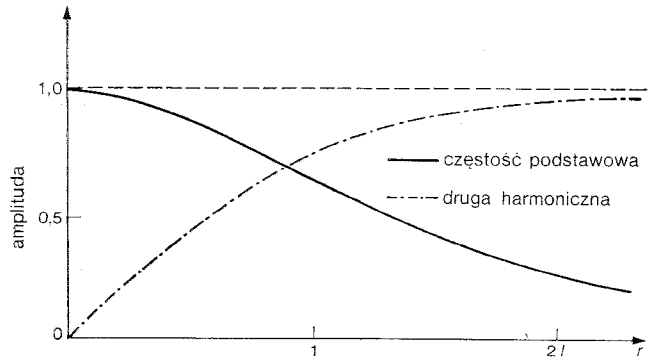
### 3.1. Generowanie drugiej harmonicznej światła

A więc w ośrodku nieliniowym, w którym tensor trzeciej rangi $\chi_{ijk}$ ma różne od zera składowe, dzięki istnieniu polaryzacji drugiego rzędu (23) powstają dwa zjawiska: stała w czasie polaryzacja kwadratowa (23a) oraz polaryzacja określona drugim członem (23), będąca źródłem powstania w ośrodku nowej fali elektromagnetycznej o częstości $2\omega$.




Rys. VI.1. Schemat układu do wytwarzania drugiej harmonicznej w nieliniowych kryształach (np. kwarcu)
Różne długości drogi przebytej przez światło w płytce kwarcu otrzymujemy zmieniając kąt nachylenia płytki $\theta$ względem kierunku propagacji wiązki laserowej o częstości $\omega$. Grubość czynną kryształu dobieramy tak, aby spełnione były warunki właściwego dopasowania fazowego pomiędzy falą podstawową $\omega$ i falą drugiej harmonicznej $2\omega$. Wytworzoną w nieliniowym krysztale wiązkę drugiej harmonicznej obserwuje się po przejściu jej przez filtr, pochłaniający całkowicie wiązkę podstawową (czerwoną), przy czym jej natężenie rejestrujemy za pomocą monochromatora połączonego z fotopowielaczem

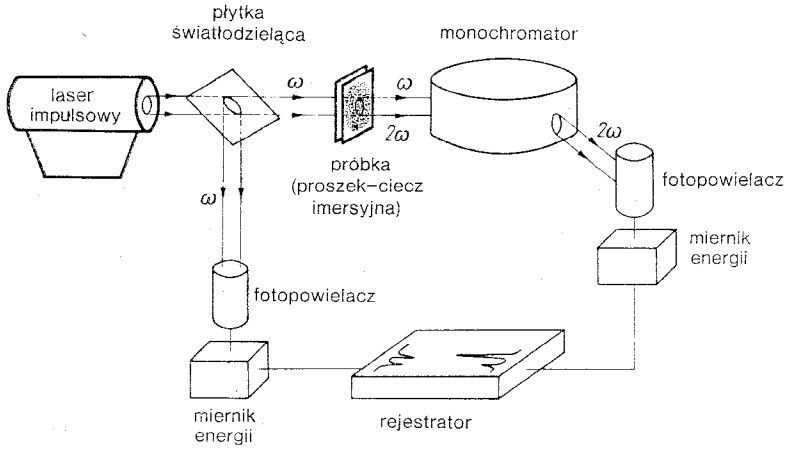
Mamy tu do czynienia z zupełnie nowym zjawiskiem polegającym na tym, że na ośrodek pada fala świetlna (13a) o częstości podstawowej $\omega$ i rozchodząca się w kierunku $\boldsymbol{k}$, po czym dzięki kwadratowej polaryzacji powstaje w ośrodku nowa fala o częstości podwojonej. Zjawisko generowania drugiej harmonicznej światła laserowego zostało odkryte w 1961 roku




Rys. VI.2. Wzrost amplitudy fali drugiej harmonicznej kosztem energii fali podstawowej, rozchodzącej się w nieliniowym ośrodku bez środka symetrii

Przy pełnym dopasowaniu fazowym ($\Delta k = 0$) wydajność konwersji rośnie monotonicznie wraz z odległością $l$ aż do 100%, kiedy to cała energia fali podstawowej przechodzi w energię fali drugiej harmonicznej. Jeśli $\Delta k \neq 0$, to otrzymuje się periodyczną zmienność natężenia drugiej harmonicznej wraz z odległością, przy czym okres tej zmiany określa długość spójności fazowej:

$$l_s = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})}$$




Rys. VI.3. Uproszczony schemat aparatury do wytwarzania i badania drugiej harmonicznej w proszkach (Graja 1969)

Źródłem promieniowania spójnego jest laser rubinowy lub neodymowy (pracujący w warunkach swobodnej generacji) o mocy w impulsie rzędu 1 kW. Zasadniczą nowością i zaletą tej metody jest zastąpienie próbki monokrystalicznej, próbką skalibrowanego proszku badanej substancji. Aby zmniejszyć straty spowodowane rozpraszaniem promieniowania, miesza się proszek z cieczą imersyjną

przez Frankena i jego współpracowników w kwarcu, który jest kryształem bez środka symetrii. W tym pierwszym doświadczeniu z nieliniowej optyki wiązka czerwonego światła lasera rubinowego o długości fali 6943 Å została zogniskowana na powierzchni płytki kwarcu, po czym obserwowano światło wychodzące, które zawierało słabą wiązkę o częstości dwukrotnie większej od częstości światła padającego (ultrafiolet o długości 3471,2 Å). Rysunek VI.1 przedstawia typowy układ do wytwarzania drugiej harmonicznej.

Natężenie drugiej harmonicznej wytworzonej w ośrodku nieliniowym optycznie przezroczystym o grubości $l$ wyraża się następująco (Franken i Ward 1963):

$$I(2\omega, l) \approx (\chi^{2\omega})^2 \left(\frac{\sin \frac{1}{2} l \Delta k}{\frac{1}{2}\Delta k}\right)^2 I^2, \tag{24}$$

gdzie $I$ jest natężeniem światła padającego oraz $|\Delta \boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}_2 - 2\boldsymbol{k}| = \left(\frac{2\omega}{c}\right)(n_{2\omega} - n_\omega)$, gdzie $\boldsymbol{k}_2$ i $n_{2\omega}$ to wektor falowy oraz współczynnik załamania drugiej harmonicznej, zaś $\boldsymbol{k}$ i $n_\omega$ – wielkości te dla fali podstawowej.

Wyrażenie (24) wskazuje na co najmniej 3 sposoby zwiększenia natężenia harmonicznych optycznych, polegające na:

(a) stosowaniu gigantycznych impulsów laserowych, dających duże natężenie $I = E^2(0)/2$ wiązki świetlnej padającej na materiał wytwarzający drugą harmoniczną,

(b) używaniu substancji silnie nieliniowych, wykazujących duże wartości podatności drugiego rzędu $\chi^{2\omega}$,

(c) spełnianiu warunku równości prędkości fazowych fali podstawowej i harmonicznej ($\Delta \boldsymbol{k} = 0$) (Giordmaine 1962, Maker 1962).

Dla małych wartości $x$ mamy rozwinięcie:

$$\sin x = x - \frac{x^3}{6} + \ldots,$$

zatem dla $\Delta \boldsymbol{k} = 0$ (warunek dopasowania, kiedy zgodnie z (24a) $n_{2\omega} = n_\omega$) natężenie drugiej harmonicznej (24) będzie rosło w przybliżeniu z kwadratem grubości $l$ ośrodka. Jeśli nie jest spełniony warunek dopasowania, $\Delta k \neq 0$, to funkcja sinusowa w nawiasie (24) zmienia się periodycznie wraz z odległością, powodując periodyczność natężenia drugiej harmonicznej w funkcji $l$ (patrz rys. VI.2).

Od czasu pierwszego doświadczenia Frankena (1961) obserwowano drugą harmoniczną w licznych kryształach piezoelektrycznych i ferroelektrycznych oraz innych materiałach, zarówno za pomocą laserów impulsowych krystalicznych jak i laserów półprzewodnikowych i gazowych. W ten sposób określono nieliniowe podatności optyczne $\chi_{ijk}$ dla wielu kryształów (Bechman i Kurtz 1969), przy czym bardzo użyteczna jest metoda proszkowa (rys. VI.3) szybkiego oznaczania nieliniowych własności optycznych (Graja 1968, 1970, Kurtz 1968).

Korzystając z tablicy VI.4 możemy polaryzację (23b) rozpisać na składowe dla konkretnych symetrii krystalograficznych. Dla klasy *mm*2 otrzymujemy w ten sposób (dla prostoty nie wypisujemy zależności od wektora falowego):

$$\left.\begin{aligned} P_x^{(2)}(2\omega) &= \chi^{\mathrm{e}}_{xxz}(2\omega) E_x^0 E_z^0, \\ P_y^{(2)}(2\omega) &= \chi^{\mathrm{e}}_{yyz}(2\omega) E_y^0 E_z^0, \\ P_z^{(2)}(2\omega) &= \tfrac{1}{2}\chi^{\mathrm{e}}_{zxx}(2\omega)(E_x^0)^2 + \tfrac{1}{2}\chi^{\mathrm{e}}_{zyy}(2\omega)(E_y^0)^2 + \tfrac{1}{2}\chi^{\mathrm{e}}_{zzz}(2\omega)(E_z^0)^2. \end{aligned}\right\} \tag{23c}$$

Jeśli spełniony jest warunek symetrii Kleinmana, to 5 składowych niezależnych redukuje się od trzech: $\chi^{\mathrm{e}}_{xxz} = \chi^{\mathrm{e}}_{zxx}$, $\chi^{\mathrm{e}}_{yyz} = \chi^{\mathrm{e}}_{zyy}$ i $\chi^{\mathrm{e}}_{zzz}$. Dla klas 4, 4*mm*, 6 i 6*mm* mamy tylko dwie składowe niezależne: $\chi^{\mathrm{e}}_{xxz} = \chi^{\mathrm{e}}_{yyz}$ i $\chi^{\mathrm{e}}_{zzz}$.

W przypadku klasy $\bar{4}2m$ polaryzacja (23b) ma składowe:

$$\left.\begin{aligned} P_x^{(2)}(2\omega) &= \chi_{xyz}^{e}(2\omega) E_y^0 E_z^0, \\ P_y^{(2)}(2\omega) &= \chi_{xyz}^{e}(2\omega) E_z^0 E_x^0, \\ P_z^{(2)}(2\omega) &= \chi_{zxy}^{e}(2\omega) E_x^0 E_y^0. \end{aligned}\right\} \tag{23d}$$

Jeśli spełniona jest symetria Kleinmana $\chi_{xyz}^{e} = \chi_{zxy}^{e}$, to równania (23d) są słuszne również dla klas 222, 23 i $\bar{4}\bar{3}m$.

Równania (23c) i (23d) stosują się dla klas, do których należy większość jednoosiowych kryształów ferroelektrycznych.

Jak już powiedzieliśmy poprzednio, w ciałach ze środkiem symetrii znika polaryzacja drugiego rzędu dana równaniem (23). Jest to jednakże ścisłe tylko w przypadku polaryzacji dipolowej w przybliżeniu dipolowym. W ogólnym przypadku do polaryzacji dipolowej $\boldsymbol{P}^{(2)}$ dochodzi jeszcze przyczynek pochodzący od przybliżenia kwadrupolowego, to znaczy, gdy uwzględnimy jeszcze rozwinięcie według przestrzennych zmian pola elektrycznego. W ten sposób otrzymamy dodatkową polaryzację drugiego rzędu w obecności dyspersji przestrzennej:

$$P_i^{(2)}(\boldsymbol{r}, t) = \kappa_{ijkl}^{e} E_j(\boldsymbol{r}, t) \nabla_l E_k(\boldsymbol{r}, t), \tag{25}$$

gdzie tensor czwartej rangi $\kappa_{ijkl}$ opisuje zmiany tensora $\chi_{ijk}$ wywołane liniową dyspersją przestrzenną. Zmiana ta określona jest gradientem pola elektrycznego w postaci (13)

$$\nabla \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = i\boldsymbol{k}\boldsymbol{E}(\omega, \boldsymbol{k}) e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} + z \cdot s.$$

Oprócz przyczynku kwadrupolowego do polaryzacji dipolowej (25) mamy jeszcze elektryczną polaryzację kwadrupolową drugiego rzędu:

$$Q_{ij}^{(2)}(\boldsymbol{r}, t) = \kappa_{ijkl}^{e} E_k(\boldsymbol{r}, t) E_l(\boldsymbol{r}, t). \tag{26}$$

Natężenie drugiej harmonicznej wytworzone w ciałach ze środkiem symetrii procesem kwadrupolowym (25) lub (26) jest znacznie mniejsze od natężenia promieniowania wywołanego mechanizmem czysto dipolowym (23) występującym w ciałach bez środka symetrii. Mianowicie stosunek elektrycznej polaryzacji kwadrupolowej (26) do dipolowej (23) jest rzędu $ka = 2\pi a/\lambda$, gdzie $a$ określa liniowe rozmiary mikroukładów charakterystycznych dla danego ośrodka (rozmiar atomów, molekuł, stałe sieci krystalicznej). W zakresie fal optycznych stosunek ten jest rzędu $10^{-3}$ i zgadza się z obserwacjami doświadczalnymi (Bjorkholm i Siegman 1967). Terhune i współpracownicy (1962) obserwowali słabe generowanie kwadrupolowe drugiej harmonicznej w krysztale kalcytu, który posiada środek symetrii.

### 3.2. Efekt Pockelsa i prostowanie optyczne

Liniowy efekt elektrooptyczny (22c) obserwuje się tylko w kryształach bez środka symetrii, a więc w piezokryształach i ferroelektrykach. Badając ten efekt w fazie ferroelektrycznej można zaobserwować pojawienie się histerezy i określić wartość pola koercji. W fazie paraelektrycznej, kiedy istnieje środek symetrii i struktura kryształu jest regularna,

nie obserwuje się liniowego efektu Pockelsa oraz podwójnego załamania światła. Poniżej temperatury Curie pojawia się znaczna dwójłomność optyczna oraz liniowy efekt elektrooptyczny.

We wszystkich substancjach o strukturze wykazującej środek symetrii (gazy, ciecze, ciała amorficzne itp.) liniowy efekt Pockelsa nie występuje, lecz dopiero kwadratowy efekt Pockelsa.

Najczęściej zmianę współczynników załamania światła pod wpływem stałego pola elektrycznego $E(0)$ charakteryzujemy zmianą odwrotności tensora przenikalności elektrycznej (22c), którą zapisujemy następująco:

$$\Delta\varepsilon_{ij}^{-1} = r_{ijk} E_k(0), \tag{22e}$$

gdzie trzeciej rangi tensor $r_{ijk}$ określa liniowy efekt elektrooptyczny. Istnieją związki między współczynnikami elektrooptycznymi $r_{ijk}$ a wydajnością rozpraszania Ramana w kryształach. Badania własności elektrooptycznych kryształów ferroelektrycznych nabrały szczególnego znaczenia w wytwarzaniu harmonicznych światła, w procesach parametrycznych, modulacji wiązek itp.

Badania Frankena i współpracowników pokazały, że procesowi powstawania drugiej harmonicznej towarzyszy stała w czasie polaryzacja (23a). Polaryzacja ta powoduje pojawienie się na ściankach kryształu, prostopadłych do drgań wektora świetlnego $\boldsymbol{E}(\omega)$, elektrycznych ładunków powierzchniowych. W ten sposób kryształ o kwadratowej nieliniowości dokonuje przemiany oscylującego pola elektrycznego fali świetlnej $\boldsymbol{E}(\omega)$ w stałe pole elektryczne $\boldsymbol{E}(0)$. Taki proces nazywamy *prostowaniem optycznym*, przez analogię do prostowania przemiennego prądu elektrycznego w elektrotechnice.

Jeśli w ośrodku nie występuje dyspersja przestrzenna, to możemy polaryzację (23a) zapisać w postaci:

$$P_i^{(2)}(0) = \chi_{ijk}^{e}(0, \omega, -\omega) I_{jk}, \tag{23e}$$

z której widać, że za pomocą światła o dużym natężeniu $I$ możemy naelektryzować ciało bez środka symetrii.

Jeśli $\chi_{ijk}^{e}(-\omega, \omega, 0)$ jest tensorem podatności liniowego efektu elektrooptycznego z równania (22a), zaś $\chi_{ijk}^{e}(0, \omega, -\omega)$ jest tensorem podatności procesu prostowania optycznego (23c), to zachodzi związek (Armstrong 1962, Ward 1964)

$$\chi_{ijk}^{e}(0, \omega, -\omega) + \chi_{ikj}^{e}(0, \omega, -\omega) = \tfrac{1}{4}\{\chi_{kji}^{e}(-\omega, \omega, 0) + \chi_{jki}(-\omega, \omega, 0)\}.$$

Relacja ta została potwierdzona przez Warda i Frankena (1964) oraz Warda i New (1967) dla kryształów ferroelektrycznych KDP($KH_2PO_4$) i ADP($NH_4H_2PO_4$).

### 3.3. Procesy magnetooptyczne

W ogólnym przypadku w procesach generowania harmonicznych należy brać pod uwagę również polaryzacje, wynikające z działania na ośrodek pola magnetycznego fali elektromagnetycznej, jak również polaryzacje magnetyczne indukowane polami elektrycznymi (Bloembergen 1965, Pershan 1963, Jha 1965, Kielich 1965, 1966). W drugim przybliżeniu

**Składowe niezerowe i niezależne tensora osiowego $\eta^{em}_{ijk}$ ($\eta^{em}_{ijk} = -\eta^{em}_{jik}$) dla wszystkich klas krystalograficznych i niektórych niekrystalograficznych**

| Układ krystalograficzny | Klasa | Liczba niezerowych składowych | Liczba niezależnych składowych | Składowe tensora |
|---|---|---|---|---|
| Trójskośny | $1(C_1)$ i $\bar{1}(C_i)$ | 18 | 9 | $xyy=-yxy,\ yxx=-xyx,\ xzz=-zxz,$ $yzz=-zyz,\ zxx=-xzx,\ zyy=-yzy,$ $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy,\ yzx=-zyx$ |
| Jednoskośny | $2(C_2)$, $m(C_s)$ i $2/m(C_{2h})$ | 10 | 5 | $zxx=-xzx,\ zyy=-yzy,\ xyz=-yxz,$ $xzy=-zxy,\ yzx=-zyx$ |
| Rombowy | $222(D_2)$, $mm2(C_{2v})$ i $mm(D_{2h})$ | 6 | 3 | $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy,\ yzx=-zyx$ |
| Tetragonalny | $4(C_4)$, $\bar{4}(S_4)$ i $4/m(C_{4h})$ | 10 | 3 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy,\ xyz=-yxz,$ $xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| | $422(D_4)$, $4mm(C_{4v})$, $42m(D_{2d})$ i $4/mmm(D_{4h})$ | 6 | 2 | $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| Trygonalny | $3(C_3)$ i $\bar{3}(C_{3i})$ | 10 | 3 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy,\ xyz=-yxz,$ $xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| | $3m(C_{3v})$, $32(D_3)$ i $3m(D_{3d})$ | 6 | 2 | $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| Heksagonalny | $6(C_6)$, $\bar{6}(C_{3h})$ i $6/m(C_{6h})$ | 10 | 3 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy,\ xyz=-yxz,$ $xzy=-zxy=-yzx=+zyx$ |
| | $622(D_6)$, $6mm(C_{6v})$, $6m2(D_{3h})$ i $6/mmm(D_{6h})$ | 6 | 2 | $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |
| Regularny | $23(T)$, $m3(T_h)$, $432(O)$, $m3m(O_h)$ i $43m(T_d)$ | 6 | 1 | $xyz=-yxz=yzx=-zyx=zxy=-xzy$ |
| Ośrodek izotropowy | $I$, $I_h$, $K$ i $K_h$ | 6 | 1 | $xyz=-yxz=yzx=-zyx=zxy=-xzy$ |
| Ciała o symetrii osiowej | $\infty(C_\infty)$ i $\infty/m(C_{\infty h})$ | 10 | 3 | $zxx=-xzx=zyy=-yzy,\ xyz=-yxz,$ $xzy=-zxy=zyx=-yzx,$ |
| | $\infty m(C_{\infty v})$ i $\infty/mm(D_{\infty h})$ | 6 | 2 | $xyz=-yxz,\ xzy=-zxy=zyx=-yzx$ |

polaryzacja elektryczna wywołana jednoczesnym działaniem pola elektrycznego i magnetycznego jest:

$$P_i^{(2)}(\boldsymbol{r}, t) = \eta^{em}_{ijk} E_j(\boldsymbol{r}, t) H_k(\boldsymbol{r}, t), \tag{27}$$

gdzie $\eta^{em}_{ijk}$ jest pseudotensorem podatności elektryczno-magnetycznej, który posiada różne

od zera składowe również dla ciał izotropowych, podobnie do tensora giracji (14a) (tablica VI.5).

