

Суд 742512



ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР

Б.В. Бокуть, Н.С. Казак, А.Н. Сердюков

НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Минск 1977

072004



В препринте предложены материальные уравнения для электромагнитного поля в среде с нелинейной оптической активностью и проведено рассмотрение энергетических соотношений. Показано, что при наложении на тензоры нелинейной активности определенных условий симметрии можно переопределить векторы электрической индукции и магнитной напряженности, при этом устанавливается связь используемых материальных уравнений с материальными уравнениями, предложенными другими авторами. Получены ограничения, налагаемые требованием закона сохранения энергии поля на тензоры нелинейной активности. Рассмотрено видоизменение граничных условий, связанное с переопределением векторов поля. Исходя из явного вида псевдотензоров материальных констант третьего и четвертого ранга исследованы особенности проявления линейной электрогирации и нелинейной активности второго порядка в различных классах кристаллов. На основании диаграммной теории возмущений проделан квантовомеханический расчет электрической поляризации и магнитного момента молекулы, связанных с нелинейной оптической активностью.

Печатается по решению ИСО Института физики АН БССР.

1. ВВЕДЕНИЕ

В согласии с [1] нелинейные оптические процессы в средах, обладающих естественной оптической активностью, могут быть разделены на две группы. С одной стороны, обычная оптическая активность может существенно повлиять на характер протекания некоторых уже известных нелинейных процессов. В особенности это касается генерации высших гармоник, смещения частот, генерации разностной частоты и т.д. Теоретическое исследование влияния оптической активности на условия фазового согласования и интенсивность преобразованного излучения было проведено в [2-4]. В частности в [4] в приближении заданного поля решена граничная задача о преобразовании частоты электромагнитных волн в оптически активном кристалле произвольной симметрии и проведен подробный анализ полученных решений для частных случаев распространения волн вдоль оптической оси одноосных кристаллов. В [1-4] получены условия фазового согласования при генерации второй и третьей гармоник вдоль кристаллографических осей третьего и четвертого порядка и исследована зависимость интенсивности преобразованного излучения от свойств падающего на кристалл основного излучения и от расстройки фазовых скоростей.

С другой стороны, в сильных световых полях оказывается существенной зависимость оптических характеристик вещества

(диэлектрической проницаемости, параметров активности и т.д.) от таких полей, что должно повлечь за собой появление нелинейной оптической активности или нелинейной гиротрениции [1], которая приводит к таким явлениям, как нелинейное вращение плоскости поляризации, нелинейный круговой дихроизм и т.д.

Предположение о возможности влияния внешних статических полей на оптическую активность в первом приближении (линейный электрогирационный эффект, или эффект электрооптической активности) впервые было высказано Желудевым [5]. Некоторые возможные варианты наблюдения эффекта квадратичной электрогирации и ее особенности рассматривались в работе [6]. Вопрос о влиянии внешних статических электрического и магнитного полей на оптическую активность обсуждался в [7] в связи с исследованием пространственной дисперсии вблизи линий поглощения. Достаточно подробное теоретическое исследование воздействия постоянных внешних полей на тензор оптической активности кристаллов проведено также в [8].

О результатах экспериментального наблюдения линейного и квадратичного эффектов электрогирации впервые сообщалось в работах О.Г.Влоха [9,10]. В этих работах было установлено, что дополнительный поворот плоскости поляризации света, распространяющегося вдоль оптической оси кварца, одинаков как под действием поля E_x , так и E_y . При этом оказалось, что изменение удельного вращения пропорционально квадрату поля, т.е. связано с квадратичным электрогирационным эффектом. Проведенные измерения дают величину коэффициента квадратичной электрогирации кварца (с учетом показателя преломления) [9, 10] $\beta_{31}^* = (40,6 \pm 3,1) \cdot 10^{-12}$ ед. CGSE при $\lambda = 632,8$ нм. Влияние линейного электрооптического эффекта в таком эксперименте исключалось.

Наблюдение линейной электрооптической гирации [10] проводилось при пропускании линейно поляризованного света перпендикулярно оптической оси через два идентичных образца X-среза кварца по влиянию поля E_x на угол ориентации большой

оси эллипса поляризации относительно направления поляризации падающего луча. Коэффициент линейной электрогирации с учетом показателя преломления оказался равным $[10] \gamma_{11}^* = (12,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$ ед. CGSE при $\lambda = 461$ нм.