Silna fala świetlna może namagnetyzować ośrodek izotropowy zgodnie z równaniem na polaryzację magnetyczną:

$$M_i^{(2)}(\boldsymbol{r}, t)=\eta_{ijk}^{\mathrm{me}} E_j(\boldsymbol{r}, t) E_k(\boldsymbol{r}, t), \tag{28}$$

gdzie $\eta_{ijk}^{\mathrm{me}}$ jest pseudotensorem podatności magnetyczno-elektrycznej.

Jeśli w równaniu (27) potraktujemy pole magnetyczne jako stałe w czasie i przestrzeni, $\boldsymbol{H}(0)$, wtedy otrzymujemy na polaryzację drugiego rzędu

$$P_i^{(2)}(\boldsymbol{r}, t)=\eta_{ijk}^{\mathrm{em}} E_j(\boldsymbol{r}, t) H_k(0), \tag{27a}$$

która prowadzi do zmiany tensora przenikalności elektrycznej

$$\Delta\varepsilon_{ij}=4\pi\eta_{ijk}^{\mathrm{em}} H_k(0), \tag{27b}$$

wywołanej liniowym działaniem stałego pola magnetycznego na ośrodek.

Dla ciała izotropowego wobec (16a) otrzymujemy z (27b):

$$\varepsilon_{ij}-\varepsilon^0\delta_{ij}=4\pi\eta_{ijk}^{\mathrm{em}} H_k(0). \tag{27c}$$

Gdy przyjmiemy, że pole magnetyczne działa równolegle do osi $z$, wtedy różne od zera są składowe (27c):

$$\begin{aligned} &\varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}=\varepsilon_{zz}=\varepsilon, \\ &\varepsilon_{xy}=-\varepsilon_{yx}=4\pi\eta^{\mathrm{em}} H_z(0). \end{aligned} \tag{27d}$$

Przyjmując, że światło rozchodzi się wzdłuż linii działania pola magnetycznego oraz korzystając ze związku (18g) otrzymujemy na dwójłomność kołową:

$$n_+-n_-=-i\frac{\varepsilon_{xy}}{n}=-\frac{4\pi}{n} i\eta^{\mathrm{em}} H_z. \tag{27e}$$

Jest to wyrażenie, opisujące skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła wywołane działaniem stałego pola magnetycznego na izotropowy ośrodek, czyli znane zjawisko Faradaya.

Wprowadzając definicję stałej Verdeta dla danej długości fali świetlnej

$$V_\lambda=\frac{\pi}{\lambda}\frac{n_+-n_-}{H}, \tag{29}$$

otrzymujemy wobec (27c):

$$V_\lambda=-\frac{4\pi^2 i}{\lambda n}\eta^{\mathrm{em}}. \tag{29a}$$

Jeśli do polaryzacji magnetycznej (28) podstawimy po prawej stronie pole elektryczne w postaci (13), to otrzymamy:

$$M_i^{(2)}(\boldsymbol{r}, t)=M_i^{(2)}(0)+M_i^{(2)}(2\omega, 2\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{i2(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}+\text{z.s.}, \tag{28a}$$

gdzie pierwsza część

$$M_i^{(2)}(0)=\eta_{ijk}^{\mathrm{me}} E_j(\omega, k) E_k^*(\omega, \boldsymbol{k}) \tag{28b}$$

opisuje stała polaryzacji magnetycznej drugiego rzędu wywołanej w ośrodku silnym światłem.

Dla ośrodka izotropowego możemy (28b) napisać w postaci:

$$M_i^{(2)}(0)=\eta^{\mathrm{me}}\varepsilon_{ijk}E_j(\omega,k)E_k^*(\omega,k). \tag{28c}$$

Niech silne światło laserowe rozchodzi się wzdłuż osi $z$, wtedy otrzymamy stąd na składową magnetyzacji w kierunku propagacji wiązki:

$$M_z^{(2)}(0)=\eta^{\mathrm{me}}\{E_x(\omega,k)E_y^*(\omega,k)-E_y(\omega,k)E_x^*(\omega,k)\} \tag{28d}$$

albo, korzystając z transformacji (19) dla polaryzacji kołowej:

$$M_z^{(2)}(0)=2i\eta^{\mathrm{me}}(I_+-I_-), \tag{28e}$$

gdzie

$$I_\pm=E_\pm E_\pm^*/2 \tag{28f}$$

oznaczają natężenia światła prawo- i lewoskrętnie spolaryzowanego.

Jeśli do równania (28e) wprowadzimy stałą Verdeta w postaci (29a), to otrzymamy:

$$M_z^{(2)}(0)=-\frac{n\lambda}{2\pi^2}V_\lambda(I_+-I_-), \tag{29b}$$

gdzie założyliśmy, że $\eta^{\mathrm{em}}=\eta^{\mathrm{me}}$, co spełnione jest w przypadku braku absorpcji elektronowej.

Wyrażenie (28e) opisuje odwrócone zjawisko Faradaya, odkryte przez Pershana i współpracowników (1966).

Różnica między normalnym efektem Faradaya (danym wzorem (27e) lub (29)) a odwróconym efektem Faradaya (danym wzorem (28e) lub (29b)) jest następująca: w zjawisku Faradaya czynnikiem analizującym (mierzącym) efekt jest światło, a stałe pole magnetyczne indukuje zmiany w ośrodku, natomiast w odwróconym zjawisku Faradaya mierzymy magnetyzację, która indukowana jest w ośrodku przezroczystym przez silne światło laserowe.

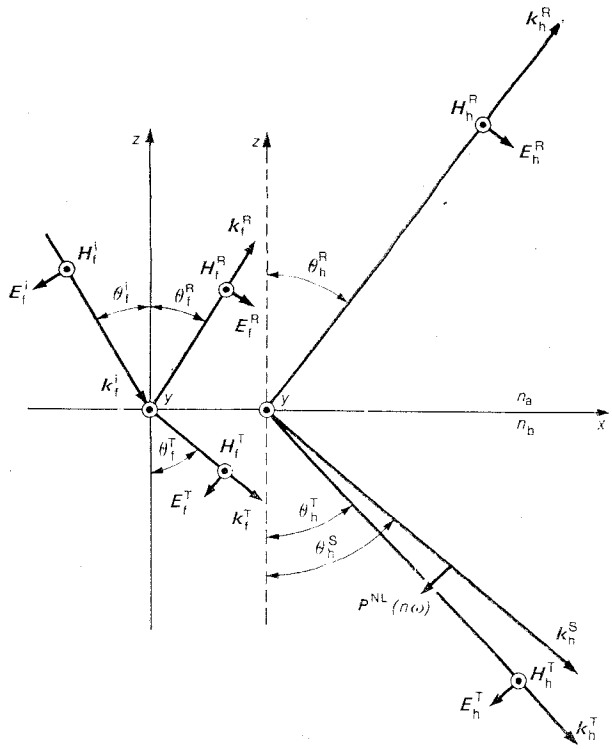
Drugi człon w równaniu (28a) opisuje wywołane polaryzacją magnetyczną generowanie drugiej harmonicznej, które jest dość słabe, gdyż amplituda magnetyzacji jest nieznaczna:

$$M_i^{(2)}(2\omega,2k)=\eta_{ijk}^{\mathrm{me}}(2\omega,2k)E_j(\omega,k)E_k(\omega,k). \tag{28g}$$

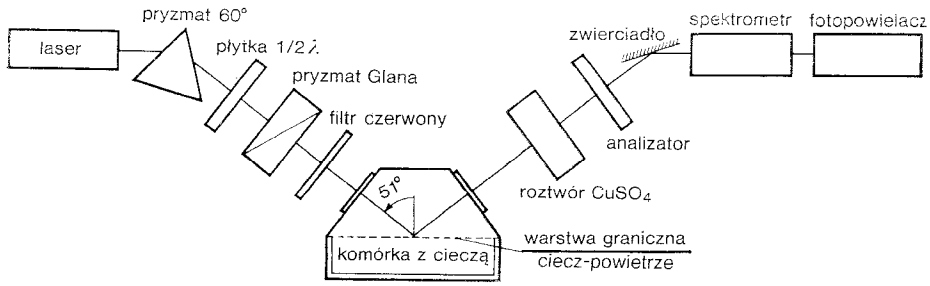
### 3.4. Druga harmoniczna w świetle odbitym

Według fenomenologicznej teorii Bloembergena i Pershana (1962) generowania harmonicznych światła możemy obserwować drugą harmoniczną nie tylko w świetle przechodzącym, ale również w świetle odbitym od powierzchni granicznych. Ducuing i Bloembergen (1963) wykonali pierwsze obserwacje drugiej harmonicznej w świetle odbitym od powierzchni kryształów (Te, InSb) i półprzewodników (np. GaAs). Jak widać z rysunku VI.4, kierunek odbitej wiązki drugiej harmonicznej jest różny od kierunku odbitej wiązki fali podstawowej. Obserwowano również drugą harmoniczną w fali odbitej od powierzchni metali (Brown 1965), a także od powierzchni granicznych ciecze–powietrze (Wang 1969) (patrz rys. VI.5).

Generowanie drugiej harmonicznej odbitej od powierzchni ciał ze środkiem symetrii związane jest z elektrycznymi polaryzacjami kwadrupolowymi (25) i (26), mieszaną pola-




Rys. VI.4. Wytwarzanie drugiej harmonicznej przy odbiciu światła od granicy $xy$ dwóch różnych ośrodków: ośrodka (np. liniowego) o współczynniku załamania światła $n_a$ (promień załamany rozchodzi się wzdłuż osi $z$) i ośrodka odbijającego (nieliniowego) o współczynniku załamania $n_b$ (promień załamany rozchodzi się przeciwnie do osi $z$)
Oś $y$ oraz wektory oznaczone przez ⊙ skierowane są w głąb płaszczyzny rysunku (prawoskrętny układ $xyz$). Wektor elektryczny fali podstawowej $\boldsymbol{E}_f$ leży w płaszczyźnie padania i jest prostopadły do wektora magnetycznego $\boldsymbol{H}_f^i$ i wektora propagacji $\boldsymbol{k}_f^i$. Analogicznie zorientowane są wektory $\boldsymbol{E}_f^R$, $\boldsymbol{H}_f^R$, $\boldsymbol{k}_f^R$ i $\boldsymbol{E}_f^T$, $\boldsymbol{H}_f^T$, $\boldsymbol{k}_f^T$ fali odbitej oraz fali załamanej przenikającej do drugiego ośrodka nieliniowego. Kąty podstawowej fali padającej, odbitej i załamanej oznaczone są odpowiednio przez $\theta_f^i$, $\theta_f^R$, $\theta_f^T$. Po prawej stronie rysunku pokazany jest proces nieliniowego generowania składowych harmonicznych w fali odbitej ($\boldsymbol{E}_h^R$, $\boldsymbol{H}_h^R$, $\boldsymbol{k}_h^R$, $\theta_h^R$) oraz w fali przechodzącej ($\boldsymbol{E}_h^T$, $\boldsymbol{H}_h^T$, $\boldsymbol{k}_h^T$, $\theta_h^T$). W ośrodku nieliniowym o współczynniku załamania światła $n_b$ rozchodzi się również fala nieliniowej polaryzacji $\boldsymbol{P}^{NL}(n\omega)$ generowana przez przechodzące światło laserowe $\boldsymbol{E}_f^T$




Rys. VI.5. Układ do wytwarzania drugiej harmonicznej na powierzchni granicznej ciecz–powietrze (Wang 1969)
Stan polaryzacji niezogniskowanej wiązki z lasera rubinowego (o dobroci modulowanej za pomocą obracającego się pryzmatu) określony jest przez orientację płytki półfalowej i pryzmatu Glana. Druga harmoniczna odbita od powierzchni granicznej ciecz–powietrze analizowana jest za pomocą pryzmatu polaryzacyjnego, a następnie przechodzi przez komórkę z roztworem $CuSO_4$ oraz spektrometr do fotopowielacza

ryzacją (27) i magnetyczną polaryzacją dipolową (28). Tego typu nieliniowości pochodzą w metalach głównie od elektronów przewodnictwa, w półprzewodnikach od elektronów walencyjnych, zaś w innych ciałach od elektronów związanych. Badania optycznych harmonicznych w świetle przechodzącym przez ośrodek dają informacje o jego strukturze i przemianach fazowych, natomiast badania harmonicznych w świetle odbitym dostarczają danych optycznych o własnościach powierzchni ciał, o podwójnej warstwie elektrycznej oraz zjawiskach powierzchniowych na granicy dwóch środowisk (np. gaz–ciało stałe, ciecz – ciało stałe, gaz – ciecz, elektrolit – półprzewodnik).

### 3.5. Mieszanie częstości drgań wiązek laserowych

Przyjmijmy teraz, że na ośrodek bez środka symetrii padają dwie fale elektromagnetyczne o częstościach kołowych $\omega_1$ i $\omega_2$, które rozchodzą się w kierunkach $\boldsymbol{k}_1$ i $\boldsymbol{k}_2$:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)=\boldsymbol{E}(\omega_1, \boldsymbol{k}_1)\,\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{r}-\omega_1 t)}+\boldsymbol{E}(\omega_2, \boldsymbol{k}_2)\,\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{r}-\omega_2 t)}+z.s. \tag{30}$$

Pole to możemy również zapisać następująco:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)=\boldsymbol{E}_1^0\cos(\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{r}-\omega_1 t)+\boldsymbol{E}_2^0\cos(\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{r}-\omega_2 t), \tag{30a}$$

wobec czego możemy polaryzację drugiego rzędu (22) rozpisać na poszczególne składniki:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{P}^{(2)}(\boldsymbol{r}, t)=&\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_1-\omega_1)+\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_1+\omega_1)\cos(2\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{r}-2\omega_1 t)+\\&+\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_2-\omega_2)+\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_2+\omega_2)\cos(2\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{r}-2\omega_2 t)+\\&+2\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_1+\omega_2)\cos\{(\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2)\cdot\boldsymbol{r}-(\omega_1+\omega_2)t\}+\\&+2\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_1-\omega_2)\cos\{(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)\cdot\boldsymbol{r}-(\omega_1-\omega_2)t\}.\end{aligned} \tag{31}$$

Widzimy, że teraz oprócz dyskutowanych poprzednio (23) polaryzacji stałych: $\boldsymbol{P}^{(2)}(0)=\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_1-\omega_1)$ i $\boldsymbol{P}^{(2)}(0)=\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_2-\omega_2)$ oraz z podwojoną częstością: $\boldsymbol{P}^{(2)}(2\omega_1)=\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_1+\omega_1)$ i $\boldsymbol{P}^{(2)}(2\omega_2)=\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_2+\omega_2)$ pojawiły się polaryzacje mieszane: $\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_1+\omega_2)$ i $\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_1-\omega_2)$ wynikające z dodawania i odejmowania się dwóch różnych częstości $\omega_1$ i $\omega_2$ fal podstawowych:

$$\boldsymbol{P}_i^{(2)}(\omega_1\pm\omega_2)=\chi_{ijk}^{\mathrm{e}}(\omega_1\pm\omega_2)\,E_{1j}^0\,E_{2k}^0. \tag{31a}$$

Jeśli pole elektromagnetyczne dane jest w postaci (30), to w polaryzacji drugiego rzędu pojawi się składnik:

$$\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_3, \boldsymbol{k}_3)\,\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}-\omega_3 t)}, \tag{32}$$

w którym

$$\boldsymbol{P}_i^{(2)}(\omega_3)=K(\omega_3)\,\chi_{ijk}^{\mathrm{e}}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2)\,E_j(\omega_1, \boldsymbol{k}_1)\,E_k(\omega_2, \boldsymbol{k}_2), \tag{32a}$$

przy czym

$$\omega_3=\omega_1+\omega_2, \tag{33a}$$

$$k_3=k_1+k_2. \tag{33b}$$

W interpretacji kwantowej warunek (33a) stanowi zasadę *zachowania energii fotonów* (jeśli pomnożymy obustronnie przez stałą Plancka $h$, $E=\omega\hbar=h\nu$), zaś warunek (33b) stanowi *zasadę zachowania pędów fotonów* ($p=\hbar k=h/\lambda=\hbar\omega/c=h\nu/c$).

Stała $K(\omega_3)$ w równaniu (32a) przyjmuje wartość 1, jeśli $\omega_1=\omega_2$, czyli $K(2\omega)=1$ oraz wartość 2, jeśli $\omega_1\neq\omega_2$, czyli $K(\omega_1+\omega_2)=2$. W ten sposób możemy z polaryzacji (32a) otrzymać wszystkie składniki polaryzacji (31), jeśli przyjmiemy odpowiednie **relacje** między $\omega_3$, $\omega_1$ i $\omega_2$. Na podstawie (32) możemy powiedzieć, że jeśli na ośrodek **nieliniowy** bez środka symetrii padają dwie fale o częstościach $\omega_1$ i $\omega_2$ i o wektorach **falowych** $\boldsymbol{k}_1$ i $\boldsymbol{k}_2$, to w ośrodku powstaje trzecia fala o częstości $\omega_3$ i wektorze falowym $\boldsymbol{k}_3$. Warunki (33a) i (33b) nazywamy odpowiednio synchronizacją czasową i przestrzenną albo *warunkami dopasowania*, przy czym na ogół zamiast (33b) piszemy:

$$\boldsymbol{k}_3=\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2+\Delta\boldsymbol{k}, \tag{33c}$$

gdzie $\Delta\boldsymbol{k}$ uwzględnia nieznaczne odstępstwo od idealnego warunku (33b), bowiem $|\Delta\boldsymbol{k}|\ll$ $\ll|\boldsymbol{k}_3|$.

Dla tensora nieliniowej podatności drugiego rzędu $\chi_{ijk}$ spełnione są następujące związki przestawień przestrzenno-czasowych (Bloembergen 1965):

$$\chi_{ijk}(-\omega_3,\omega_1,\omega_2)=\chi_{jik}(\omega_1,-\omega_3,\omega_2)=\chi_{kij}(\omega_2,-\omega_3,\omega_1), \tag{34}$$

pozwalające na dowolne przestawienie częstości $\omega_3$, $\omega_1$, $\omega_2$ równocześnie z odpowiadającymi im wskaźnikami $i, j, k$ numerującymi współrzędne przestrzenne $x, y, z$. Giordmaine (1965) oraz Butcher (1965) przeprowadzili pełną dyskusję nieznikających składowych tensora $\chi_{ijk}$ dla wszystkich 32 klas krystalograficznych.

W ciałach przezroczystych optycznie aktywnych możemy tensor $\chi_{ijk}$ rozdzielić na część symetryczną względem wskaźników $j$ oraz $k$:

$$\chi^{\mathrm{S}}_{ijk}=(\chi_{ijk}+\chi_{ikj})/2 \tag{34a}$$

oraz antysymetryczną

$$\chi^{\mathrm{A}}_{ijk}=(\chi_{ijk}-\chi_{ikj})/2. \tag{34b}$$

W ciałach bez środka symetrii efekty wywołane częścią antysymetryczną $\chi^{\mathrm{A}}_{ijk}$ są nieznaczne w porównaniu z efektami wywołanymi częścią symetryczną $\chi^{\mathrm{S}}_{ijk}$. Jednakże w ciałach izotropowych bez centrum środka, takich jak ciecze optycznie aktywne, część symetryczna tensora znika, $\chi^{\mathrm{S}}_{ijk}=0$, i jedynym czynnikiem powodującym mieszanie dwóch fal o częstościach $\omega_1\neq\omega_2$ jest różna od zera część antysymetryczna, którą możemy zapisać:

$$\chi^{\mathrm{A}}_{ijk}(-\omega_3,\omega_1,\omega_2)=\chi^{\omega_3}\varepsilon_{ijk}, \tag{34c}$$

gdzie

$$\chi^{\omega_3}=\tfrac{1}{6}(\chi^{\omega_3}_{xyz}-\chi^{\omega_3}_{xzy}+\chi^{\omega_3}_{zxy}-\chi^{\omega_3}_{zyx}+\chi^{\omega_3}_{yzx}-\chi^{\omega_3}_{yxz}). \tag{34d}$$

Wobec (34c) polaryzacja (32a) może być zapisana w postaci:

$$P^{(2)}_i(\omega_3,\boldsymbol{k}_3)=\chi^{\omega_3}\varepsilon_{ijk}E_j(\omega_1,\boldsymbol{k}_1)E_k(\omega_2,\boldsymbol{k}_2) \tag{35}$$

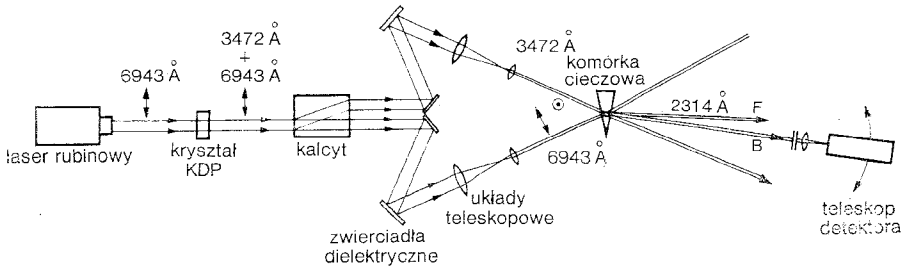
albo w postaci wektorowej:

$$\boldsymbol{P}^{(2)}(\omega_3,\boldsymbol{k}_3)=\chi^{\omega_3}\boldsymbol{E}(\omega_1,\boldsymbol{k}_1)\times\boldsymbol{E}(\omega_2,\boldsymbol{k}_2). \tag{35a}$$

Giordmaine (1965) zwrócił uwagę na możliwość mieszania fal w ciałach izotropowych optycznie aktywnych, w których nie występuje podwojenie częstości drgań. Generowanie

o częstości sumacyjnej $\omega_1+\omega_2$ zaobserwowano w cieczach optycznie aktywnych i ich roztworach (Rentzepis 1966) (patrz rys. VI.6).