О том, что тензор оптической активности также может зависеть от переменных (световых) внешних полей, было указано Ахмановым и Жариковым в работе [1]. В этой работе были исследованы некоторые явления в изотропных средах, к которым должна привести такая зависимость. Электромагнитные свойства среды описывались материальным уравнением

$$\begin{aligned} D'_i = & \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ijk} \nabla_k E_j + \chi_{ijk} E_j E_k + \\ & + \chi'_{ijke} E_j \nabla_k E_k + \theta_{ijke} E_j E_k E_e + \Gamma_{ijkem} E_j E_k \nabla_m E_e, \end{aligned} \quad (I.1)$$

где тензоры χ'_{ijke} и Γ_{ijkem} связаны с нелинейной оптической активностью. Уравнение такого вида связывает, очевидно, электрическую напряженность E с электрической индукцией D' , в определении которой включены члены, обусловленные магнитной частью оптической активности [11]. При этом исключается из рассмотрения напряженность магнитного поля, а уравнения Максвелла, в отличие от рассмотрения [4,12,13], формулируются для трех векторов E , D' и B . Однако в таком подходе усложняется рассмотрение энергетических соотношений и получение граничных условий в связи с необходимостью введения вектора напряженности магнитного поля [14]. Установление формы закона сохранения электромагнитной энергии для сред с нелинейной оптической активностью представляет интерес с точки зрения выяснения ограничений, налагаемых на тензоры χ'_{ijke} и Γ_{ijkem} требованием сохранения энергии. В статье [1] эти ограничения остались невыясненными. Кроме того возникает вопрос о более подробном исследовании особенностей проявления эффекта нелинейной оптической активности в кристаллах различных классов [14,35].

В работе [15] теоретически исследовано влияние внешнего

лазерного поля на прохождение слабого сигнала в среде с нелинейной оптической активностью. В рамках молекулярной теории в [15] также получено выражение для усредненного по времени нелинейного вклада в угол поворота плоскости поляризации распространяющегося в изотропной среде мощного излучения. Представляет интерес использовать микроскопический подход, хотя бы качественно, для выяснения связи между тензорами нелинейной электрической и магнитной активности аналогично тому, как это проделано для линейной связи в [16].

Детальное теоретическое и экспериментальное изучение явления нелинейной оптической активности может дать значительную информацию о строении вещества и найти широкое применение в стереохимии, препаративной химии, биологии и других разделах науки, в частности для управления поляризацией и частотного преобразования излучения оптических квантовых генераторов.

2. МАТЕРИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В КРИСТАЛЛАХ С НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

В тех случаях, когда может проявиться зависимость естественной оптической активности от интенсивности поля или от внешних полей, в первую очередь возникает вопрос о соответствующем изменении материальных уравнений, выражающих линейную связь между индукциями и напряженностями электромагнитного поля. Для случая слабонелинейных сред такое изменение может быть осуществлено совершенно аналогичным способом, как и для неактивных сред при учете обычных нелинейностей (см., например, [17]).

Рассматривая линейную связь [4]

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}, \quad \mathbf{H} = \mu^{-1} \mathbf{B} - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}} \alpha$$

между векторами \mathbf{D} и \mathbf{H} с одной стороны и \mathbf{E} , \mathbf{B} - с другой, как первые члены разложения по степеням поля и их временным производным, для слабонелинейных сред можем записать

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} - \frac{1}{c} (\alpha + \nu : \mathbf{E} + \tau : \mathbf{E} \mathbf{E}) \dot{\mathbf{B}} + 4\pi \chi : \mathbf{E} \mathbf{E} + 4\pi \theta : \mathbf{E} \mathbf{E} \dot{\mathbf{E}}, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{H} = \mu^{-1} \mathbf{B} - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}} (\alpha + \mathbf{E} : \nu + \mathbf{E} \mathbf{E} : \tau). \quad (2.2)$$