Mieszanie dwóch wiązek światła monochromatycznego w krysztale TGS, pochodzących z dwóch różnych laserów rubinowych działających w różnych temperaturach, zostało po raz pierwszy wykonane przez Bassa i współpracowników (1962). Doświadczenie to powtarzano w innych warunkach i różnych środowiskach. Mieszano np. dwie wiązki spójne, jedną pochodzącą z lasera rubinowego ($\lambda_1=6943$ Å), a drugą z lasera krystalicznego $CaWO_4:Nd^{+3}$ (wolframian wapnia aktywowany neodymem, $\lambda_2=10582$ Å). Doświadczenie to wykonali Miller i Savage (1962) w kryształach KDP, ADP i $BaTiO_3$, otrzymując




Rys. VI.6. Układ do obserwacji mieszania częstości dwóch fal świetlnych w cieczach optycznie czynnych (Rentzepis (1966) Padająca z lasera rubinowego wiązka światła o długości 6943 Å oraz wytworzona w krysztale KDP druga harmoniczna o długości 3472 Å, oddziałują wzajemnie w komórce z roztworem arabinozy ($C_5H_{10}O_5$), dając wiązkę o częstości sumarycznej. Ponieważ komórka z roztworem jest w kształcie pryzmatu, przeto mamy dwie składowe (F oraz B) wiązki świetlnej o długości 2314 Å.

wiązkę sumacyjną o długości fali $\lambda_{12}=\lambda_1\lambda_2/(\lambda_1+\lambda_2)=4189$ Å. Mieszano wiązki z dwóch laserów gazowych pracujących w sposób ciągły na długościach 6300 Å i 11 500 Å odpowiednio. Mieszano również w krysztale KDP wiązkę światła z lasera rubinowego z drugą wiązką niespójną pochodzącą z lampy rtęciowej. Wytwarzano wiązki o częstości sumacyjnej za pomocą dwóch wiązek laserowych o różnych częstościach, np. widzialnej i podczerwonej. Badano również mieszanie fal podczerwonych i mikrofal w różnorodnych materiałach.

## 4. NIELINIOWE ZJAWISKA OPTYCZNE TRZECIEGO RZĘDU

W ciałach izotropowych optycznie nieaktywnych (w nieobecności dyspersji przestrzennej i magnetycznej aktywności optycznej) nieliniowe oddziaływanie fal elektromagnetycznych przejawia się dopiero przy uwzględnieniu polaryzacji trzeciego rzędu, którą możemy formalnie zapisać:

$$P_i^{(3)}(\boldsymbol{r},t)=\chi^{e}_{ijkl}E_j(\boldsymbol{r},t)E_k(\boldsymbol{r},t)E_l(\boldsymbol{r},t), \tag{36}$$

gdzie $\chi^{e}_{ijkl}$ jest tensorem (czwartej rangi) nieliniowej podatności trzeciego rzędu, posiadającym składowe różne od zera również w ciałach izotropowych ze środkiem symetrii, mamy bowiem (Kielich 1968):

$$\chi_{ijkl}=\chi_{xxyy}\delta_{ij}\delta_{kl}+\chi_{xyxy}\delta_{ik}\delta_{jl}+\chi_{xyyx}\delta_{il}\delta_{kj}, \tag{37}$$

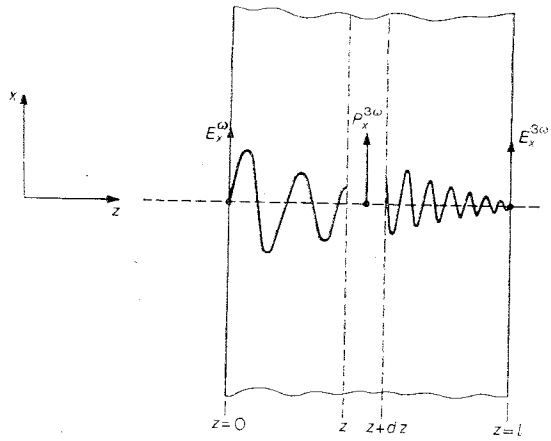
przy czym zachodzi dodatkowa relacja:

$$\chi_{xxxx}=\chi_{yyyy}=\chi_{zzzz}=\chi_{xxyy}+\chi_{xyxy}+\chi_{xyyx}. \tag{37a}$$

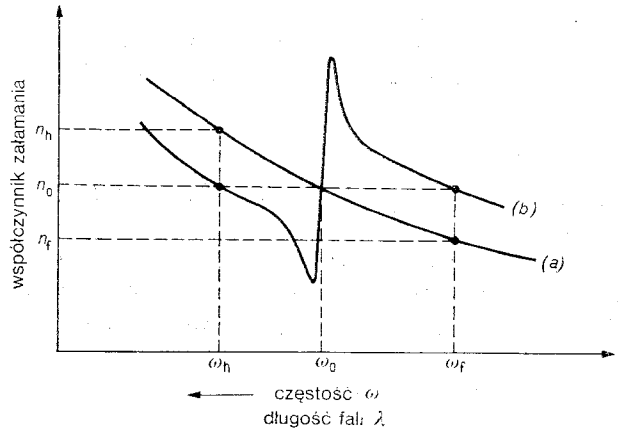
## 4.1. Generowanie trzeciej harmonicznej światła

Jeśli na ośrodek pada jedna fala elektromagnetyczna z polem w postaci (13a), to polaryzacja (36) jest równa:

$$P_i^{(3)}(\boldsymbol{r}, t) = \chi_{ijkl} E_j^0 E_k^0 E_l^0 \cos^3(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t). \tag{36a}$$




Rys. VI.7. Powstawanie trzeciej harmonicznej światła w nieliniowym izotropowym ośrodku z absorpcją zarówno dla fali podstawowej, jak i trzeciej harmonicznej (Bey 1967)
Fala podstawowa $E_x^{\omega}$ spolaryzowana jest wzdłuż osi $x$ i rozchodzi się wzdłuż osi $z$ przez warstwę izotropowego nieliniowego ośrodka o grubości $l$. W wyniku liniowej absorpcji fala $E_x^{\omega}$ ulega osłabieniu zanim dotrze na odległość $z$ w głąb ośrodka, gdzie wytwarza ona falę polaryzacji rzędu trzeciego $P_x^{3\omega}$. Indukowana w ten sposób nieliniowa polaryzacja wytwarza z kolei sygnał trzeciej harmonicznej $E_x^{3\omega}$, który ulega osłabieniu zanim pobudzi ośrodek




Rys. VI.8. Warunek dopasowania fazowego za pomocą anomalnej dyspersji.
Krzywa (*a*) przedstawia ośrodek o normalnej dyspersji i współczynniku załamania $n_h > n_f$ dla częstości harmonicznej $\omega_h$ i podstawowej $\omega_f$, a więc bez dopasowania współczynników załamania $\Delta n = n_h - n_f$. Krzywa (*b*) przedstawia zmiany współczynnika załamania wywołane anomalną dyspersją przy pewnej rezonansowej częstości $\omega_0 (\omega_f < \omega_0 < \omega_h)$. W sprzyjających warunkach, odpowiadających wystarczająco dużej sile oscylatora i koncentracji rezonansowych pochłaniaczy, zmienione współczynniki załamania dla częstości $\omega_f$ oraz $\omega_h$ dają się sprowadzić do wspólnej wartości $n_0$, przy której następuje dopasowanie fazowe przy generowaniu harmonicznych. Bey oraz inni (1967, 1968) podali pierwszy doświadczalny dowód na to, że w ośrodku bez naturalnego dopasowania można uzyskać dopasowanie fazowe w nieliniowym procesie optycznym przez wprowadzenie anomalnej dyspersji w obszarze częstości $\omega_0$, przy której mamy $n_0 = n_f = n_h$

Ponieważ

$$\cos^3 x = \tfrac{1}{8}(3\cos x + \cos 3x),$$

możemy (36a) zapisać w postaci dwóch składników:

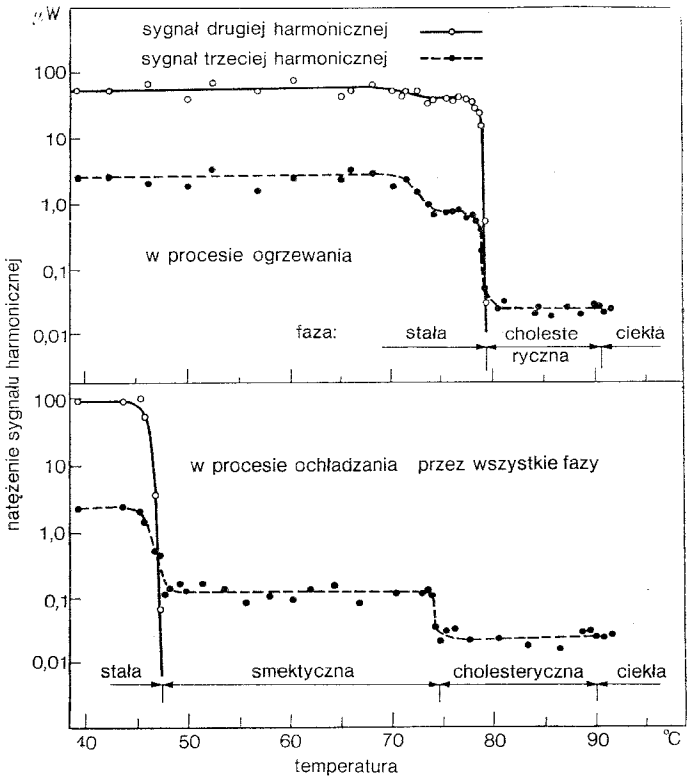
$$P_i^{(3)}(\boldsymbol{r}, t) = P_i^{(3)}(\omega)\cos(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t) + P_i^{(3)}(3\omega)\cos(3\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - 3\omega t), \tag{36b}$$

gdzie

$$P_i^{(3)}(\omega) = \tfrac{3}{8}\chi^{e}_{ijkl}(\omega)E_j^0 E_k^0 E_l^0, \tag{36c}$$

$$P_i^{(3)}(3\omega) = \tfrac{1}{8}\chi^{e}_{ijkl}(3\omega)E_j^0 E_k^0 E_l^0. \tag{36d}$$

Mamy następującą sytuację: na ośrodek pada fala świetlna o częstości podstawowej $\omega$ i dzięki polaryzacji trzeciego rzędu w ośrodku rozchodzą się dwie fale, jedna z częstością podstawową $\omega$ oraz nowa fala z potrojoną częstością $3\omega$ (patrz rys. VI.7).




Rys. VI.9. Pomiary natężenia promieniowania drugiej i trzeciej harmonicznej w ciekłym krysztale nonanoatu cholestorylu wykonane przez Goldberga i Schnura (1969)
Przejścia fazowe przy ogrzewaniu i ochładzaniu (zaznaczone na wykresach) zostały określone przez obserwację próbki w świetle zarówno przepuszczonym, jak i odbitym. Dla fazy stałej obserwowano znaczne natężenie drugiej harmonicznej (tego samego rzędu co w proszku kryształu kwarcu), które pod wpływem ogrzewania spada gwałtownie o 4 rzędy wielkości w pobliżu 79°C przy przejściu od fazy stałej do fazy cholesterycznej. W odwrotnym procesie powolnego ochładzania od izotropowej fazy ciekłej, poprzez cholesteryczne i smektyczne mezofazy, sygnał drugiej harmonicznej obserwuje się wyraźnie dopiero w punkcie rekrystalizacji do fazy stałej. Trzecią harmoniczną obserwowano we wszystkich fazach, zarówno w procesie ogrzewania, jak i oziębiania, przy czym jej natężenie w fazie stałej jest 100 razy większe od natężenia w fazie ciekłej. Podobne wyniki uzyskano dla innych ciekłych kryształów (Shelton i Shen 1972), nie obserwując drugiej harmonicznej w fazach mezomorficznych, które należy uważać jako środkowosymetryczne

W nieobecności dyspersji i absorpcji elektronowej możemy przyjąć dla ciała izotropowego całkowitą symetryczność tensora $\chi_{ijkl}$, czyli przyjąć w równaniu (37) $\chi_{xxyy}=\chi_{xyxy}=\chi_{xyyx}$, wobec czego polaryzacja (36d) zapisze się:

$$P_i^{(3)}(3\omega)=\tfrac{1}{8}\chi_{xxyy}(3\omega)E_i^0E_j^0E_j^0, \tag{38}$$

albo w postaci wektorowej:

$$\boldsymbol{P}^{(3)}(3\omega)=\tfrac{1}{8}\chi_{xxyy}^{3\omega}\boldsymbol{E}^0(\boldsymbol{E}^0\cdot\boldsymbol{E}^0). \tag{38a}$$

Natężenie generowania trzeciej harmonicznej, odpowiadające polaryzacji (38),

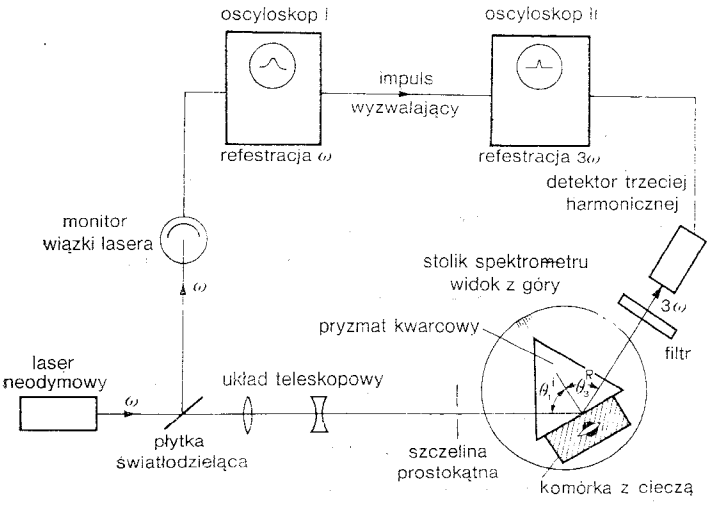
$$I(3\omega, l)\approx(\chi_{xxyy}^{3\omega})^2\left\{\frac{\sin\frac{1}{2}l\Delta k}{\frac{1}{2}\Delta k}\right\}^2 I^3, \tag{39}$$

przy czym warunek dopasowania fazowego ma postać:

$$\Delta k=k_3-3k=\left(\frac{3\omega}{c}\right)(n_{3\omega}-n_\omega). \tag{39a}$$

Oczywiście najbardziej sprzyjające warunki generowania trzeciej harmonicznej otrzymujemy, gdy spełniony jest warunek dopasowania (rys. VI.8).

Pierwsze próby wytworzenia ultrafioletowej trzeciej harmonicznej o długości 2313 Å, przy użyciu lasera rubinowego, wykonali Terhune i współpracownicy (1962), najpierw w kalcycie, a następnie w kryształach kubicznych typu fluorku litu, a także w cieczach (1963). Udało się również zaobserwować trzecią harmoniczną w gazach doskonałych (New and Ward 1969) oraz cieczach organicznych (Topp 1971, Herman 1973, 1974, Levenson 1974).




Rys. VI.10. Układ do badania trzeciej harmonicznej światła odbitego od powierzchni cieczy (Bey 1969)
Światło z lasera neodymowego ($\lambda=1{,}06\mu$) doznaje wewnętrznego odbicia na powierzchni granicznej kwarc – ciecz. Odbite promieniowanie trzeciej harmonicznej generowane na granicy, selektywnie przepuszczone przez filtr optyczny i fotopowielacz, obserwuje się na oscyloskopie II. Kąt padania wiązki laserowej $\theta_1^i$ i kąt odbitej trzeciej harmonicznej $\theta_3^R$ oznaczono zgodnie z rysunkiem VI.4

Goldberg i Schnur (1969, 1970) przeprowadzili badania indukowanego światłem laserowym promieniowania trzeciej harmonicznej w ciekłych kryształach (rys. VI.9). Badania te ujawniły pewien wpływ na generowanie trzeciej harmonicznej korelacji molekularnych, odgrywających ważną rolę w nieliniowym rozproszeniu światła i innych nieliniowych zjawiskach w ośrodkach ciekłych (Kielich 1966, 1968).

Ciekawe są prace Rabina (1969) oraz Wanga (1970) o generowaniu trzeciej harmonicznej odbitej od powierzchni ciał ciekłych i stałych metali i półprzewodników (rys. VI.10).

### 4.2. Mieszanie częstości trzech fal laserowych

Jeśli na ośrodek padają równocześnie 3 fale o częstościach drgań $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ i wektorach falowych $\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3$, to w polaryzacji trzeciego rzędu pojawi się człon interferencyjny:

$$P_i^{(3)}(\omega_4, \boldsymbol{k}_4)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_4\cdot\boldsymbol{r}-\omega_4 t)},$$

w którym mamy

$$P_i^{(3)}(\omega_4, \boldsymbol{k}_4)=\chi_{ijkl}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3)E_j(\omega_1, \boldsymbol{k}_1)E_k(\omega_2, \boldsymbol{k}_2)E_l(\omega_3, \boldsymbol{k}_3), \tag{40}$$

przy czym spełnione są następujące warunki synchronizacji czasowej i przestrzennej:

$$\omega_4=\omega_1+\omega_2+\omega_3, \tag{40a}$$

$$\boldsymbol{k}_4=\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{k}_3+\Delta\boldsymbol{k}. \tag{40b}$$

Tensor nieliniowej podatności trzeciego rzędu spełnia relacje czasowo-przestrzenne (Bloembergen 1965),

$$\chi_{ijkl}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3)=\chi_{jikl}(\omega_1, -\omega_4, \omega_2, \omega_3)=$$
$$=\chi_{kijl}(\omega_2, -\omega_4, \omega_2, \omega_3)=\chi_{lijk}(\omega_3, -\omega_4, \omega_1, \omega_2). \tag{40c}$$

W równaniu (40) mamy w ogólności:

$$\chi_{ijkl}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3)=K(\omega_4)\chi^*_{ijkl}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3), \tag{40d}$$

gdzie $K(\omega_4)$ jest parametrem liczbowym o wartościach:

$$K(\omega_4)=\begin{cases}1, & \text{jeśli} \quad \omega_1=\omega_2=\omega_3,\\ 3, & \text{jeśli} \quad \omega_1=\omega_2\neq\omega_3,\\ 6, & \text{jeśli} \quad \omega_1\neq\omega_2\neq\omega_3.\end{cases} \tag{40e}$$

Nieznikające składowe tensora $\chi_{ijkl}$ są stabelaryzowane dla wszystkich klas krystalograficznych (Butcher 1965), przy czym dla całkowitej symetrii względem wskaźników $i, j, k, l$ zestawiono je w tablicy VI.6.

Wynne (1969) przeprowadził badania mieszania częstości trzech fal w półprzewodnikach (GaAs, Ge, InAs). Pierwsze eksperymenty mieszania częstości trzeciego rzędu w gazach ($N_2$, $O_2$, CO, $CO_2$) przeprowadził Rado (1967).

W ciałach izotropowych procesy mieszania częstości trzeciego rzędu mogą być wywołane również działaniem wektora magnetycznego fali elektromagnetycznej zgodnie z po-

Tablica VI.6

**Składowe tensora podatności trzeciego rzędu $\chi_{ijkl}$ dla wszystkich klas krystalograficznych, przy założeniu całkowitej symetrii względem wskaźników $i, j, k, l$**

| Klasa | $N$ | $I$ | Składowe tensora |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| $1(C_1)$ | 81 | 15 | $xxxx,\ yyyy,\ zzzz,$<br>$xxyy=xyxy=xyyx=yyxx=yxyx=yxxy,\ xxzz=xzxz=xzzx=zzxx=zxzx=zxxz,$<br>$yyzz=yzyz=yzzy=zzyy=zyzy=zyyz,\ xxxy=xxyx=xyxx=yxxx,$ |
| $\bar{1}(C_i)$ | | | $yyyx=yyxy=yxyy=xyyy,\ xzzz=zxzz=zzxz=zzzx,\ yzzz=zyzz=zzyz=zzzy,$<br>$xxxz=xxzx=xzxx=zxxx,\ yyyz=yyzy=yzyy=zyyy,$<br>$xxyz=xyxz=xyzx=xxzy=xzxy=xzyx=yxxz=yxzx=yzxx=zxxy=zxyx=zyxx,$<br>$yyxz=yxyz=yxzy=yyzx=yzyx=yzxy=xyyz=xyzy=xzyy=zyyx=zyxy=zxyy,$<br>$xzzy=xzyz=xyzz=yxzz=yzxz=yzzx=zxyz=zyxz=zyzx=zxzy=zzyx=zzxy$ |
| $2(C_2)$<br>$m(C_s)$ | 41 | 9 | $xxxx,\ yyyy,\ zzzz,$<br>$xxyy=xyxy=xyyx=yyxx=yxyx=yxxy,\ xxzz=xzxz=xzzx=zzxx=zxzx=zxxz,$<br>$yyzz=yzyz=yzzy=zzyy=zyzy=zyyz,$ |
| $2/m(C_{2h})$ | | | $xxxy=xxyx=xyxx=yxxx,\ yyyx=yyxy=yxyy=xyyy,$<br>$xzzy=xzyz=xyzz=yxzz=yzxz=yzzx=zxyz=zyxz=zyzx=zxzy=zzyx=zzxy$ |
| $222(D_2)$<br>$mm2(C_{2v})$ | 21 | 6 | $xxxx,\ yyyy,\ zzzz,$<br>$xxyy=xyxy=xyyx=yyxx=yxyx=yxxy,\ xxzz=xzxz=xzzx=zzxx=zxzx=zxxz,$ |
| $mmm(D_{2h})$ | | | $yyzz=yzyz=yzzy=zzyy=zyzy=zyyz$ |
| $4(C_4)$ | 29 | 5 | $zzzz,\ xxxx=yyyy,$ |
| $\bar{4}(S_4)$ | | | $xxyy=xyxy=xyyx=yyxx=yxyx=yxxy,$ |
| $4/m(C_{4h})$ | | | $xxzz=xzxz=xzzx=zzxx=zxzx=zxxz=yyzz=yzyz=yzzy=zzyy=zyzy=zyyz,$<br>$xxxy=xxyx=xyxx=yxxx=-yyyx=-yyxy=-yxyy=-xyyy$ |
| $422(D_4)$ | 21 | 4 | $zzzz,\ xxxx=yyyy,$ |
| $4mm(C_{4v})$ | | | $xxyy=xyxy=xyyx=yyxx=yxyx=yxxy,$ |
| $\bar{4}2m(D_{2d})$ | | | $xxzz=xzxz=xzzx=zzxx=zxzx=zxxz=yyzz=yzyz=yzzy=zzyy=zyzy=zyyz$ |
| $4/mmm(D_{4h})$ | | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $3(C_3)$<br>$\bar{3}(C_{3i})$ | 53 | 5 | $zzzz$, $xxxx=yyyy=xxyy+xyxy+xyyx$,<br>$xxyy=xyxy=xyyx=yyxx=yxyx=yxxy$,<br>$xxzz=xzxz=xzzx=zzxx=zxzx=zxxz=yyzz=yzyz=yzzy=zzyy=zyzy=zyyz$,<br>$xxxz=xxzx=xzxx=zxxx=-yxyz=-yyzx=-yzyx=-yyxz=-yxzy=-yzxy=-xyyz=$<br>$=-xyzy=-xzyy=-zxyy=-zyxy=-zyyx$, $yyyz=yyzy=yzyy=zyyy=-xyxz=-xxzy=$<br>$=-xzxy=-xxyz=-xyzx=-xzyx=-yxxz=-yxzx=-yzxx=-zyxx=-zxyx=-zxxy$ |
| $3m(C_{3v})$<br>$\bar{3}m(D_{3d})$<br>$32(D_3)$ | 37 | 4 | $zzzz$, $xxxx=yyyy=xxyy+xyxy+xyyx$, $xxyy=xyxy=xyyx=yyxx=yxyx=yxxy$,<br>$xxzz=xzxz=xzzx=zzxx=zxzx=zxxz=yyzz=yzyz=yzzy=zzyy=zyzy=zyyz$,<br>$xxxz=xxzx=xzxx=zxxx=-yxyz=-yyzx=-yzyx=-yyxz=-yxzy=-yzxy=-xyyz=-xyzy=$<br>$=-xzyy=-zxyy=-zyxy=-zyyx$ |
| $6(C_6)$<br>$\bar{6}(C_{3h})$<br>$6/m(C_{6h})$<br>$622(D_6)$<br>$6mm(C_{6v})$<br>$\bar{6}m2(D_{3h})$<br>$6/mmm(D_{6h})$ | 21 | 3 | $zzzz$, $xxxx=yyyy=xxyy+xyxy+xyyx$,<br>$xxyy=xyxy=xyyx=yyxx=yxyx=yxxy$,<br>$xxzz=xzxz=xzzx=zzxx=zxzx=zxxz=yyzz=yzyz=yzzy=zzyy=zyzy=zyyz$ |
| $23(T)$<br>$m3(T_h)$<br>$432(O)$<br>$\bar{4}3m(T_d)$<br>$m3m(O_h)$ | 21 | 2 | $xxxx=yyyy=zzzz$,<br>$xxyy=xyxy=xyyx=yyxx=yxyx=yxxy=zzxx=zxzx=zxxz=xxzz=xzxz=xzzx=yyzz=$<br>$yzyz=yzzy=zzyy=zyzy=zyyz$ |
| $C_\infty$, $C_{\infty v}$, $C_{\infty h}$,<br>$D_{\infty h}$ | 21 | 3 | składowe jak dla klas układu heksagonalnego |
| $K$, $K_h$, $Y$, $Y_h$ | 21 | 1 | składowe jak dla układu regularnego przy czym zachodzi dodatkowy związek: $xxxx=xxyy+xyxy+xyyx$ |

laryzacją

$$P_i^{(3)}(\omega_4, \boldsymbol{k}_4) = \chi_{ijkl}^{\mathrm{em}}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1, \boldsymbol{k}_1) H_k(\omega_2, \boldsymbol{k}_2) H_l(\omega_3, \boldsymbol{k}_3), \tag{41}$$

gdzie tensor $\chi_{ijkl}^{\mathrm{em}}$ określa zmiany tensora podatności elektrycznej $\chi_{ij}^{\mathrm{e}}$ wywołane kwadratem wektora magnetycznego. Dla ciała izotropowego jego składowe są różne od zera i mogą być zapisane w postaci (37).

### 4.3. Generowanie drugiej harmonicznej w obecności stałego pola elektrycznego

Niech teraz w równaniu (41) $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ oraz $\omega_3 = 0$, wtedy otrzymujemy wyrażenie:

$$P_i^{(3)}(2\omega) = \chi_{ijkl}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(0), \tag{41a}$$

które opisuje polaryzację przy częstości $2\omega$ w obecności stałego pola elektrycznego.

Zgodnie z równaniem (41a) możemy w izotropowym ośrodku poddanym działaniu stałego pola elektrycznego obserwować dipolowe generowanie drugiej harmonicznej. Jest to możliwe dlatego, że stałe pole $\boldsymbol{E}(0)$, polaryzując naturalnie izotropowy ośrodek, usuwa jego centrum inwersji, obniżając symetrię do makroskopowej symetrii typu $C_{\infty v}$.

W przypadku ciała izotropowego tensor nieliniowej podatności dany jest przez (37), wobec czego możemy polaryzację (41a) napisać w postaci:

$$\begin{aligned} P_i^{(3)}(2\omega) = \{&\chi_{xxyy}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0) + \\ &+ \chi_{xyxy}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0)\} E_j(\omega) E_i(\omega) E_j(0) + \\ &+ \chi_{xyyx}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0) E_j(\omega) E_j(\omega) E_i(0). \end{aligned} \tag{41b}$$

Przyjmijmy, że stałe pole elektryczne działa wzdłuż osi $y$, zaś fala świetlna z polem $\boldsymbol{E}(\omega)$ rozchodzi się wzdłuż osi $z$, wtedy różne od zera składowe polaryzacji (41b) są:

$$\begin{aligned} P_x^{(3)}(2\omega) &= \chi_1^{2\omega} E_x(\omega) E_y(\omega) E_y(0), \\ P_y^{(3)}(2\omega) &= \{\chi_2^{2\omega} E_x(\omega) E_x(\omega) + \chi_3^{2\omega} E_y(\omega) E_y(\omega)\} E_y(0), \end{aligned} \tag{41c}$$

gdzie wprowadziliśmy stałe:

$$\left.\begin{aligned} \chi_1^{2\omega} &= \chi_{xxyy}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0) + \chi_{xyxy}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0), \\ \chi_2^{2\omega} &= \chi_{xyyx}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0), \\ \chi_3^{2\omega} &= \chi_{xxyy}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0) + \chi_{xyxy}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0) + \\ &\quad + \chi_{xyyx}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0), \end{aligned}\right\} \tag{41d}$$

między którymi zachodzi relacja typu (37a):

$$\chi_1^{2\omega} + \chi_2^{2\omega} = \chi_3^{2\omega} = \chi_{yyyy}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0). \tag{41e}$$

W istocie rzeczy w przypadku generowania drugiej harmonicznej na mocy założenia Kleinmana (1962) tensor $\chi_{ijkl}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ jest symetryczny względem wskaźników $i, j, k$, czyli mamy:

$$\chi_{xxyy}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0) = \chi_{xyxy}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0) \neq \chi_{xyyx}^{\mathrm{e}}(-2\omega, \omega, \omega, 0).$$

W ośrodku bez dyspersji i absorpcji elektronowej możemy tensor $\chi_{ijkl}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ traktować jako zupełnie symetryczny i napisać (Jha i Bloembergen 1968) w wystarczającym przybliżeniu:

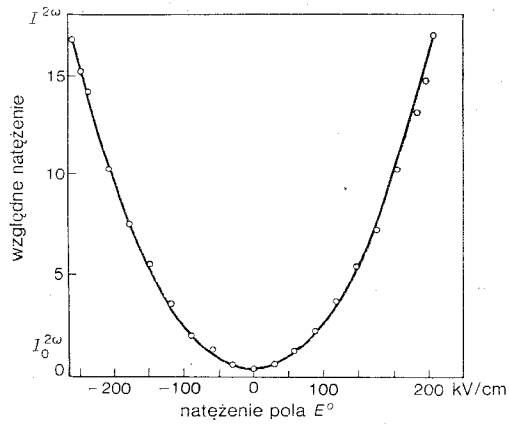
$$\chi^{2\omega}_{xxyy}=\chi^{2\omega}_{xyxy}=\chi^{2\omega}_{xyyx}=\tfrac{1}{3}\chi^{2\omega}_{yyyy}=\tfrac{1}{3}\chi^{2\omega}_{3}.$$

Wobec tego warunku otrzymujemy relacje symetrii dla tensora nieliniowej podatności trzeciego rzędu (Kielich 1968):

$$\chi^{2\omega}_{1}+\chi^{2\omega}_{2}=\chi^{2\omega}_{3},$$

$$\chi^{2\omega}_{1}:\chi^{2\omega}_{2}:\chi^{2\omega}_{3}=2:1:3. \tag{41f}$$

Terhune i współpracownicy (1962) używając lasera rubinowego pokazali, że w kalcycie słabe generowanie drugiej harmonicznej typu kwadrupolowego można znacznie powiększyć przez przyłożenie stałego pola elektrycznego, przy czym, zgodnie ze wzorem (41c), natężenie $I^{2\omega}$ zależy od kwadratu stałego pola elektrycznego (rys. VI.11). Doświadczenia




Rys. VI.11. Wyniki pomiarów Terhune i innych (1962) 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 dla ciał o środku symetrii. W polu elektrycznym $I^{2\omega}$ wzrasta wraz z kwadratem natężenia $E^0$

te zostały powtórzone przez Bjorkholma i Siegmana (1967) przy użyciu lasera He–Ne pozwalającego na dokonanie dokładnych pomiarów.

Mayer (1968) obserwował wypromieniowanie fali świetlnej o podwojonej częstości przez rozrzedzone substancje molekularne umieszczone w stałym polu elektrycznym. Podobne badania w gazach doskonałych przeprowadzili Fin i Ward (1971). W gazach niedipolowych generowanie drugiej harmonicznej wywołane jest nieliniową polaryzowalnością trzeciego rzędu, natomiast w gazach dipolowych interweniuje reorientacja trwałych dipoli molekularnych w stałym polu elektrycznym (Langevin 1905). W niedipolowych substancjach zagęszczonych, takich jak ciecze, występuje również reorientacja dipoli indukowanych przez pola molekularne elektrycznych kwadrupoli (Kielich 1968, 1970).

Teoretycznie istnieje możliwość indukowania drugiej harmonicznej przez stałe pole magnetyczne (Kielich 1965, 1971; Hameka 1967; Kielich i Zawodny 1973).

### 4.4. Optycznie indukowana dwójłomność

Podstawmy teraz do równania (40) na polaryzację trzeciego rzędu $\omega_L = \omega_2 = -\omega_3 \neq \neq \omega_1 = \omega_A$, wtedy $\omega_4 = \omega_A$ i możemy napisać na polaryzację, mierzoną falą o częstości $\omega_A$ w obecności drugiej fali laserowej o częstości $\omega_L$:

$$P_i^{(3)}(\omega_A) = \chi^e_{ijki}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) E_j(\omega_A) E_k(\omega_L) E_l^*(\omega_L). \tag{42}$$

W przypadku ciała izotropowego tensor podatności trzeciego rzędu dany jest przez (37) i otrzymujemy:

$$\begin{aligned} P_i^{(3)}(\omega_A) = {} & \chi^e_{xxyy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) E_i(\omega_A) E_j(\omega_L) E_j^*(\omega_L) + \\ & + \chi^e_{xyxy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) E_j(\omega_A) E_i(\omega_L) E_j^*(\omega_L) + \\ & + \chi^e_{xyyx}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) E_j(\omega_A) E_j(\omega_L) E_i^*(\omega_L). \end{aligned} \tag{42a}$$

Wracając teraz do równania (12), możemy je napisać następująco:

$$(\varepsilon_{ij} - \delta_{ij}) E_j(\boldsymbol{r}, t) = 4\pi \{P_i^{(1)}(\boldsymbol{r}, t) + P_i^{(2)}(\boldsymbol{r}, t) + P_i^{(3)}(\boldsymbol{r}, t) + \ldots\}. \tag{43}$$

Dla ciała izotropowego polaryzacja pierwszego rzędu ma postać (patrz równanie (9a)):

$$P_i^{(1)}(\boldsymbol{r}, t) = \chi^e E_i(\boldsymbol{r}, t), \tag{43a}$$

polaryzacja drugiego rzędu znika w przybliżeniu dipolowym, zaś polaryzacja trzeciego rzędu dana jest przez (42a). Uwzględniając to wszystko, otrzymujemy z równania (43) na nieliniową zmianę tensora przenikalności elektrycznej, wywołaną kwadratem pola elektrycznego drugiej fali o częstości laserowej $\omega_L$:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{ij}(\omega_A) = 4\pi \{ & \chi^e_{xxyy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) \delta_{ij} E_k(\omega_L) E_k^*(\omega_L) + \\ & + \chi^e_{xyxy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) E_i(\omega_L) E_j^*(\omega_L) + \\ & + \chi^e_{xyyx}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) E_j(\omega_L) E_i^*(\omega_L)\}. \end{aligned} \tag{44}$$

Przyjmijmy, że fala analizująca o częstości $\omega_A$ rozchodzi się wzdłuż osi $z$, wtedy otrzymujemy, na podstawie (43a), różne od zera składowe tensora przenikalności elektrycznej:

a) diagonalne:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{xx}(\omega_A) = 4\pi \{ & \chi^e_{xxyy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) E_k(\omega_L) E_k^*(\omega_L) + \\ & + [\chi^e_{xyxy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) + \\ & + \chi^e_{xyyx}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L)] E_x(\omega_L) E_x^*(\omega_L)\}, \\ \Delta\varepsilon_{yy}(\omega_A) = 4\pi \{ & \chi^e_{xxyy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) E_k(\omega_L) E_k^*(\omega_L) + \\ & + [\chi^e_{xyxy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) + \\ & + \chi^e_{xyyx}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L)] E_y(\omega_L) E_y^*(\omega_L)\}, \end{aligned}\right\} \tag{44a}$$

b) niediagonalne:

$$\left.\begin{aligned}\Delta\varepsilon_{xy}(\omega_A)&=4\pi\{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,\omega_L,-\omega_L)E_x(\omega_L)E_y^*(\omega_L)+\\&\quad+\chi^e_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,\omega_L,-\omega_L)E_y(\omega_L)E_x^*(\omega_L)\},\\\Delta\varepsilon_{yx}(\omega_A)&=4\pi\{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,\omega_L,-\omega_L)E_y(\omega_L)E_x^*(\omega_L)+\\&\quad+\chi^e_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,\omega_L,-\omega_L)E_x(\omega_L)E_y^*(\omega_L)\}.\end{aligned}\right\}\tag{44b}$$

Na podstawie (44a) różnica między składowymi diagonalnymi tensora przenikalności jest równa:

$$\Delta\varepsilon_{xx}(\omega_A)-\Delta\varepsilon_{yy}(\omega_A)=4\pi\{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,\omega_L,-\omega_L)+\chi^e_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,\omega_L,-\omega_L)\}\{E_x(\omega_L)E_x^*(\omega_L)-E_y(\omega_L)E_y^*(\omega_L)\}.\tag{45}$$

Wyrażenie to określa anizotropię (dwójłomność), jaka jest indukowana w ośrodku przy częstości $\omega_A$ przez światło drgające z częstością $\omega_L$.

Przyjmijmy teraz, że fala indukująca anizotropię również, jak fala analizująca, rozchodzi się wzdłuż osi $z$, przy czym niech wektor $\boldsymbol{E}(\omega_L)$ drga w płaszczyźnie $xy$ pod kątem $\varphi$ do osi $x$:

$$E_x(\omega_L)=E(\omega_L)\cos\varphi,\qquad E_y(\omega_L)=E(\omega_L)\sin\varphi.$$

Wtedy możemy (45) napisać w postaci:

$$\Delta\varepsilon_{xx}(\omega_A)-\Delta\varepsilon_{yy}(\omega_A)=4\pi\{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,\omega_L,-\omega_L)+\chi^e_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,\omega_L,-\omega_L)\}|\boldsymbol{E}(\omega_L)|^2(\cos^2\varphi-\sin^2\varphi).\tag{45a}$$

Widzimy, że maksymalna anizotropia indukowana jest wtedy, gdy fala indukująca jest liniowo spolaryzowana z drganiami wektora elektrycznego wzdłuż osi $x$ ($\cos\varphi=1$, $\sin\varphi=0$) lub wzdłuż osi $y$ ($\cos\varphi=0$, $\sin\varphi=1$), zaś dla $\varphi=45°$ anizotropia znika. W przypadku światła naturalnego należy uśrednić funkcje $\cos^2\varphi$ i $\sin^2\varphi$ na wszystkie możliwe wartości kąta w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku propagacji światła i ponieważ $\overline{\cos^2\varphi}=\overline{\sin^2\varphi}=1/2$, więc światło niespolaryzowane, rozchodzące się w tym samym kierunku co światło analizujące, nie indukuje dwójłomności optycznej. Podobna sytuacja jest w przypadku światła kołowo spolaryzowanego.

Niech $B(\omega_A,\omega_L)$ oznacza stałą dwójłomności optycznej indukowanej silnym światłem o częstości $\omega_L$, wtedy mamy na mocy definicji:

$$n_{xx}(\omega_A)-n_{yy}(\omega_A)=\lambda_A B(\omega_A,\omega_L)|\boldsymbol{E}(\omega_L)|^2,\tag{46}$$

jeśli światło analizujące jest liniowo spolaryzowane i drga pod kątem 45° do osi $x$.