В этих соотношениях $(\nu : \mathbf{E} \dot{\mathbf{B}})_i = \nu_{ikl} E_k \dot{B}_l$, $(\dot{\mathbf{E}} \mathbf{E} : \nu)_i = \nu_{ekl} \dot{E}_e E_k E_l$ и аналогично для остальных членов. Псевдотензоры $\nu = (\nu_{ikl})$ и $\tau = (\tau_{iklm})$, характеризующие свойства среды, связанные с нелинейной оптической активностью, в дальнейшем будем считать вещественными. Тензоры нелинейной восприимчивости $\chi = (\chi_{ikl})$ и $\theta = (\theta_{iklm})$, описывающие обычные нелинейные свойства среды [17], положим симметричными относительно любой перестановки индексов. В приближении недиспергирующей непоглощающей среды это условие, согласно [18], должно выполняться.

Материальные уравнения (2.1), (2.2) позволяют ввести плотность энергии электромагнитного поля и, тем самым, описывают непоглощающую среду. Действительно, вытекающее из уравнений Максвелла

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}, \quad (2.3)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}} \quad (2.4)$$

соотношение

$$c \text{ div } [\mathbf{E} \mathbf{H}] = -(\mathbf{E} \dot{\mathbf{D}} + \mathbf{H} \dot{\mathbf{B}})$$

с использованием связей (2.1), (2.2) принимает форму уравнения непрерывности

$$\text{div } \mathbf{S} = -\dot{w}$$

с вектором Пойнтинга

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E} \mathbf{H}] \quad (2.5)$$

и плотностью энергии

$$w = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{2} (\mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}) - \frac{1}{c} (\mathbf{E} \mathbf{A} \mathbf{B} + \mathbf{E} \mathbf{V} : \mathbf{E} \mathbf{B} + \mathbf{E} \mathbf{T} : \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{B}) + \frac{\pi}{3} \mathbf{E} \mathbf{X} : \mathbf{E} \mathbf{E} + 3\pi \mathbf{E} \mathbf{0} : \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} \right\} \quad (2.6)$$

и, следовательно, выражает закон сохранения энергии электромагнитного поля. Для случая, когда можно пренебречь нелинейными членами в материальных уравнениях, выражение (2.6), как и должно быть, сводится к выражению для плотности энергии в недиспергирующей линейной активной среде [4, I2, I3]. Таким образом, для того, чтобы удовлетворить закону сохранения электромагнитной энергии в среде с нелинейной оптической активностью, решающее значение имеет наличие в (2.2) двух последних членов, откуда следует, что магнитная нелинейная оптическая активность имеет тот же порядок величины, что и электрическая. Квантовомеханическое доказательство этого будет дано ниже.

Попытаемся теперь установить связь предложенных здесь соотношений (2.1), (2.2) с материальным уравнением (I.1), использовавшимся в [I]. Подставляя (2.1), (2.2) в (2.4) и перенося часть членов вправо, получим

$$\text{rot } \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{X} : \mathbf{E} \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{0} : \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \mathbf{A} \text{rot } \mathbf{E} + \text{rot } \mathbf{Z} \mathbf{E} + \mathbf{V} : \mathbf{E} \text{rot } \mathbf{E} + \mathbf{Z} : \mathbf{E} \mathbf{E} \text{rot } \mathbf{E}) + \frac{1}{c} \text{rot} (\dot{\mathbf{E}} \mathbf{E} : \mathbf{V}) + \frac{1}{c} \text{rot} (\dot{\mathbf{E}} \mathbf{E} \mathbf{E} : \mathbf{T}) \quad (2.7)$$

Наложим на тензор \mathbf{V} дополнительное условие симметрии относительно перестановки первых двух индексов

$$v_{ikl} = v_{kil}. \quad (2.8)$$

Тогда члены, содержащие \mathbf{V} в правой части (2.7), можем преобразовать следующим образом

$$\begin{aligned} e_{ilm} v_{kml} \nabla_n (E_k \dot{E}_l) + \frac{\partial}{\partial t} (v_{ikl} E_k e_{ilm} \nabla_n E_m) = \\ = \frac{\partial}{\partial t} (v_{ikl} e_{ilm} - v_{mkl} e_{lni}) E_k \nabla_n E_m. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Вводя тензор нелинейной оптической активности четвертого ранга