Ponieważ w przybliżeniu

$$n_{xx}(\omega_A)-n_{yy}(\omega_A)\approx\frac{\Delta\varepsilon_{xx}(\omega_A)-\Delta\varepsilon_{yy}(\omega_A)}{2n_A},$$

gdzie $2n_A=n_{xx}(\omega_A)+n_{yy}(\omega_A)$, zatem znajdujemy na podstawie (45a) i (46) na stałą dwój-

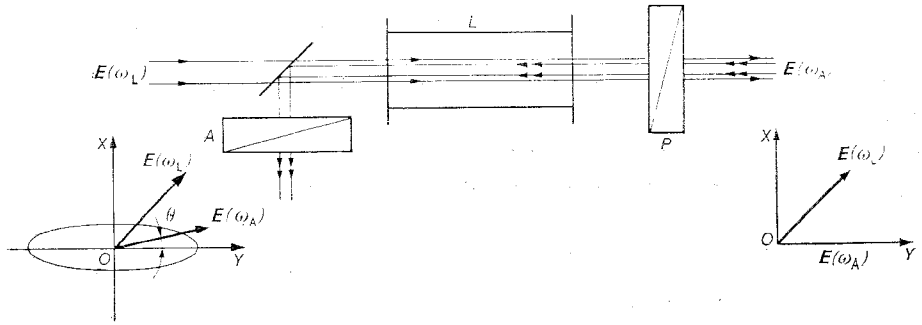
łomności optycznej w ujęciu fenomenologicznym:

$$B(\omega_A, \omega_L) = \frac{2\pi}{n_A \lambda_A} \{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) + \chi^e_{xyyx}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L)\}. \quad (47)$$

Dwójłomność optyczna, lub inaczej optyczny efekt Kerra, została odkryta w 1964 roku przez Mayera i Giresa w cieczach i badana przez Paillette'a (1966, 1969) (rys. VI.12) oraz Martina i Lalanne'a (1970).

Uwzględniając wyrażenia (44b) na niediagonalne składowe tensora przenikalności elektrycznej, otrzymujemy:

$$\Delta\varepsilon_{xy}(\omega_A) - \Delta\varepsilon_{yx}(\omega_A) = 4\pi \{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L) - \chi^e_{xyyx}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L)\} \{E_x(\omega_L) E^*_y(\omega_L) - E_y(\omega_L) E^*_x(\omega_L)\}. \quad (48)$$




Rys. VI.12. Schemat układu do pomiaru optycznego efektu Kerra
Laser argonowy ($\lambda_A = 4880$ Å) jest źródłem światła analizującego, zaś laser rubinowy ($\lambda_L = 6943$ Å) emituje silne światło indukujące dwójłomność optyczną (Paillette 1969), $A$ – analizator, $P$ – polaryzator, $L$ – komórka z badaną cieczą

Równanie (48) opisuje dwójłomność indukowaną w ośrodku przez światło laserowe kołowo spolaryzowane (Shimizu 1967).

### 4.5. Samoindukowana dwójłomność optyczna

Jeśli na ośrodek pada jedna fala świetlna, to podstawiając do (40) $\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega$, otrzymujemy dla ciała izotropowego:

$$P^{(3)}_i(\omega) = \{\chi^e_{xxyy}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) + \chi^e_{xyxy}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)\} E_i(\omega) E_j(\omega) E^*_j(\omega) + \chi^e_{xyyx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) E_j(\omega) E_j(\omega) E^*_i(\omega). \quad (49)$$

Gdy przyjmiemy, że fala rozchodzi się w kierunku osi $z$, wtedy otrzymamy na składowe polaryzacji (49) wzdłuż osi $x$ i $y$ odpowiednio:

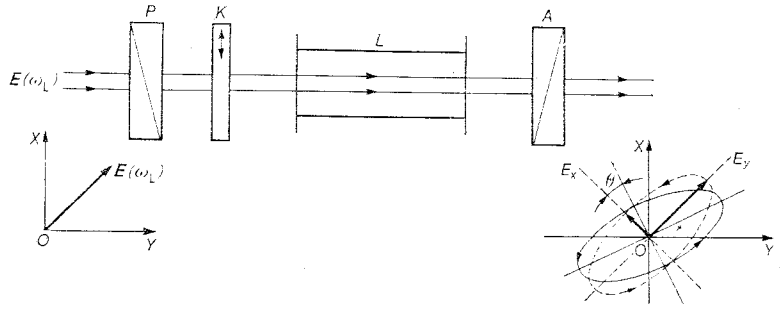
$$\left.\begin{aligned} P^{(3)}_x(\omega) &= \chi^e_{xxxx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) E_x(\omega) \{E_x(\omega) E^*_x(\omega) + E_y(\omega) E^*_y(\omega)\} - \\ &\quad - \chi^e_{xyyx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) E_y(\omega) \{E_x(\omega) E^*_y(\omega) - E_y(\omega) E^*_x(\omega)\}, \\ P^{(3)}_y(\omega) &= \chi^e_{yyyy}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) E_y(\omega) \{E_x(\omega) E^*_x(\omega) + E_y(\omega) E^*_y(\omega)\} + \\ &\quad + \chi^e_{xyyx}(-\omega, \omega, \omega, -\omega) E_x(\omega) \{E_x(\omega) E^*_y(\omega) - E_y(\omega) E^*_x(\omega)\}, \end{aligned}\right\} \quad (49a)$$

gdzie skorzystaliśmy ze związku (37a).

Na podstawie tych równań otrzymujemy wyrażenie na różnicę diagonalnych składowych tensora przenikalności elektrycznej:

$$\Delta\varepsilon_{xx}(\omega)-\Delta\varepsilon_{yy}(\omega)=4\pi\chi^{e}_{xyyx}(-\omega,\omega,\omega,-\omega)\{E_x(\omega)E_x^*(\omega)-E_y(\omega)E_y^*(\omega)\}, \tag{49b}$$

które określa dwójłomność samoindukowaną przez światło liniowo spolaryzowane (Paillette 1969) (rys. VI.13).




Rys. VI.13. Schemat do pomiaru dwójłomności samoindukowanej przez silną wiązkę światła laserowego

W podobny sposób otrzymujemy z (49a) wyrażenie na różnicę niediagonalnych składowych tensora przenikalności elektrycznej:

$$\Delta\varepsilon_{xy}(\omega)-\Delta\varepsilon_{yx}(\omega)=-8\pi\chi^{e}_{xyyx}(-\omega,\omega,\omega,-\omega)\{E_x(\omega)E_y^*(\omega)-E_y(\omega)E_x^*(\omega)\}, \tag{49c}$$

opisujące zjawisko rotacji polaryzacji światła eliptycznego odkryte przez Makera i współpracowników (1964) za pomocą światła laserowego eliptycznie spolaryzowanego.

### 4.6. Efekt Kerra i Cottona-Moutona

Badania Kerra w latach 1875-1879 wykazały, że ciała izotropowe stają się w stałym polu elektrycznym optycznie dwójłomne, z osią symetrii optycznej równoległą do kierunku przyłożonego pola $E(0)$. Zjawisko to, zwane efektem Kerra lub dwójłomnością elektrooptyczną, można opisać fenomenologicznie na podstawie równania (40), jeśli położymy w nim $\omega_1=\omega_A$ (częstość światła analizującego) oraz $\omega_2=\omega_3=0$:

$$P_i^{(3)}(\omega_A)=\chi^{e}_{ijkl}(-\omega_A,\omega_A,0,0)E_j(\omega_A)E_k(0)E_l(0). \tag{50}$$

Uwzględniając relację (37), słuszną dla dowolnego ciała izotropowego, możemy napisać:

$$P_i^{(3)}(\omega_A)=\chi^{e}_{xxyy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)E_i(\omega_A)E_j(0)E_j(0)+$$
$$+\{\chi^{e}_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)+\chi^{e}_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,0,0)\}E_i(0)E_j(\omega_A)E_j(0). \tag{50a}$$

Dla fali, rozchodzącej się wzdłuż osi $z$, polaryzacja (50a) ma różne od zera składowe:

$$P_x^{(3)}(\omega_A)=\chi^{e}_{xxyy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)E_x(\omega_A)E^2(0)+\{\chi^{e}_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)+$$
$$+\chi^{e}_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,0,0)\}\{E_x(\omega_A)E_x(0)+E_y(\omega_A)E_y(0)\}E_x(0),$$

$$P_y^{(3)}(\omega_A)=\chi^e_{xxyy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)E_y(\omega_A)E^2(0)+\{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)+$$
$$+\chi^e_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,0,0)\}\{E_x(\omega_A)E_x(0)+E_y(\omega_A)E_y(0)\}E_y(0), \tag{50b}$$

wobec czego otrzymujemy na zmiany tensora przenikalności elektrycznej:

$$\Delta\varepsilon_{xx}(\omega_A)=4\pi\chi^e_{xxyy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)E^2(0)+$$
$$+4\pi\{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)+\chi^e_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,0,0)\}E_x^2(0),$$
$$\Delta\varepsilon_{yy}(\omega_A)=4\pi\chi^e_{xxyy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)E^2(0)+$$
$$+4\pi\{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)+\chi^e_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,0,0)\}E_y^2(0), \tag{50c}$$
$$\Delta\varepsilon_{xy}(\omega_A)=\Delta\varepsilon_{yx}(\omega_A)=4\pi\{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)+$$
$$+\chi^e_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,0,0)\}E_x(0)E_y(0). \tag{50d}$$

Korzystając z tych wyrażeń otrzymujemy wyrażenie na różnicę współczynników załamania:

$$n_{xx}(\omega_A)-n_{yy}(\omega_A)=\lambda_A K(\omega_A)\{E_x^2(0)-E_y^2(0)\}, \tag{51}$$

gdzie

$$K(\omega_A)=\frac{2\pi}{n_A\lambda_A}\{\chi^e_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)+\chi^e_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,0,0)\} \tag{51a}$$

jest stałą Kerra w postaci fenomenologicznej.

Z wyrażenia (50d) wynika, że nie istnieje tutaj dwójłomność kołowa, która byłaby odpowiednikiem efektu (48).

Analogicznie na podstawie polaryzacji w postaci (41) ($\omega_1=\omega_A$, $\omega_2=\omega_3=0$) otrzymujemy na dwójłomność optyczną wywołaną stałym polem magnetycznym, czyli na zjawisko Cottona–Moutona:

$$n_{xx}(\omega_A)-n_{yy}(\omega_A)=\lambda_A C(\omega_A)\{H_x^2(0)-H_y^2(0)\}, \tag{52}$$

gdzie

$$C(\omega_A)=\frac{2\pi}{n_A\lambda_A}\{\chi^{em}_{xyxy}(-\omega_A,\omega_A,0,0)+\chi^{em}_{xyyx}(-\omega_A,\omega_A,0,0)\} \tag{52a}$$

jest stałą Cottona–Moutona w postaci fenomenologicznej.

Z równań (51) i (52) wynika, że efekty Kerra lub Cottona–Moutona mają miejsce wtedy, gdy światło analizujące rozchodzi się prostopadle do płaszczyzny, w której działa stałe pole elektryczne lub magnetyczne.

W rozdziale IX przedstawimy statystyczno-molekularną teorię indukowanych dwójłomności na podstawie klasycznych prac Voigta, Langevina i Borna.

## 5. NIELINIOWE ZJAWISKA OPTYCZNE WYŻSZYCH RZĘDÓW

Jeśli natężenie fali elektromagnetycznej jest bardzo duże, to w ośrodku indukowane są polaryzacje wyższych rzędów. Wektor polaryzacji elektrycznej możemy rozwinąć na szereg potęgowy:

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}, t)=\sum_{n=1}^{\infty} \boldsymbol{P}^{(n)}(\boldsymbol{r}, t), \tag{53}$$

gdzie $\boldsymbol{P}^{(n)}(\boldsymbol{r}, t)$ jest polaryzacją $n$-tego rzędu. Jeśli dla prostoty uwzględnimy najpierw działanie tylko wektora elektrycznego $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)$ fali świetlnej, wtedy możemy napisać:

$$P_i^{(n)}(\boldsymbol{r}, t)=\chi^{\mathrm{e}}_{ij_1\ldots j_n} E_{j_1}(\boldsymbol{r}, t)\ldots E_{j_n}(\boldsymbol{r}, t), \tag{54}$$

gdzie $\chi^{\mathrm{e}}_{ij_1\ldots j_n}$ jest tensorem rangi $n+1$ określającym nieliniową podatność elektryczną (dipolową) $n$-tego rzędu.

Zgodnie z analizą Fouriera możemy napisać:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)=\sum_s \boldsymbol{E}(\omega_s, \boldsymbol{k}_s) \exp\{i(\boldsymbol{k}_s\cdot \boldsymbol{r}-\omega_s t)\}, \tag{55}$$

gdzie $\omega_s$ jest kołową częstością drgań i $\boldsymbol{k}_s$ wektorem falowym $s$-tej mody. Sumowanie w (55) rozciąga się na wszystkie częstości, zarówno dodatnie jak i ujemne, przy czym $\omega_{-s}=-\omega_s$, $\boldsymbol{k}_{-s}=-\boldsymbol{k}_s$, oraz dla amplitudy Fouriera

$$\boldsymbol{E}^*(\omega_s, \boldsymbol{k}_s)=\boldsymbol{E}(-\omega_s, -\boldsymbol{k}_s).$$

Wobec (55) możemy polaryzację $n$-tego rzędu $\boldsymbol{P}^{(n)}(\boldsymbol{r}, t)$, występującą w rozwinięciu (53), wyrazić przez składowe Fouriera:

$$\boldsymbol{P}^{(n)}(\omega_{n+1}, \boldsymbol{k}_{n+1}) \exp\{i(\boldsymbol{k}_{n+1}\cdot \boldsymbol{r}-\omega_{n+1} t)\}, \tag{53a}$$

przy czym zgodnie z (54) mamy:

$$P_i^{(n)}(\omega_{n+1}, \boldsymbol{k}_{n+1})=\chi^{\mathrm{e}}_{ij_1\ldots j_n}(-\omega_{n+1}; \omega_1, \ldots, \omega_n) E_{j_1}(\omega_1, \boldsymbol{k}_1)\ldots E_{j_n}(\omega_n, \boldsymbol{k}_n). \tag{54a}$$

Wzajemne oddziaływanie fal elektromagnetycznych spełnia warunki synchronizacji czasowej i przestrzennej:

$$\omega_{n+1}=\sum_{s=1}^{n} \omega_s, \tag{56}$$

$$\boldsymbol{k}_{n+1}=\sum_{s=1}^{n} \boldsymbol{k}_s+\Delta\boldsymbol{k}. \tag{57}$$

W kwantowo-mechanicznym ujęciu (56) stanowi zasadę zachowania energii, zaś (57) zasadę zachowania pędu fotonów.

Równania (53) - (57) opisują procesy nieliniowego oddziaływania fal elektromagnetycznych w ośrodku, a więc mieszania częstości, generowania harmonicznych etc. Jeśli jedna z fal w równaniu (55) jest bardzo intensywna lub jeśli ośrodek poddany jest działaniu dodatkowego pola pompującego

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{p}}(\boldsymbol{r}, t)=\boldsymbol{E}(\omega_{\mathrm{p}}, k_{\mathrm{p}}) \exp\{i(\boldsymbol{k}_{\mathrm{p}}\cdot \boldsymbol{r}-\omega_{\mathrm{p}} t)\}+\text{z.s.} \tag{55a}$$

o częstości pompującej $\omega_{\mathrm{p}}$, porównywalnej z częstościami $\omega_s$ lub większej, $\omega_{\mathrm{p}}\geqslant\omega_s$, to mamy do czynienia z parametrycznym oddziaływaniem fal elektromagnetycznych w ośrodku. Oprócz tego paramagnetycznego wzmacniania fal możemy również modulować fale świetlne w ośrodku nieliniowym, jeżeli $\omega_{\mathrm{p}}<\omega_s$.

## 5.1. Wytwarzanie wyższych harmonicznych światła

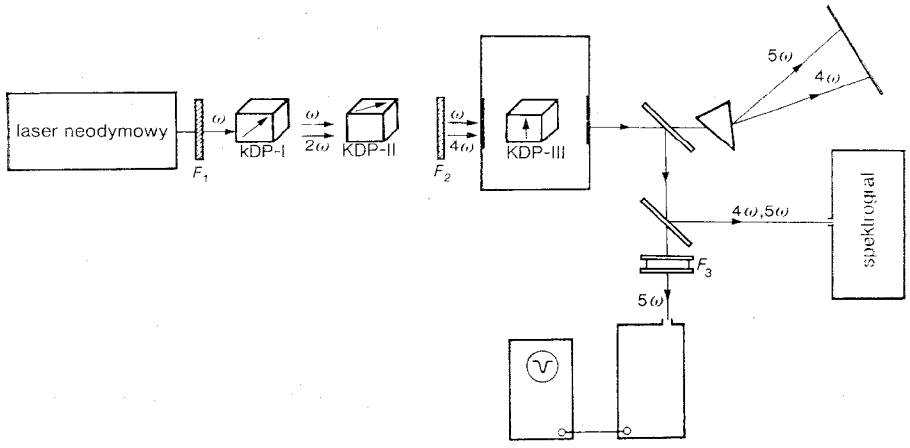
Na podstawie równań (53) - (57) można obliczyć natężenie $n$-tej harmonicznej wytworzonej w ośrodku nieliniowym optycznie przezroczystym o grubości $l$:

$$I(n\omega, l) \approx (\chi^{(n\omega)})^2 \left\{\frac{\sin \frac{1}{2} l \Delta k}{\frac{1}{2}\Delta k}\right\}^2 I^n, \tag{58}$$

gdzie mamy teraz

$$\Delta k = k_{n+1} - nk. \tag{57a}$$

Wraz ze zmniejszeniem różnicy $\Delta k$ długość spójności fazowej $l_s = \pi/\Delta k$ wzrasta, a zatem wzrasta również długość odcinka, na którym przekazywana jest energia z fali podstawowej do fali harmonicznej (rys. VI.2). Dla $\Delta k = 0$ wzór (58) pokazuje, że natężenie harmonicznych będzie rosło w przybliżeniu z kwadratem grubości ośrodka $l$. Jeśli nie jest spełniony warunek dopasowania, $\Delta k \neq 0$, to wyraz w nawiasie po prawej stronie (58) zmienia się periodycznie wraz z odległością, powodując periodyczność natężeń harmonicznych w funkcji $l$. W idealnych warunkach energia fali padającej może być prawie całkowicie zamieniona na energię fali harmonicznej, a więc wydajność konwersji może osiągnąć teoretycznie wartość 100%. W praktyce wydajność konwersji drugiej harmonicznej wynosi 20% i może być powiększona metodą kaskadowego wzmocnienia do 35% (Achmanow i Chochłow 1965). Na wydajność konwersji harmonicznych mają wpływ: rozbieżność




Rys. VI.14. Schemat układu kaskadowego Achmanowa, Chochłowa i innych (1969) do wytwarzania piątej harmonicznej światła z lasera neodymowego
$F_1$, $F_2$ i $F_3$ kolejne filtry; widma drugiej, czwartej i piątej harmonicznej otrzymano za pomocą specjalnego spektrografu

niemonochromatyczność i polaryzacja wiązki laserowej oraz długość i orientacja kryształu. Za pomocą specjalnego układu optycznego można zapewnić taką strukturę przestrzenną wiązki laserowej, aby podnieść wydajność konwersji drugiej harmonicznej do prawie 100% (Dowley 1968, Geusic 1968).

Zgodnie z równaniem (58) możemy wytwarzać harmoniczne wyższe od trzeciej, a więc czwartą (Ng i Woodbury 1971) i piątą harmoniczną światła. Achmanow, Chochłow i inni (1969) przeprowadzili szereg doświadczeń, w których po raz pierwszy obserwowali naj-

pierw czwartą harmoniczną, a następnie piątą harmoniczną światła lasera neodymowego. Stosowali oni gigantyczny laser neodymowy emitujący światło o długości $\lambda_1 = 10\,600$ Å, wzbudzające kaskadowy układ konwersji częstości, złożony z trzech kryształów KDP (rys. VI.14). W pierwszym krysztale w temperaturze pokojowej powstaje druga harmoniczna o długości $\lambda_2 = 5300$ Å, zaś drugi kryształ wytwarza trzecią harmoniczną o długości $\lambda_3 = 3533$ Å, albo czwartą harmoniczną o długości $\lambda_4 = 2650$ Å. Zadanie trzeciego kryształu KDP polega na mieszaniu harmonicznych wytworzonych przez poprzednie dwa kryształy KDP, aby w ten sposób wytwarzać częstości sumacyjne $\omega_5 = \omega_2 + \omega_3$, albo $\omega_5 = \omega_1 = \omega_4$, dające piątą harmoniczną $5\omega$. Ponieważ w kryształach KDP lub ADP warunki synchronizacji sumowania częstości $\omega_1$ i $\omega_4$ nie spełniają się w temperaturze pokojowej, przeto obniżono temperaturę trzeciego kryształu do $-70°C$. Przy przejściu przez temperaturę synchronizacji obserwowano silny wzrost ($10^3$ - $10^4$) mocy piątej harmonicznej, dochodzącej do 1 kW w wiązce nieskupionej.

Wytworzona przez Achmanowa, Chochłowa i innych piąta harmoniczna światła o długości $\lambda_5 = 2120$ Å jest najkrótszą falą ultrafioletową otrzymaną metodą kaskadowego generowania harmonicznych przez kryształy nieliniowe. Jeśli w tym doświadczeniu (rys. VI.14) zastąpimy trzeci kryształ przez komórkę zawierającą roztwory organicznych scyntylatorów, możemy przestrajać częstości ultrafioletu w zakresie 4000 - 2000 Å.

Ultrafiolet o długości 2573 Å wytworzony został w kryształach KDP i ADP jako ciągła generacja drugiej harmonicznej światła jonowego lasera argonowego o długości fali 5145 Å (Dowley 1969). Widzimy zatem, że układy elektroniki kwantowej wytwarzające wyższe harmoniczne optyczne są nowymi źródłami (impulsowymi lub ciągłymi) spójnego i intensywnego światła ultrafioletowego.

Do wytwarzania koherentnego światła w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni stosuje się optyczne oscylatory parametryczne, których częstość można przestrajać płynnie za pomocą: mechanicznego obrotu kryształu w rezonatorze, zmiany temperatury kryształu, liniowego zjawiska elektrooptycznego (zaletą tej ostatniej metody jest mała bezwładność rzędu $10^{-12}$ s). Ponieważ większość laserów promieniuje światło czerwone i podczerwone (nie licząc lasera argonowego z zieloną linią 4880 Å oraz azotowego lasera promieniującego ultrafiolet 3371 Å), przeto spójne światło w dziedzinie widzialnej i ultrafioletowej możemy wytwarzać dzięki generatorom optycznych harmonicznych. Parametryczne generatory światła dokonują procesu odwrotnego, zamieniając ultrafiolet lub światło zielone na światło widzialne lub podczerwień. W ten sposób dysponujemy źródłami fal elektromagnetycznych o dowolnej długości w szerokim przedziale widmowym. Prace nad parametrycznymi wzmacniaczami i generatorami światła omówione są w przeglądowych artykułach Achmanowa i Chochłowa (1965), Giordmaine'a (1968), Boyda i Kleinmana (1968).

### 5.2. Nieliniowe zjawiska magnetooptyczne

W czwartym przybliżeniu polaryzacja $\boldsymbol{P}^{(4)}(\boldsymbol{r}, t)$ składa się z kilku składników, z których przedyskutujemy tutaj następujący (nie występujący w ogólnym równaniu (54a)):

$$P_i^{(4)}(\boldsymbol{r}, t) = \chi_{ijklm}^{\mathrm{em}} E_j(\boldsymbol{r}, t) E_k(\boldsymbol{r}, t) E_l(\boldsymbol{r}, t) H_k(\boldsymbol{r}, t), \tag{59}$$

gdzie $\chi^{em}_{ijklm}$ jest pseudotensorem (piątej rangi), który w przypadku ciała izotropowego możemy wyrazić następująco (Kielich 1970):

$$\chi^{em}_{ijklm}=\chi^{em}_1\delta_{ij}\varepsilon_{klm}+\chi^{em}_2\delta_{ik}\varepsilon_{jlm}+\chi^{em}_3\delta_{jk}\varepsilon_{ilm}+\chi^{em}_4\delta_{il}\varepsilon_{jkm}+\chi^{em}_5\delta_{jl}\varepsilon_{ikm}+\chi^{em}_6\delta_{kl}\varepsilon_{ijm}, \tag{60}$$

gdzie $\chi^{em}_1, \ldots, \chi^{em}_6$ są pewnymi stałymi, między którymi mogą zachodzić wzajemne związki przy określonych warunkach symetrii.

Składowa Fouriera polaryzacji (59) ma postać:

$$P^{(4)}_i(\omega_5, \boldsymbol{k}_5)=\chi^{em}_{ijklm}(-\omega_5, \omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4)E_j(\omega_1, \boldsymbol{k}_1)E_k(\omega_2, \boldsymbol{k}_2)E_l(\omega_3, \boldsymbol{k}_3)H_m(\omega_4, \boldsymbol{k}_4), \tag{59a}$$

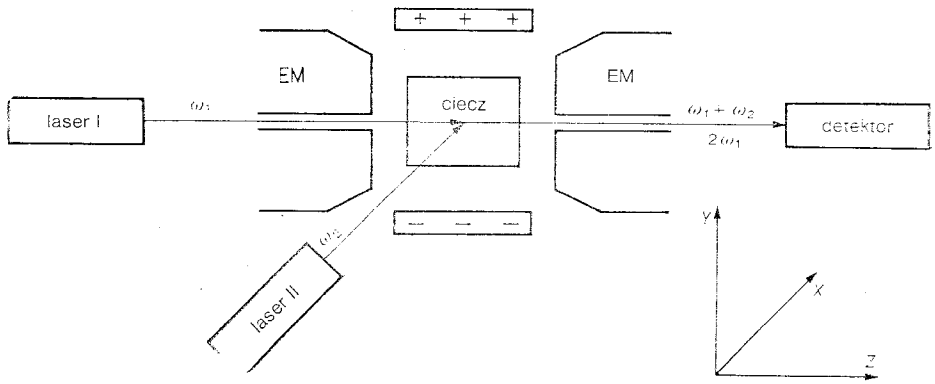
gdzie zgodnie z (56) i (57) mamy:

$$\omega_5=\omega_1+\omega_2+\omega_3+\omega_4, \tag{56a}$$

$$\boldsymbol{k}_5=\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{k}_3+\boldsymbol{k}_4+\Delta\boldsymbol{k}. \tag{57b}$$

Jeśli w szczególności położymy tutaj $\omega_3=\omega_4=0$, $\boldsymbol{k}_3=\boldsymbol{k}_4=0$, to z (59a) otrzymamy na polaryzację czwartego rzędu, opisującą oddziaływanie trzech fal w ośrodku poddanym działaniu stałego pola elektrycznego i magnetycznego (Kielich 1970):

$$P^{(4)}_i(\omega_3, \boldsymbol{k}_3)=\chi^{em}_{ijklm}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2, 0, 0)E_j(\omega_1, \boldsymbol{k}_1)E_k(\omega_2, \boldsymbol{k}_2)E_l(0)H_m(0). \tag{59b}$$




Rys. VI.15. Schemat układu do badania podwojenia i mieszania częstości dwóch wiązek laserowych $E(\omega_1)$ i $E(\omega_2)$, przechodzących przez komórkę z cieczą, umieszczoną w skrzyżowanych polach: elektrycznym $E^0_y$ i magnetycznym $H^0_z$

Na rysunku VI.15 przedstawiono schematycznie możliwości mieszania częstości lub generowania drugiej harmonicznej w skrzyżowanych polach elektrycznym $E(0)$ i magnetycznym $H(0)$.

Jeśli natomiast w równaniu (59a) położymy $\omega_1=\omega_A$ i $\omega_2=-\omega_3=\omega_L$ oraz $\omega_4=0$, to otrzymamy polaryzację

$$P^{(4)}_i(\omega_A)=\chi^{em}_{ijklm}(-\omega_A, \omega_A, \omega_L, -\omega_L, 0)E_j(\omega_A)E_k(\omega_L)E^*_l(\omega_L)H_m(0), \tag{59c}$$

która opisuje zmianę efektu Faradaya wywołaną silnym światłem laserowym, mianowicie

wobec (60) otrzymujemy:

$$\Delta\varepsilon_{xy}(\omega_A)-\Delta\varepsilon_{yx}(\omega_A)=8\pi\{\chi_0^{em}+(\chi_6^{em}-\chi_2^{em}-\chi_4^{em})E_x(\omega_L)E_x^*(\omega_L)+$$
$$+(\chi_3^{em}+\chi_5^{em}+\chi_6^{em})E_y(\omega_L)E_y^*(\omega_L)\}H_z(0). \quad (59d)$$

Tutaj pierwszy człon zawierający podatność $\chi_0^{em}$ opisuje zwykły efekt Faradaya, zaś następne człony opisują nieliniową zmianę efektu Faradaya wywołaną silną falą laserową (Kielich 1968, 1969).

W analogiczny sposób można rozważyć inne procesy wyższych rzędów, jakie mogą mieć miejsce w silnych polach elektrycznych i magnetycznych (Kielich i Zawodny 1971, 1973).

## 6. HARMONICZNE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA

Światło laserowe o dostatecznie dużym natężeniu $I$ wywołuje w ośrodku obok elastycznego rozpraszania z częstością podstawową $\omega$ również rozpraszanie wyższych rzędów o podwojonej częstości $2\omega$, potrojonej częstości $3\omega$ etc., wobec czego całkowite natężenie światła rozproszonego wyraża się szeregiem (Kielich 1964):

$$I_S=S^{\omega}I+S^{2\omega}I^2+S^{3\omega}I^3+\ldots, \quad (61)$$

gdzie stała $S^{\omega}$ opisuje liniowe rozproszenie światła, dyskutowane w rozdz. V.

Stała $S^{2\omega}$ określa nieliniowe rozpraszanie światła o podwojonej częstości, zaobserwowane przez Terhune, Makera i Savage (1965), za pomocą światła gigantycznego lasera rubinowego, skupionego w cieczach, których molekuły nie posiadają środka symetrii ($H_2O$, $CCl_4$, $CH_3CN$). Rozproszenie dwuharmoniczne obserwowano również w metanie poddanym ciśnieniu 100 atmosfer (Maker 1966) oraz w $C_6H_6$ i $CS_2$ (Kielich, Lalanne i Martin 1971, 1972). W stanie gazowym rozproszenie dwuharmoniczne jest bardzo czułe na rodzaj symetrii molekularnej i występuje tylko wtedy, gdy molekuły, nie posiadające centrum symetrii w stanie podstawowym, doznają nieliniowej polaryzacji drugiego rzędu przy częstości $2\omega$. W cieczach ujawnia się rola korelacji molekularnych typu radialnego i kątowego, dzięki którym powstaje słabe rozproszenie dwuharmoniczne również w przypadku molekuł środkowosymetrycznych posiadających trwałe kwadrupole elektryczne (Kielich 1968).

Freund (1967) obserwował w pobliżu punktu krytycznego chlorku amonu rozproszenie dwuharmoniczne, wywołane fluktuacjami kątowymi, które dostarcza informacji o przejściach fazowych w ciałach stałych, np. przejście porządek-nieporządek (Freund 1970). Pomiary rozproszenia dwuharmonicznego w $NH_4Cl$ w zależności od temperatury oraz kąta rozproszenia dały nie tylko miarę długości korelacji uporządkowania jonów $NH_4^+$, ale ujawniły istnienie domen o różnie zorientowanych jonach.

W kwantowym ujęciu rozproszenie o podwojonej częstości jest procesem trójfotonowym, w którym molekuła pochłania dwa fotony światła padającego o częstości $\omega$ i emituje następnie foton o częstości $2\omega$. Prócz tego elastycznego rozproszenia dwuharmonicznego możliwe jest nieliniowe ramanowskie rozproszenie drugiego rzędu (Kielich 1964), gdy dwa fotony o częstościach $\omega_1$ i $\omega_2$ padają na molekułę, która rozprasza nieelastycznie

trzeci foton o częstościach $\omega_1+\omega_2\pm\omega_{kl}$, gdzie $\omega_{kl}$ jest częstością przejścia molekuły ze stanu kwantowego $k$ do $l$. W ogólności możliwe są również nieliniowe rozproszenia ramanowskie wyższych rzędów z częstościami $\omega_1+2\omega_2\pm\omega_{kl}$, $\omega_1+\omega_2+\omega_3\pm\omega_{kl}$ etc. Obserwacje tych rozproszeń dostarczają cennych informacji o nieliniowych własnościach optycznych atomów i molekuł. Problemy te omówimy dokładnie w rozdziale X.

## 7. GENEROWANIE HARMONICZNYCH PRZEZ ULTRAKRÓTKIE IMPULSY LASEROWE

Za pomocą stałych laserów (rubinowe i neodymowe) możemy wytwarzać gigantyczne impulsy świetlne (o mocy nie mniejszej od 1 MW) o czasach trwania krótszych od $10^{-6}$ s. Moc chwilowa poszczególnych oscylacji tworzących impuls świetlny może być powiększona przez wzrost energii lub skrócenie czasu trwania impulsów. W ostatnich latach rozwinęła się szybko w elektronice kwantowej technika wytwarzania ultrakrótkich impulsów emitowanych przez lasery neodymowe i lasery Nd: YAlG z synchronizacją modów (mode locking). Czas trwania tych impulsów leży w granicach $10^{-11}$ - $10^{-13}$ s, przy czym ich moc, jak pokazali Basow i inni (1968), może być powiększona do $10^3$ MW. Taka wiązka laserowa zogniskowana na powierzchni deuterku litu (LiD) powoduje emisję neutronów z plazmy powstającej w ognisku. Kaliski i współpracownicy (1974) rozwijają intensywnie badania teoretyczne i doświadczalne nad wytwarzaniem plazmy za pomocą skoncentrowanego impulsu laserowego.

Ultrakrótkie impulsy świetlne zastosowano do wytwarzania drugiej harmonicznej w kryształe GaAs, kryształach KDP i ADP, krysztale $LiNbO_3$ oraz trzeciej harmonicznej w cieczach. Obserwowano również trzecią harmoniczną w odbitych od powierzchni ciał pikosekundowych impulsach laserowych (Wang 1969).

Informacje o przebiegach czasowych pikosekundowych impulsów laserowych i ich szerokościach daje nie tylko obserwacja wydajności wytwarzania harmonicznych optycznych, ale prostsza obserwacja fluorescencji dwufotonowej oraz kompresji impulsów.

W związku z rozwojem techniki generowania ultrakrótkich impulsów świetlnych dużą uwagę przywiązuje się do badania niestacjonarnych zjawisk optycznych. W polach pikosekundowych impulsów laserowych charakter przebiegu różnorodnych nieliniowych zjawisk jest pod wieloma względami zupełnie inny, aniżeli ma to miejsce w przypadku pól impulsów mikro- i nanosekundowych. Czas trwania ultrakrótkich impulsów ($10^{-12}$ s) jest porównywalny z czasami relaksacji molekuł i czasami ustalania się nieliniowości ciał oraz czasami grupowego zapóźnienia współdziałających w ośrodku fal świetlnych. Dla procesów generowania harmonicznych i procesów parametrycznych istotny jest tylko czas grupowego zapóźnienia fal, warunkujący falowe niestacjonarności.

## 8. NIELINIOWE PODATNOŚCI OPTYCZNE CIAŁ

Procesy wytwarzania harmonicznych optycznych są silnie uwarunkowane rodzajem struktury ciał, a więc kryształów, cieczy i gazów. Konsekwencją badania tych nowych nieliniowych zjawisk jest intensywne poszukiwanie różnorodnych materiałów, w których

te zjawiska występują bardzo silnie. Nieliniowe własności substancji znajdujemy w trakcie badań doświadczalnych, a także na drodze przewidywań i obliczeń teoretycznych.

Wiele informacji o nieliniowych własnościach elektrycznych i optycznych atomów i molekuł uzyskano badając inne zjawiska, takie jak zjawisko Kerra, indukowana optycznie dwójłomność i nieliniowe rozpraszanie światła laserowego w gazach i cieczach. Dla niektórych atomów i prostych molekuł wykonano teoretyczne obliczenia nieliniowych polaryzowalności rzędu drugiego i trzeciego. Przedyskutowano również własności permutacyjne i liczbę niezależnych składowych tensorów nieliniowej polaryzowalności molekuł dla wszystkich grup punktowych. Dyskutowano również możliwość określania nieliniowych własności optycznych makromolekuł i cząstek koloidalnych.

Nieliniowe podatności optyczne ciał stałych określano za pomocą badania generowania optycznych harmonicznych, a także obliczono metodami klasycznymi na podstawie przybliżonej relacji Millera (1964) między liniowymi i nieliniowymi podatnościami. Bezpośrednie obliczenia ilościowe, metodami perturbacyjnymi mechaniki kwantowej, są bardzo złożone i wykonano je dla półprzewodników III - V grup (Flytzanis 1969) oraz dla niektórych kryształów walencyjnych (Levine 1969). Wielu autorów przeprowadziło teoretyczną analizę permutacyjnej symetrii nieliniowych podatności optycznych dla różnych ciał z uwzględnieniem multipolowych przyczynków elektrycznych i magnetycznych (Kielich 1965) oraz dyspersji nieliniowej. Badano również eksperymentalnie dyspersję nieliniowej podatności półprzewodników kryształu GaP (Chang 1965) oraz nieliniowe własności półprzewodników w dalekiej podczerwieni (Patel 1966).

W omówionych badaniach dużą wagę przywiązuje się do analizy spójności pola promieniowania oraz statystyczno-fluktuacyjnych procesów towarzyszących generowaniu optycznych harmonicznych. Bada się również szereg innych procesów związanych z propagacją ultrakrótkich i intensywnych impulsów laserowych, z ich absorpcją w ciałach rezonansowych oraz statystyką samego procesu powstawania impulsów.

Przy poszukiwaniu nowych materiałów do wytwarzania optycznych harmonicznych należy pamiętać nie tylko o ich dużej nieliniowości, ale również o istnieniu kierunków dopasowania, które pozwalają osiągnąć wzrost natężenia harmonicznych o kilka rzędów wielkości. W związku z tym równie ważnym zagadnieniem jest poszukiwanie nowych metod synchronizacji prędkości fazowych, nie tylko w ciałach anizotropowych, ale przede wszystkim w ciałach izotropowych. W ciałach naturalnie anizotropowych możemy kompensować dyspersję optyczną dzięki istnieniu liniowej dwójłomności optycznej, natomiast w ciałach izotropowych możemy osiągnąć dopasowanie za pomocą dyspersji kołowej dwójłomności, występującej w substancjach optycznie aktywnych. Być może, że w ciałach izotropowych uda się osiągnąć dopasowanie za pomocą zjawiska Faradaya lub innych zjawisk.

Badania optycznych harmonicznych w świetle przechodzącym przez ośrodek dają informacje o jego strukturze i przemianach fazowych, natomiast badania harmonicznych w świetle odbitym dostarczają danych optycznych o własnościach powierzchni ciał, podwójnej warstwie elektrycznej oraz zjawiskach powierzchniowych na granicy dwóch środowisk (np. gaz-ciało stałe, ciecz-ciało stałe, gaz-ciecz, elektrolit-półprzewodnik itp.).

Tablica VI.7

**Elektryczne i elektrooptyczne własności ważniejszych kryształów ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych w temperaturze pokojowej ($\varepsilon_{ij}^T$ i $r_{ijk}^T$ wartości mierzone statycznie przy stałym naprężeniu, $\varepsilon_{ij}^S$ i $r_{ijk}^S$ wartości mierzone dynamicznie przy stałym odkształceniu)**

| Kryształ | Klasa | Temperatura Curie $T_c$ °C | Wartości składowych tensora przenikalności elektrycznej $\varepsilon_{ij}$ | Wartości składowych tensora elektrooptycznego $r_{ijk}$ $10^{-10}$ cm/V |
|---|---|---|---|---|
| $(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$ | 2 | 49 | $\varepsilon_{xx}=10,\ \varepsilon_{yy}=70,\ \varepsilon_{zz}=8$ | |
| $BaNaNb_5O_{15}$ | *mm*2 | 560 | $\varepsilon_{xx}=246,\ \varepsilon_{yy}=242,\ \varepsilon_{zz}=51$ | |
| $BaTiO_3$ | 4*mm* | 120 | $\varepsilon_{xx}^T=5000,\ \varepsilon_{xx}^S=2000,\ \varepsilon_{zz}^T=200,\ \varepsilon_{zz}^S=100$ | $r_{yyz}^T=1640,\ r_{xxz}^S=8,\ r_{yyz}^S=820,\ r_{zzz}^S=20$ |
| $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ | 4*mm* | 420 | $\varepsilon_{xx}=309,\ \varepsilon_{zz}=100$ | |
| $KH_2PO_4$(KDP) | $\bar{4}2m$ | −158 | $\varepsilon_{xx}=45,\ \varepsilon_{zz}=21$ | $r_{xyz}^T=10{,}3,\ r_{zyx}^T=8{,}8,\ r_{xyz}^S=9{,}7$ |
| $NH_4H_2PO_4$(ADP) | $\bar{4}2m$ | −125 | $\varepsilon_{xx}=58,\ \varepsilon_{zz}=14$ | $r_{xyz}^T=8{,}5,\ r_{zyx}^T=23{,}4,\ r_{xyz}^S=5{,}5$ |
| $KH_2AsO_4$(KDA) | $\bar{4}2m$ | −176 | $\varepsilon_{xx}=54,\ \varepsilon_{zz}=20$ | $r_{xyz}^T=10{,}9,\ r_{zyx}^T=12{,}5$ |
| $RbH_2PO_4$(RDA) | $\bar{4}2m$ | −126 | $\varepsilon_{xx}=48,\ \varepsilon_{zz}=24$ | |
| $LiNbO_3$ | 3*m* | 1200 | $\varepsilon_{xx}^T=84,\ \varepsilon_{xx}^S=43,\ \varepsilon_{zz}^T=30,\ \varepsilon_{zz}^S=28$ | $r_{yyy}^T=3{,}3$ - $6{,}7,\ r_{xxz}^S=8{,}6\ r_{yyy}^S=3{,}4,$ $r_{yyz}^T=32,\ r_{yyz}^S=28,\ r_{zzz}^S=30{,}8$ |
| $LiTaO_3$ | 3*m* | 665 | $\varepsilon_{xx}^T=51,\ \varepsilon_{xx}^S=41,\ \varepsilon_{zz}^T=45,\ \varepsilon_{zz}^S=43$ | $r_{xxz}^S=7,\ r_{zzz}^S=30,\ r_{yyz}^S=20,\ r_{yyy}^S=1$ |

Nieliniowe własności optyczne materii przejawiają się w wielu innych procesach. Do ważniejszych z tych nieliniowych zjawisk optycznych zaliczyć należy procesy wielofotonowe, procesy parametryczne, zjawiska stymulowanego rozpraszania Rayleigha, Ramana i Brillouina, samoogniskowanie światła oraz nieliniową aktywność optyczną i nasycenie optyczne. W zjawiskach tych, obok procesów elektronowych i jonowych, niekiedy ważną rolę odgrywa optyczna reorientacja molekularna, wykorzystana w nowej metodzie generowania silnych impulsów pikosekundowych przez lasery.