$$\chi'_{iklm} = v_{ikl} e_{lm} - v_{mkl} e_{lin}, \quad (2.10)$$

антисимметричный по крайним индексам

$$\chi'_{iklm} = -\chi'_{mlki}, \quad (2.11)$$

выражение (2.9) представим в форме

$$\frac{\partial}{\partial t} (\chi'_{iklm} E_n \nabla_n E_m). \quad (2.12)$$

Совершенно аналогично, потребовав выполнения дополнительной симметрии псевдотензора \mathbf{T} относительно любой перестановки первых трех индексов

$$\tau_{iklj} = \tau_{kilj} = \tau_{lckj} = \tau_{ckij} = \tau_{cijk} = \tau_{cikj} \quad (2.13)$$

и вводя тензор нелинейной оптической активности пятого ранга

$$\Gamma_{iklmn} = \tau_{iklj} e_{jme} - \tau_{cklj} e_{jmi}, \quad (2.14)$$

также антисимметричный по крайним индексам

$$\Gamma_{iklmn} = -\Gamma_{knlmi}, \quad (2.15)$$

два члена в правой части (2.7), содержащие \mathbf{T} , представим следующим образом

$$\begin{aligned} e_{ilm} \tau_{ckjn} \nabla_n (E_k E_j \dot{E}_l) + \frac{\partial}{\partial t} (\tau : \mathbf{E} \mathbf{E} \text{rot } \mathbf{E})_i = \\ = \frac{\partial}{\partial t} (\Gamma_{ikljn} E_k E_l \nabla_j E_n). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Учитывая соотношения (2.12), (2.16), а также равенство

$$\mathbf{A} \text{rot } \mathbf{E} + \text{rot} (\mathbf{E} \mathbf{A}) = [\mathbf{V} \nabla, \mathbf{E}], \quad (2.17)$$

где тензор \mathbf{V} определяется через \mathbf{A} [I4, I9]

$$\mathbf{V} = \mathbf{A} - \hat{\mathbf{A}} \quad (2.18)$$

(индекс "с" означает след тензора), запишем (2.7) в виде

$$\text{rot } \underline{H}' = \frac{1}{c} \underline{D}' \quad (2.19)$$

Здесь переопределенные векторы электрической индукции \underline{D}' и магнитной напряженности \underline{H}' равны

$$\underline{D}' = \varepsilon \underline{E} + 4\pi \chi : \underline{E} \underline{E} + 4\pi \theta : \underline{E} \underline{E} \underline{E} + [\chi \nabla, \underline{E}] + \chi' : \underline{E} \nabla \underline{E} + \Gamma : \underline{E} \underline{E} \nabla \underline{E}, \quad (2.20)$$

$$\underline{H}' = \mu^{-1} \underline{B}. \quad (2.21)$$

Соотношения антисимметрии (2.11), (2.15) позволяют представить тензоры χ' и Γ в следующем виде:

$$\chi'_{iklm} = e_{ijm} \Phi_{jkl}, \quad (2.22)$$

$$\Gamma_{iklm} = e_{ije} \Psi_{jklm}, \quad (2.23)$$

благодаря чему электромагнитные свойства среды с нелинейной оптической активностью могут быть описаны материальным уравнением вида (1.1), где, однако, уже учтены требования закона сохранения энергии:

$$\underline{D}' \doteq \varepsilon \underline{E} + 4\pi \chi : \underline{E} \underline{E} + 4\pi \theta : \underline{E} \underline{E} \underline{E} + [\chi \nabla, \underline{E}] + [\Phi : \underline{E} \nabla, \underline{E}] + [\Psi : \underline{E} \underline{E} \nabla, \underline{E}]. \quad (2.24)$$

Таким образом, свободное электромагнитное поле в нелинейной оптически активной среде с учетом нелинейной активности при выполнении условий (2.8), (2.13) может быть описано уравнениями Максвелла (2.3), (2.19) с переопределенными векторами электрической индукции \underline{D}' и магнитной напряженности \underline{H}' , связь которых с электрической напряженностью \underline{E} и магнитной индукцией \underline{B} выражается соотношениями (2.20), (2.21) соответственно. При этом требование отсутствия поглощения приводит к соотношениям антисимметрии (2.11), (2.15) тензоров χ' и Γ , так что материальное уравнение (2.20) в конечном счете принимает вид (2.24).