Nieliniowe kryształy do wytwarzania harmonicznych muszą być dostępne w postaci monokryształów i wykazywać znaczną asymetrię własności, posiadać duży współczynnik załamania światła i dużą dwójłomność optyczną, a także przezroczystość w szerokim zakresie widmowym. Oprócz stosowanych dotychczas standardowych materiałów, takich jak kryształy kwarcu, KDP i ADP, odpowiednie własności w zakresie podczerwieni posiadają również kryształy $Ag_3AsS_3$ i $Ag_3SbS_3$, które można wyhodować w postaci dużych pojedynczych kryształów o znacznej dwójłomności optycznej i braku czułości na zmiany temperaturowe. W tych przypadkach, gdy hodowla odpowiednich monokryształów nie jest możliwa lub zbyt trudna, możemy stosować metodę proszkową, która pozwala na szybkie przebadanie nieliniowych własności optycznych wielu nowych materiałów.

Nieliniowe podatności optyczne ciał stałych określono metodą badania optycznych harmonicznych, co pozwoliło uzyskać dane ilościowe dla ponad 100 organicznych i nieorganicznych (naturalnych lub syntetycznych) kryształów (Bechman 1969).

Ferroelektryki wyróżniają się dużą wartością przenikalności elektrycznej i współczynników elektrooptycznych (tablica VI.7), silnym piezoefektem i występowaniem pętli histerezy. Odkrycie laserów i rozwój elektroniki kwantowej stworzyły warunki do wszechstronnych badań nieliniowych własności optycznych kryształów ferroelektrycznych, które znalazły szerokie zastosowanie w nieliniowych układach optycznych, powielaczach i mieszaczach częstości, parametrycznych generatorach optycznych, modulatorach światła spójnego oraz innych nowoczesnych urządzeniach optoelektronicznych (Helsztyński 1969, Mustiel 1974). Wymienione zastosowania ferroelektryków przyczyniły się równocześnie do rozwoju badań ich własności fizycznych. Między innymi zbadano dokładniej strukturę znanych dawniej ferroelektryków oraz odkryto nowe klasy ferroelektryków o różnorodnej strukturze krystalograficznej i różnorodnym składzie chemicznym.

Elektrooptyczne własności dowolnego dielektryka opisane są rozwinięciem

$$\Delta\varepsilon_{ij}^{-1} = r_{ijk} E_k(0) + R_{ijkl} E_k(0) E_l(0) + \dots, \tag{62}$$

gdzie pierwszy wyraz określa liniowy efekt elektrooptyczny (22e), występujący tylko w kryształach bez środka symetrii. Następny człon z tensorem czwartej rangi $R_{ijkl}$ określa kwadratowy efekt elektrooptyczny, który występuje we wszystkich dielektrykach (np. w gazach lub cieczach jako efekt Kerra). Informacje otrzymane z badań obu tych efektów elektrooptycznych pokrywają się z informacjami wynikającymi z badań nieliniowych zjawisk optycznych (Di Domenico 1969).

Badania liniowych jak i nieliniowych własności optycznych ferroelektryków dostarczają nowych informacji o zmianach ich struktury krystalicznej i mechanizmach przejść

fazowych (Van der Ziel 1964, Miller 1964, Suworow 1968, Häfele 1970, Vogt 1971, 1972, Iio 1973, Nordland 1973, Inoue 1974, Valade 1974, Pandarese 1974). W kryształach doznających przemiany fazowej pierwszego rodzaju obserwuje się w temperaturze Curie gwałtowne malenie do zera nieliniowej podatności optycznej. Temperaturowa zależność tensora nieliniowej podatności drugiego rzędu może być zapisana w postaci rozwinięcia (Miller 1964):

$$\chi_{ijk}(T)=\chi_{ijk}(0)+\chi^{s}_{ijkl}P^{s}_{l}(T)+\ldots, \tag{63}$$

gdzie $\chi_{ijk}(0)$ określa nieliniową podatność niezależną od temperatury, charakterystyczną dla fazy paraelektrycznej, wyraz z tensorem $\chi^{s}_{ijkl}$ określa zmianę nieliniowej podatności wywołaną przejściem fazowym, przy czym $\boldsymbol{P}^{s}(T)$ jest spontaniczną polaryzacją elektryczną zależną od temperatury ciała.

Zjawiska wytwarzania harmonicznych optycznych, szczególnie drugiej harmonicznej, odzwierciedlają strukturę krystaliczną ferroelektryków oraz uporządkowanie bliskiego i dalekiego zasięgu (Vogt 1973, 1974). Tymi metodami określono nie tylko podatności nieliniowe drugiego i trzeciego rzędu (Herman 1973, 1974, Diels 1974, Levenson 1974), ale również wyższych rzędów: czwartego i piątego (Achmanow 1974, 1975). Z drugiej strony rozwinięto teorie różnorodnych aspektów procesów wytwarzania harmonicznych (Kołodziejczak 1967, 1968, Wang 1968, Bloembergen 1969, Chemla 1971, Rudnick 1971, Walls 1971, Chmela 1973, Tang 1973, Haris 1973, 1974, Leung 1974), a także nieliniowych podatności optycznych (Bedaux 1973, Zawadzki 1974, Sufczyński 1974). Przy obliczeniach wartości nieliniowych podatności stosowano różne proste modele i przybliżenia, które pozwoliły na dokonanie porównań z danymi doświadczalnymi (Levine 1969, 1970, 1973, 1974, Flytzanis 1968, 1969, Aspnes 1972, Tang 1973, Scholl 1973, Bergman 1974, Jerphagnon 1974, Choy 1975, Oudar 1975). Badano również teoretycznie i doświadczalnie dyspersję nieliniowych podatności optycznych (Simon 1968, Flytzanis 1972, Wynne 1972, Levenson 1974, Lotem 1974), która związana jest z odstępstwem od zasady symetrii Kleinmana (Chemla 1972, Sing 1972, Levine 1973, Lynch 1974).

W wielu przypadkach można wykonać obliczenia nieliniowych podatności na podstawie prostego związku Millera (1964) między składowymi głównymi tensora nieliniowej podatności $\chi^{2\omega}_{ijk}$ i liniowej podatności $\chi^{\omega}_{ij}$

$$\chi^{2\omega}_{ijk}=\chi^{2\omega}_{ii}\chi^{\omega}_{jj}\chi^{\omega}_{kk}\delta^{2\omega}_{ijk}. \tag{64}$$

Związek (64), który stosuje się do kryształów piezoelektrycznych i innych materiałów bez centrum symetrii, może być uogólniony do postaci:

$$\chi^{\omega_3}_{ijk}=\chi^{\omega_3}_{il}\chi^{\omega_1}_{jm}\chi^{\omega_2}_{kn}\delta^{\omega_3}_{lmn}. \tag{65}$$

Opracowano metody pomiaru dyspersji i absorpcji tensorów nieliniowej podatności, które są rzeczywiste tylko wtedy, gdy ośrodek jest przezroczysty zarówno dla częstości podstawowej jak i częstości harmonicznych, natomiast są wielkościami zespolonymi, gdy ośrodek jest pochłaniający dla wszystkich częstości. Przeprowadzono również dokładne badania bezwzględnych wartości nieliniowych podatności oraz ich względnych wartości i znaków (Jerphagnon 1970, Miller 1970). Doniesiono również o obserwacji drugiej harmonicznej w warunkach dopasowania fazowego indukowanego akustycznie

**Wartości składowych tensora nieliniowej podatności $d_{ijk}^{2\omega} \equiv \chi_{ijk}^{2\omega}$ wyznaczone za pomocą pomiarów promieniowania drugiej harmonicznej**

| Materiały | Symetria | Wartości współczynnika załamania światła | | Długość fali lasera $10^{-7}$ cm | Wartości składowych $d_{ijk}^{2\omega}$ $10^{-9}$ jES | Literatura |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | zwyczajny $n_0$ | nadzwyczajny $n_e$ | | | |
| $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ | $4mm$ | 2,208 | 2,112 | 1064 | $d_{113}=-22$<br>$d_{333}=-42$ | [1–4] |
| $BaTiO_3$ | $4mm$ | 2,338 | 2,298 | 1058 | $d_{113}=-57$<br>$d_{333}=-21$ | [4–6] |
| $KH_2PO_4$(KDP) | $\bar{4}2m$ | 1,502 | 1,464 | 1064 | $d_{123}=d_{321}=$<br>$=1,5$ | [7, 8] |
| $NH_4H_2PO_4$(ADP) | $\bar{4}2m$ | 1,504 | 1,467 | 1064<br>694,3 | $d_{321}=1,8$<br>$d_{321}=1,4$ | [7]<br>[5] |
| $AlPO_4$ | 32 | 1,516 | 1,525 | 1058,2 | $d_{111}=1,3$ | [9] |
| $SiO_2$ (kwarc) | 32 | 1,535 | 1,544 | 1064 | $d_{111}=1,2$ | [5, 7] |
| Se | 32 | 2,78 | 2,58 | 10600 | $d_{111}=363$ | [7, 10] |
| Te | 32 | 6,240 | 4,795 | 10591,5 | $d_{111}=10200$ | [7] |
| $LiNbO_3$ | $3m$ | 2,241 | 2,158 | 1058,2 | $d_{222}=9,5$<br>$d_{311}=-17,9$<br>$d_{333}=-124,5$ | [4, 11] |
| $LiTaO_3$ | $3m$ | 2,139 | 2,143 | 1058,2 | $d_{222}=6,5$<br>$d_{311}=-3,9$<br>$d_{333}=-60,0$ | [4, 11] |
| $Ag_3AsS_3$ | $3m$ | 2,576 | 2,807 | 1152 | $d_{222}=75$<br>$d_{311}=45$ | [12] |
| $LiJO_3$ | 6 | 1,860 | 1,719 | 1084,5<br><br>1064 | $d_{311}=-17$<br>$d_{333}=-13$<br>$d_{311}=-17,9$<br>$d_{333}=-18,6$ | [4, 13]<br>[4, 14] |
| CdSe | $6mm$ | 2,449 | 2,469 | 10600 | $d_{113}=115$<br>$d_{311}=105$<br>$d_{333}=200$ | [4, 10, 15, 16] |
| CdS | $6mm$ | 2,321 | 2,304 | 1058,2 | $d_{113}=-60$<br>$d_{311}=-55$<br>$d_{333}=100$ | [4, 15, 16] |
| ZnS | $6mm$ | 2,290 | 2,294 | 10600 | $d_{113}=50$<br>$d_{311}=45$<br>$d_{333}=89$ | [10, 15, 16] |
| ZnO | $6mm$ | 1,944 | 1,959 | 1058,2 | $d_{113}=7$<br>$d_{311}=7$<br>$d_{333}=-22$ | [4, 9] |
| CdTe | $\bar{4}3m$ | 2,69 | — | 10600 | $d_{123}=400$ | [10] |
| GaSb | $\bar{4}3m$ | 3,80 | — | 10600 | $d_{123}=1510$ | [17] |

cd. tabl. VI.8

| Materiały | Symetria | Wartości współczynnika załamania światła | | Długość fali lasera $10^{-7}$ cm | Wartości składowych $d_{ijk}^{2\omega}$ $10^{-9}$ jES | Literatura |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | zwyczajny $n_o$ | nadzwyczajny $n_e$ | | | |
| GaAs | $\bar{4}3m$ | 3,50 | – | 10600 | $d_{123}=880$ | [17] |
| GaP | $\bar{4}3m$ | 3,10 | – | 10600 | $d_{123}=260$ | [17] |
| InSb | $\bar{4}3m$ | 3,95 | – | 1060 | $d_{123}=1650$ | [15, 16] |
| InAs | $\bar{4}3m$ | 3,49 | – | 10600 | $d_{123}=1000$ | [10,17] |
| CuCl | $\bar{4}3m$ | 1,933 | – | 10600 | $d_{123}=30$ | [18] |


[1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Phys. Rev. Lett., 1961, **7**, 118.
[2] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenhoff, C. M. Savage, Phys. Rev. Lett., 1962, **8**, 21.
[3] L. G. Van Uitert, S. Singh, H. J. Levinstein, J. E. Geusic, W. A. Bonner, Appl. Phys. Lett., **11**, 1967, 161; 1968, **12**. 224.
[4] R. C. Miller, W. A. Nordland, Phys. Rev., 1970, **A2**, 4896.
[5] R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. Savage, Phys. Rev. Lett., 1963, **11**, 146.
[6] R. C. Miller, Phys. Rev., 1963, **131**, 95; **A 134**, 1964, 1313.
[7] J. G. Bergman, Jr., S. K. Kurtz, Mater. Sci. Eng., 1969/79, **5**, 235.
[8] W. A. Nordland, Ferroelectrics, 1971, **2**, 57.
[9] R. C. Miller, Appl. Phys. Lett., 1964, **5**, 17.
[10] C. K. N. Patel Phys. Rev. Lett., 1966, **16**, 613.
[11] R. C. Miller, A. Savage, Appl. Phys. Lett , 1966, **9**, 169.
[12] K. F. Hulme, O. Jones, P. H. Davies, M. Y. Hobden, Appl. Phys. Lett., 1967, **10**, 133.
[13] F. R. Nash, J. G. Bergman, Jr., G. D. Boyd, E. H. Turner, J. Appl. Phys., 1969, **40**, 5201.
[14] J. Jerphagnon, Appl. Phys. Lett., 1970, **16**, 298.
[15] B. F. Levine, Phys. Rev. Lett., 1970, **25**, 440.
[16] S. Kielich, Opto-electronics, **2**, 1970, 125; Ferroelectrics, 1972, **4**, 257.
[17] J. J. Wynne, N. Bloembergen, Phys. Rev., **188**, 1969, 1211.
[18] D. Chemla, P. Kupecek, C. Schwartz, C. Schwab, A. Goltzene, IEEE J. Quantum Electronics, 1971, QE-7, 126.


(Boyd 1970). Być może uda się znaleźć inne nowe i pomysłowe metody dopasowania fazowego za pomocą innych zjawisk i czynników zewnętrznych, takich jak pole elektryczne lub magnetyczne, przepływ, ciśnienie, naprężenia mechaniczne itp. Wartości nieliniowych podatności, wyznaczone za pomocą badań generowania harmonicznych, zestawiono w tablicy VI.8.

## 9. OSIĄGNIĘCIA I ZNACZENIE OPTYKI NIELINIOWEJ

Pomyślne wyniki badań własności optycznych różnorodnych materiałów silnie nieliniowych, dokładne poznanie procesu oddziaływania intensywnych fal elektromagnetycznych w materii pozwoliły na osiągnięcie szybkiego postępu badań w dziedzinie wytwarzania harmonicznych światła, zarówno o generacji ciągłej jak i impulsowej oraz ultrakrótkiej. W specjalnych warunkach możemy osiągnąć znaczną wydajność konwersji drugiej harmonicznej (od 50 do 100%), co umożliwia wykorzystanie harmonicznych optycznych jako nowych źródeł intensywnego ultrafioletu oraz innych fal elektromagnetycznych. Wytwarzanie częstości sumacyjnych oraz różnicowych dostarcza użytecznych, nadających się do strojenia, źródeł dalekiej podczerwieni i mikrofal. Harmoniczne optyczne

oraz ich własności polaryzacyjne znalazły zastosowanie przy pomiarze czasu trwania ultrakrótkich impulsów laserowych.

Wytwarzanie optycznych harmonicznych oraz procesy mieszania częstości światła laserowego stanowią nową i obiecującą metodę badania własności kryształów i innych materiałów, a więc ich dyspersji optycznej, położenia i intensywności pasm absorpcyjnych, ustalania symetrii mikroskopowej i makroskopowej ciał, ich struktury oraz ilościowego określania nieliniowych podatności optycznych. Badania harmonicznych, zarówno w świetle przechodzącym jak i odbitym, pozwoliły na doświadczalne sprawdzenie podstawowych praw odbicia i załamania światła, które, jak się okazało, mają w ogólności charakter nieliniowy. Znajomość tego, jak długo zachowują swoją ważność prawa optyki klasycznej, a kiedy zaczynają interweniować nieliniowe prawa załamania i odbicia światła ma szczególne znaczenie dla zrozumienia i przewidywań właściwego działania nowych urządzeń optoelektronicznych pracujących w warunkach bardzo intensywnego promieniowania laserowego.

Chociaż natężenie harmonicznych w świetle odbitym jest znacznie mniejsze niż w świetle przechodzącym, to dają one możliwość badania nieliniowości optycznych w materiałach pochłaniających. W ten sposób badać możemy zarówno wewnętrzną mikrostrukturę ciał, jak i ich powierzchniowe własności, szczególnie w kontakcie z innymi substancjami. Poznajemy elektronowe, atomowe, molekularne i jonowe własności materii w szerokim zakresie częstości, od ultrafioletu, poprzez zakres widzialny, podczerwień i daleką podczerwień aż do pasma milimetrowego. Okazało się, że nowe zjawiska optyczne są nie tylko odzwierciedleniem nieliniowych własności optycznych materii w elektrycznym przybliżeniu dipolowym, ale w przypadku ciał centrosymetrycznych istota niektórych z nich tkwi w multipolowych polaryzacjach elektrycznych i magnetycznych. Badania wielofotonowego rozpraszania światła w gazach dostarczają bezpośrednich danych o nieliniowych polaryzowalnościach atomów i molekuł, natomiast w stanach zgęszczonych otrzymujemy ponadto cenne informacje o funkcjach korelacji międzydrobinowych, analizowanych w mechanice statystycznej.

Dotychczasowe badania pokazały, że wytwarzanie drugiej harmonicznej związane jest głównie z procesami elektronowymi, natomiast w zjawiskach Pockelsa i prostowania optycznego mamy do czynienia z procesami elektronowo-jonowymi.

Do wytwarzania drugiej harmonicznej światła stosuje się płytki wycięte z odpowiednio zorientowanych monokryształów. Stosowanie próbek monokrystalicznych, obok wielu zalet, związane jest niestety z pewnymi trudnościami technologicznymi wyhodowania odpowiednio dużych kryształów jednorodnych o wysokiej jakości optycznej i mechanicznej. Trudności te omija metoda proszkowa, zaproponowana niezależnie przez Grajęę (1968, 1970), Kurtza i Perry (1968) oraz Filimonowa i Suworowa (1969). W metodzie tej wystarczają drobne kryształki o nienajlepszej jakości, przy czym zbędna jest trudna i pracochłonna obróbka mechaniczna. Metoda proszkowa jest prosta (rys. VI.3) i szybko dostarcza informacji o strukturze badanej substancji, co ma szczególne znaczenie dla poszukiwania nowych materiałów do badań w optyce nieliniowej. Na podstawie charakteru zależności mocy drugiej harmonicznej od średnich rozmiarów ziaren proszku można ustalić czy dany kryształ posiada kierunek dopasowania fazowego.

Dużą wydajność promieniowania drugiej harmonicznej osiąga się przy użyciu kryszta-

łów o najwyższej jakości optycznej, tj. posiadających idealną strukturę krystalograficzną i pozbawionych jakichkolwiek domieszek czy defektów. Rabin (1969) pierwszy zwrócił uwagę na fakt, że w ciałach posiadających środek symetrii defekty sieci krystalicznej mogą powodować generację drugiej harmonicznej. Mianowicie odpowiednie defekty sieci krystalicznej zmieniają lokalną symetrię kryształu, która nie ma środka symetrii. Badania drugiej harmonicznej światła w kryształach z defektami mogą stać się nową metodą badania dynamiki sieci krystalicznej, pozwalającą śledzić rozkład i reorientację defektów, ich dyfuzję lub znikanie. Metoda ta pozwoli również określić rodzaj defektów wywołanych w krysztale napromieniowaniem lub innymi czynnikami zewnętrznymi (Graja 1973).

Należy oczekiwać, że ciągłe doskonalenie techniki laserowej pozwoli odkryć nowe nieliniowe zjawiska magnetooptyczne w półprzewodnikach (Kołodziejczak 1971, Kowalczyk 1971) oraz dielektrykach (Kielich i Zawodny 1971, 1973).

## LITERATURA DO ROZDZIAŁU VI


Abakumov, G. A., Simonov, A. P., F adeev, V. V., Kharitonov, L. A., Khokhlov, R. V., Z.E.T.F. Pisma, 1969, **9**, 15.

Abakumov, G. A., Simonov, A. P., Fadeev, V. V., Kasymdganov, M. A., Kharitonov, L. A., Khokhlov, R. V., Opto-electronics, 1969, **1**, 205.

Abelès, F. *Optical Properties of Solids*, North–Holland, Amsterdam 1972.

Agranovich, V. M., Ginzburg, V. L. *Spatial Dispersion in Crystal Optics and Theory of Excitons*, Wiley, New York 1965.

Akhmanov, S. A., Chirkin, A. S. *Statistical Effects in Nonlinear Optics*, Izd. Moskovskogo Universiteta. Moskwa 1971.

Akhmanov, S. A., Khokhlov, R. V. *Problemy nyelineynoy optiki*, Akad. Nauk SSSR, Moskwa 1964.

Akhmanov, S. A., Kovrigin, A. I., Piskarskas, A. S., Khokhlov, R. V., Z.E.T.F., Pisma, 1965, **2**, 233.

Akhmanov, S. A., Khokhlov, R. V., Usp. Fiz. Nauk, 1966, **88**, 439; 1968, **95**, 231.

Akhmanov, S. A., Sukhorukov, A. P., Khokhlov, R. V., Usp. Fiz. Nauk. 1967, **93**, 19.

Akhmanov, A. G., Akhmanov, S. A., Zhdanov, B. V., Kovrigin, A. I., Podskomskaya, N. K., Khokhlov, R. V., Z.E.T.F., Pisma, 1969, **10**, 244.

Akhmanov, S. A., Dubovik, A. N., Salmyel, S. M., Tomov, I. V., Tunkin, V. G., Z.E.T.F., Pisma 1974, **20**, 264.

Akhmanov, S. A., Martinov, V. A., Salmyel, S. M., Tunkin, V. G., Z.E.T.F., Pisma, 1975, **22**, 143.

Armstrong, J. A., Bloembergen, N., Ducuing, J., Pershan, P. S., Phys. Rev., 1962, **127**, 1918.

Arecchi, F. T., Schulz-Dubois, E. O. *Laser Handbook*, North–Holland, Amsterdam 1972.

Aspens, D. E., Phys. Rev., 1972, **B6**, 4648.

Basov, N. G., Kriukov, P. G., Letokhov, V. S., Senatskii, J. V., IEEE J. Quantum Electronics, 1968, QE-**4**, 606.

Basov, N. G., Kriukov, P. G., Senatskii, J. V., Chekalin, S. V., Z.E.T.F., 1969, **57**, 1175.

Bass, M., Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., Weinreich, G., Phys. Rev. Lett., 1962, **8**, 18.

Bechman, R., Kurtz, S. K. *Second Harmonic Generation of Light in Crystalline Solids*, Landolt–Börnstein, Group III, Vol. 2, Springer–Verlag, Berlin 1969, 167.

Bedeaux, D., Bloembergen, N., Physica 1973, **69**, 57.

Bergman, J. G., Crane, G. R., Chem. Phys., 1974, **60**, 2470.

Bergman, J. G., Jr., Kurtz, S. K., Materials Sci. Engineering, 1969/70, **5**, 235.

Bey, P. P., Giuliani, J. F., Rabin, H., Phys. Rev. Lett., 1967, **19**, 819. IEEE J. Quantum Electronics, 1968, **QE-4**, 932.

Bjorkholm, J. E., Siegman, A. E., Phys. Rev., 1967, **154**, 851.
Bjorklund, G. C., IEEE J. Quantum Electronics, 1975 **QE-11**, 287.
Bloembergen, N., Pershan, P. S., Phys. Rev., 1962, **128**, 606.
Bloembergen, N. *Nonlinear Optics*, Benjamin, W. A., New York 1965.
Bloembergen, N., Optica Acta, 1966, **13**, 311.
Bloembergen, N., Simon, N. J., Lee, C. H., Phys. Rev., 1969, **181**, 1261.
Bloembergen, N., Burns, W. K., Matshuoka, M., Optics Comm., 1969, **1**, 195.
Bloembergen, N., Shen, Y. R., Phys. Rev., 1964, **A133**, 37.
Bolognesi, G. P., Mezzetti, S., Pandarese, F., Optics Comm., 1973, **8**, 267.
Boyd, G. D., Kleinman, D. A., J. Appl. Phys., 1968, **39**, 3597.
Boyd, G. D., Nash, F. R., Nelson, D. F., Phys. Rev. Lett., 1970, **24**, 1298.
Brown, F., Parks, R. E., Sleeper, A. M., Phys. Rev. Lett., 1965, **14**, 1029.
Butcher, P. N. *Nonlinear Optical Phenomena*, Columbus, Ohio State University 1965.
Byer, R. L., Ann. Rev. Materials Sci., 1974, **4**, 147.
Chang, R. K., Ducuing, J., Bloembergen, N., Phys. Rev. Lett., 1965, **15**, 6, 415.
Chemla, D., Kupecek, P., Rev. Phys. Appl., 1971, **6**, 31.
Chemla, P., Czechoslovak Acad. Sci., 1973, **B23**, 719.
Chemla, D., Jerphagnon, J., Appl. Phys. Lett. 1972, **20**, 222.
Chemla, D. S., Oudar, J. L., Jerphagnon, J., 1975
Choy, M. M., Giraci, S., Byer, R. L., IEEE J. Quantum Electronics, 1975, **QE-11**, 40.
Deserno, W., Haussühl, S., IEEE J. Quantum Electronics, 1973, **QE-9**, 598.
Di Domenico, M., Wemple, S. H., J. Appl. Phys., 1969, **40**, 720, 735.
Diels, J. C., Schäfer, F. P., Appl. Phys., 1974, **5**, 197.
Dolino, G., Appl. Phys. Lett., 1973, **22**, 123.
Dolino, G., Bachheimer, J. P., Vallade, M., Appl. Phys. Lett., 1973, **22**, 623.
Dowley, M. W., Hodges, E. B., IEEE J. Quantum Electronics, 1968, **QE-4**, 552.
Dowley, M. W., Appl. Phys. Lett., 1968, **13**, 395.
Ducuing, J., Bloembergen, N., Phys. Lett., 1963, **10**, 474.
Filimonov, A. A., Suvorov, V. S., Rez, L. S., Z.E.T.F., 1969, **56**, 1519.
Fin, R. S., Ward, J. F., Phys. Rev. Lett., 1971, **26**, 285.
Fischer, R., Opto-electronics, 1973, **5**, 503.
Flytzanis, C., Phys. Rev., 1972, **B6**, 1264.
Flytzanis, C., Ducuing, J., Phys. Lett., 1968, **A26**, 315; 1969, **178**, 1218.
Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., Weinreich, G., Phys. Rev. Lett., 1961, **7**, 118.
Franken, P. A., Ward, J. F., Rev. Mod. Phys., 1963, **35**, 23.
Freund, I., Phys. Rev. Lett., 1967, **19**, 1288; Chem. Phys. Lett., 1968, **1**, 551. I.
Freund, I., Kopf, L., Phys. Rev. Lett., 1970, **24**, 1017.
Gerlach, H., Optics Comm., 1974, **12**, 405.
Geusic, J. E., Levinstein, H. J., Singh, S., Smith, R. G., Van Uitert, L. G., Appl. Phys. Lett., 1968, **12**, 306.
Giordmaine, J. A., Phys. Rev. Lett., 1962, **8**, 19; Phys. Rev., 1965, **A138**, 1599.
Giordmaine, J. A., Rentzepis, P. M., J. Chem. Phys., 1967, **1**, 215.
Goldberg, L. S., Schnur, J. M., Appl. Phys. Lett., 1969, **14**, 306; Radio and Electronics Engineer, 1970, **39**, 279.
Graja, A., Phys. Stat. Sol., 1968, **K27**, 93; Acta Phys. Polon., 1969, **36**, 283; 1970, **A37**, 539; Postępy Fiz., 1967, **18**, 593; 1973, **24**, 499, 655.
Harris, S. E., Phys. Rev. Lett., 1973, **31**, 341.
Harris, S. E., Lidow, D. B., Phys. Rev. Lett., 1974, **33**, 674.
Harvey, A. F. *Coherent Light*, Wiley, London 1970.
Häfele, H. G., Wachernig, C., Irslinger, C., Grisar, R., Nitsche, R., Phys. Stat. Sol. 1970, **42**, 531.
Hauchecorne, G., Kerherve, F., Mayer, G., J. Physique, 1971, **32**, 47.
Haueisen, D. C., Mahr, H., Phys. Rev., 1973, **B8**, 2969.

Helsztyński, J. *Modulacja światła spójnego*, WNT, Warszawa 1969.
Hermann, J. P., Optics Comm. 1973, **9**, 74; 1974, **12**, 102.
Hermann, J. P., Ducuing, J., J. Appl. Phys., 1974, **45**, 5100.
Hermann, J. P., Ricard, D., Ducuing, J., Appl. Phys. Lett., 1973, **23**, 178.
Hofmann, B., Vogt, H., J. Phys., C, Sol. Stat. Phys., 1973, **6**, 543.
Hulme, K. F., Rep. Prog. Phys., 1973, **36**, 497.
Iio, K., J. Phys. Soc. Japan, 1973, **34**, 138.
Iio, K., Yanagi, T., J. Phys. Soc. Japan, 1973, **35**, 1465.
Iio, K., Kusuhara, Y., Hamano, K., Sawada, S., Japan J. Appl. Phys. 1974, **13**, 1299.
Inoue, K., Ishidate, T., Ferroelectrics, 1974, **7**, 105.
Ishidate, T., Inoue, K., Kameyama, H., Ishibashi, Y., J. Phys. Soc. Japan, 1974, **37**, 1176.
Ito, H., Naito, H., Inaba, H., IEEE J. Quantum Electronics, 1974, **QE-10**, 247.
Jerphagnon, J., J. Physique, 1974, **C35**, 89.
Jerphagnon, J., Kurtz, S. K., Phys. Rev., 1970, **B1**, 1667, 1739.
Jha, S. S., Phys. Rev., 1965, **A140**, 2020; 1966, **145**, 500.
Kaczmarek, F., Postępy Fiz., 1969, **20**, 201.
Kaliski, S., Denus, S., Jankiewicz, Z., VI Konferencja Elektronika kwantowa i optyka nieliniowa, Poznań, 22 - 24 kwiecień 1974.
Kato, K., Nakao, S., Japan J. Appl. Phys., 1974, **13**, 1681.
Kerr, E. L., Phys. Rev., 1971, **A4**, 1195.
Kielich, S., Acta Phys. Polon., 1964, **26**, 135; 1966, **29**, 875; 1968, **33**, 89, 141; 1970, **A37**, 205, 719.
Kielich, S., Proc. Phys. Soc., 1965, **86**, 709; Optics Comm., 1969, **1**, 86; 1970, **2**, 197.
Kielich, S., Opto-electronics, 1970, **2**, 125; 1971, **3**, 5; Ferroelectrics, 1972, **4**, 257; Chem. Phys. Lett. 1975, **33**, 79.
Kielich, S., Zawodny, R., Optics Comm., 1971, **4**, 132; Optica Acta 1973, **20**, 867; Acta Phys. Polon., 1973, **A43**, 579.
Kielich, S., Zawodny, R., Proc. Int. Conference on Optical Properties of Highly Transparent Solids, Waterville Valley, New Hampshire, USA, February 3 - 5, 1975.
Kleinman, D. A., Phys. Rev., 1962, **126**, 1977; 1962, **128**, 1761.
Klimontowicz, J. L., *Lasery i optyka nieliniowa*, PWN, Warszawa 1969.
Kołodziejczak, J., Acta Phys. Polon., 1968, **33**, 183; Phys. Stat. Sol., 1967, **24**, 323; 1968, **29**, 645.
Kołodziejczak, J., Postępy Fiz., 1971, **22**, 229.
Kowalczyk, L., Postępy Fiz., 1971, **22**, 407.
Kurtz, S. K., Perry, T. T., J. Appl. Phys., 1968, **39**, 3798
Lee, C. C., Fan, H. Y., Phys. Rev., 1974, **B10**, 703.
Levine, B. F., Phys. Rev. Lett., 1969, **22**, 787; 1970, **25**, 440; Phys. Rev., 1973, **B7**, 2600; 1974, **B10**, 1655.
Levine, B. F., IEEE J. Quantum Electronics, 1973, **QE-9**, 946.
Levenson, M. D., Bloembergen, N., Phys. Rev., 1974, **B10**, 4447.
Levenson, M. D., Bloembergen, N., J. Chem. Phys., 1974, **60**, 1323.
Leung, K. M., Ward, J. F., Orr, B. J., Phys. Rev., 1974, **A9**, 2440.
Lotem, H., Koren, G., Yacoby, Y., Phys. Rev., 1974, **B9**, 3532.
Lotem, H., Yacoby, Y., Phys. Rev., 1974, **B10**, 3402.
Lynch, R. T., Levenson, M. D., Bloembergen, N., Phys. Lett., 1974, **A50**, 61.
Maker, P. D. *Physics of Quantum Electronics*, McGraw-Hill, New York 1966.
Maker, P. D., Terhune, R. W., Nisenoff, M., Savage, C. M., Phys. Rev. Lett., 1962, **8**, 21.
Maker, P. D., Terhune, R. W., Savage, C. M., Third Conference on Quantum Electronics, Paris 1963, Columbia University Press, New York 1964.
Maker, P. D., Terhune, R. W., Phys. Rev., 1965, **A137**, 801.
Mandel, L., Wolf, F., Rev. Mod. Phys., 1965, **37**, 231.
Martin, F. B., Lalanne, J. R., Optics Comm., 1970, **2**, 219.
Mayer, G., Comp. Rend., 1968, **B267**, 54.

Mayer, G., Gires, F., Comp. Rend., 1964, **258**, 2039.
Miller, R. C., Appl. Phys. Lett., 1964, **5**, 17; Phys. Rev., 1964, **A134**, 1313.
Miller, R. C., Savage, A., Phys. Rev., 1962, **128**, 2175.
Miller, R. C., Nordland, W. A., Appl. Phys. Lett., 1970, **16**, 174; Phys. Rev., 1970, **B2**, 4896; 1972, **B5**, 4931.
Miller, R. C., Nordland, W. A., Ballman, A. A., Ferroelectrics, 1974, **7**, 109.
Minck, R. W., Terhune, R. W., Wang, C. C., Appl. Optics, 1966, **5**, 1595.
Mustiel, E. R., Parygin, W. N. *Metody modulacji światła*, PWN, Warszawa 1974.
Neufeld, J., J. Appl. Phys., 1963, **34**, 2549.
Ng, W. K., Woodbury, E. J., Appl. Phys. Lett., 1971, **18**, 550.
Nordland, W. A., Ferroelectrics, 1973, **5**, 287.
Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1957.
Orr, B. J., Ward, J. F., Mol. Phys. 1971, **20**, 513.
Ortman, L., Vogt, H., Optics Comm., 1976, **16**, 234.
Oudar, J. L., Chemla, D. S., Optics Comm. 1975, **13**, 164.
Ożgo, Z., Kielich, S., Physica, 1976, **81**, 151.
Paillette, M., Ann. Phys. Paris, 1969, **4**, 671.
Patel, C. K. N., Slusher, R. E., Fleury, P. A., Phys. Rev. Lett., 1966, **17**, 1011.
Pandarese, F., Panizza, S., Teló, A., Optics Comm. 1974, **12**, 14.
Pershan, P. S., Phys. Rev., 1963, **130**, 919.
Pershan, P. S., van der Ziel, J. P., Malmstrom, L. D., Phys., Rev., 1966, **143**, 574.
Piekara, A. *Nowe oblicze optyki*, PWN, Warszawa 1968.
Piekara, A., Kielich, S., J. Chem. Phys., 1958, **20**, 1297.
Pockels, F. *Lehrbuch der Kristallooptik*, Leipzig 1906.
Rabin, H., Bey, P. P., Phys. Rev., 1967, **156**, 1010.
Rabin, H., Proc. Int. Conf. Technol. at New Delhi, India, January 1969, s. 167.
Rado, W. G., Appl. Phys. Lett., 1967, **11**, 123.
Ready, J. F. *Effects of High-power Laser Radiation*, Academic Press, New York 1971.
Rentzepis, P. M., Giordmaine, J. A., Wecht, K. W., Phys. Rev. Lett., 1966, **16**, 792.
Rez, I. S., Usp. Fiz. Nauk, 1967, **93**, 633.
Ridner, F. L., Good, R. H., Phys. Rev., 1974, **B10**, 4980; 1975, **B11**, 2768.
Rudnick, J., Stern, E. A., Phys. Rev., 1971, **B4**, 4274.
Scholl, F. W., Tang, C. L., Phys. Rev., 1973, **B8**, 4607.
Shelton, J. W., Shen, Y. R., Phys. Rev., 1972, **A5**, 1867.
Sherman, G. H., Coleman, P. D., J. Appl. Phys., 1973, **44**, 238.
Shimizu, F., J. Phys. Soc. Japan, 1967, **22**, 1070.
Simon, H. J., Bloembergen, N., Phys. Rev., 1968, **171**, 1104.
Sing, S., Bonner, W. A., Van Uitert, L. G., Phys. Lett. 1972, **A38**, 407.
Stankowski, J., Graja, A. *Wstęp do elektroniki kwantowej*, WKŁ, Warszawa 1972.
Sufficzyński, M., Optics Comm. 1974, **11**, 382.
Tang, Ch. L., IEEE J. Quantum Electronics, 1973, **QE-9**, 755.
Tang, Ch. L., Bey, P. P., IEEE J. Quantum Electronics, 1973, **QE-9**, 9.
Terhune, R. W., Maker, P. D. *Advances in Lasers*, Vol. 2, Dekker, New York 1968, s. 295.
Terhune, R. W., Maker, P. D., Savage, C. M., Phys. Rev. Lett., 1962, **8**, 404; 1965, **14**, 681.
Topp, M. R., Jones, R. P., Rentzepis, P. M., Optics Comm., 1971, **3**, 264.
Tofield, B. C., Crane, G. R., Bergman, J. G., Chem. Soc. Faraday Trans., 1974, **70**, 1488.
Uematsu, Y., Japan J. Appl. Phys. 1974, **13**, 1362.
Vallade, M., Ferroelectrics, 1974, **7**, 97.
Van der Ziel, J. P., Bloembergen, N., Phys. Rev., 1964, **A135**, 1662.
Vogt, H., Phys. Stat. Sol., 1973, **B58**, 705.
Vogt, H., Ferroelectrics, 1974, **7**, 103; Appl. Phys., 1974, **5**, 85.
Vogt, H., Happ, H., Häfele, H. G., Phys. Stat. Sol., 1970, **A1**, 439.

Vogt, H., Happ, H., Phys. Stat. Sol., 1971, **B44**, 207.
Vogt, H., Weinmann, D., Phys. Stat. Sol., 1972, **A14**, 501.
Volosov, O. D., Raschektaeva, M. J., Optika i Spektroskopia, 1970, **28**, 105.
Walls, D. F., J. Phys. Gen. Phys., 1971, **A4**, 813.
Wang, C. C., Phys. Rev., 1966, **152**, 149.
Wang, C. C., Baerdsen, E. L., Appl. Phys. Lett., 1969, **15**, 396; Phys. Rev., 1969, **185**, 1079; 1970, **B1**, 2827.
Wang, C. C., Dumiński, A. N., Phys. Rev. Lett., 1968, **20**, 668.
Ward, J. F., Franken, P. A., Phys. Rev., 1964, **A133**, 183.
Ward, J. F., New, G. H. C., Proc. Roy. Soc., 1967, **A299**, 238; Phys. Rev., 1969, **185**, 57.
Weiler, M., Zawadzki, W., Lax, B., Phys. Rev., 1967, **163**, 733.
Wynne, J. J., Phys. Rev., 1969, **178**, 1295; 1972, **B6**, 534.
Wynne, J. J., Bloembergen, N., Phys. Rev., 1969, **188**, 1211.
Wyrębski, W. F. *Lasery, właściwości, budowa, zastosowania specjalne*, MON, Warszawa 1975.
Zawadzki, W., Phys. Rev. Lett., 1974, **32**, 1373.
Zernike, F., Midwinter, J. E. *Applied Nonlinear Optics*, Wiley, New York 1973.