Энергетическое рассмотрение электромагнитного поля в оп-

тически активной нелинейной среде, описываемой материальными уравнениями (2.21), (2.24), можно провести следующим образом. Воспользовавшись тождествами

$$[\delta \nabla, \underline{E}] = \chi_c \text{rot } \underline{E} + \text{rot } \delta \underline{E} - \delta' \text{rot } \underline{E},$$

$$[\Phi : \underline{E} \nabla, \underline{E}]_i = \Phi_{ekl} E_k (\text{rot } \underline{E})_i - e_{ije} \Phi_{ekl} E_k \nabla_j E_n - \Phi_{eki} E_k (\text{rot } \underline{E})_e,$$

$$[\Psi : \underline{E} \underline{E} \nabla, \underline{E}]_i = \Psi_{ekml} E_k E_m (\text{rot } \underline{E})_i - e_{ije} \Psi_{ekml} E_k E_m \nabla_j E_n - \Psi_{ekmi} E_k E_m (\text{rot } \underline{E})_e,$$

уравнению (2.19) можно придать следующую форму

$$\text{rot} \{ \mu^{-1} \underline{B} - \frac{1}{c} \dot{\underline{E}} (\alpha + \underline{E} : \underline{v} + \underline{E} \underline{E} : \underline{\tau}) \} = \quad (2.25)$$

$= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \{ \varepsilon \underline{E} - \frac{1}{c} (\alpha + \underline{v} : \underline{E} + \underline{\tau} : \underline{E} \underline{E}) \underline{B} + 4\pi \chi : \underline{E} \underline{E} + 4\pi \theta : \underline{E} \underline{E} \underline{E} \},$
которая, в соответствии с (2.1), (2.2), совпадает с формой уравнения Максвелла (2.4) для неперепределенных векторов \underline{D} и \underline{H} . Умножая теперь левую и правую части уравнения (2.3) скалярно на $\mu^{-1} \underline{B} - \frac{1}{c} \dot{\underline{E}} (\alpha + \underline{E} : \underline{v} + \underline{E} \underline{E} : \underline{\tau}) / c$, а левую и правую части уравнения (2.25) - на \underline{E} и вычитая из первого результата второй, после соответствующих преобразований правой части получим

$$\begin{aligned} \text{div} \frac{c}{4\pi} [\underline{E} (\mu^{-1} \underline{B} - \frac{1}{c} \dot{\underline{E}} (\alpha + \underline{E} : \underline{v} + \underline{E} \underline{E} : \underline{\tau}))] = \\ = - \frac{2}{4\pi} \frac{1}{c} \{ \frac{1}{2} (\underline{E} \underline{E} \underline{E} + \delta \mu^{-1} \underline{B}) + \frac{\chi'}{4\pi} \underline{E} \chi : \underline{E} \underline{E} + \frac{\theta}{4\pi} \underline{E} \theta : \underline{E} \underline{E} \underline{E} - \\ - \frac{1}{c} \underline{E} (\alpha + \underline{v} : \underline{E} + \underline{\tau} : \underline{E} \underline{E}) \dot{\underline{B}} \}. \end{aligned}$$

В итоге мы получили уравнение непрерывности, выражающее закон сохранения электромагнитной энергии в нелинейной оптически активной среде с вектором Пойнтинга

$$\underline{S} = \frac{c}{4\pi} [\underline{E} (\mu^{-1} \underline{B} - \frac{1}{c} \dot{\underline{E}} (\alpha + \underline{E} : \underline{v} + \underline{E} \underline{E} : \underline{\tau}))] \quad (2.26)$$

и плотностью энергии (2.6). В соответствии с (2.2) вектор Пойнтинга (2.26) принимает обычную форму (2.5). В этой связи

следует отметить, что данная в [7] интерпретация вектора $c[\mathbf{E}\mathbf{B}]/4\pi$ как среднего потока энергии электромагнитного поля, а дополнительных слагаемых к вектору Пойнтинга, связанных с пространственной дисперсией, — как среднего потока энергии, переносимого частицами среды, представляется искусственной. Повидимому сумму этих векторов (2.26) следует интерпретировать как обычный полный поток энергии электромагнитного поля.

3. ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Рассмотрим изменение условий, налагаемых на электромагнитное поле на границе оптически активных сред, при переходе к переопределенным векторам магнитной напряженности и электрической индукции. Для линейных уравнений связи такое рассмотрение проведено в [20].

При наличии границы между двумя средами, которые условно будем обозначать I и II, граничные условия для электрической \mathbf{E} и магнитной \mathbf{H} напряженностей, а также электрической \mathbf{D} и магнитной \mathbf{B} индукций свободного электромагнитного поля, описываемого уравнениями Максвелла

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}, \quad (3.1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad (3.2)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}}, \quad (3.3)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0 \quad (3.4)$$

и материальными уравнениями (2.1), (2.2)

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} + 4\pi \chi : \mathbf{E}\mathbf{E} + 4\pi \theta : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} - \frac{1}{c} \alpha(\mathbf{E}) \dot{\mathbf{B}}, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{H} = \mu^{-1} \mathbf{B} - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{E}} \alpha(\mathbf{E}), \quad (3.6)$$

где

$$\alpha_{ij}(\mathbf{E}) = \alpha_{ij} + \nu_{ikj} E_k + \tau_{iklj} E_k E_l, \quad (3.7)$$

как обычно, имеет вид

$$[(\mathbf{E}_I - \mathbf{E}_{II}) \mathbf{q}] = 0, \quad (3.8)$$

$$[(\mathbf{H}_I - \mathbf{H}_{II}) \mathbf{q}] = 0, \quad (3.9)$$

$$(\mathbf{D}_I - \mathbf{D}_{II}) \mathbf{q} = 0, \quad (3.10)$$

$$(\mathbf{B}_I - \mathbf{B}_{II}) \mathbf{q} = 0. \quad (3.11)$$

Здесь \mathbf{q} — вектор нормали к границе раздела сред. Условия (3.8), (3.9) находятся в соответствии с требованием непрерывности нормальной составляющей плотности потока энергии (2.5) на границе двух сред.

Граничное условие для переопределенного вектора магнитной напряженности $\mathbf{H}' = \mu^{-1} \mathbf{B}$ может быть получено из (3.9). Используя соотношение (3.6), из (3.9) получим условие

$$[(\mathbf{H}'_I - \mathbf{H}'_{II}) \mathbf{q}] = \frac{1}{c} [\alpha_I(\mathbf{E}_I) \dot{\mathbf{E}}_I - \alpha_{II}(\mathbf{E}_{II}) \dot{\mathbf{E}}_{II}] \mathbf{q}, \quad (3.12)$$

которому должен подчиняться вектор переопределенной магнитной напряженности \mathbf{H}' на границе двух оптически активных нелинейных сред.

Аналогичным образом из обычного условия непрерывности нормальной составляющей электрической индукции \mathbf{D} (3.10), используя вытекающее из правой части (2.7) и из (2.8), (2.13) соотношение

$$\dot{\mathbf{D}} = \mathbf{D} + \operatorname{rot}(\mathbf{E} \alpha) + \frac{1}{2} \operatorname{rot}(\mathbf{E}\mathbf{E} : \nu) + \frac{1}{3} \operatorname{rot}(\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} : \tau),$$

можно получить граничное условие для переопределенной электрической индукции

$$\begin{aligned}
 (D'_1 - D'_0) \varphi &= \text{rot} \{ \epsilon_{11} \alpha_1 + \frac{1}{2} \epsilon_{12} \epsilon_{11} \nu_1 + \frac{1}{3} \epsilon_{13} \epsilon_{11} \epsilon_{11} \tau_1 - \\
 &- \epsilon_{11} \alpha_1 - \frac{1}{2} \epsilon_{12} \epsilon_{11} \nu_1 - \frac{1}{3} \epsilon_{13} \epsilon_{11} \epsilon_{11} \tau_1 \} \varphi.
 \end{aligned}
 \quad (3.13)$$

Соотношения (3.12), (3.13) совместно с (3.8), (3.11) представляют собой граничные условия для электромагнитного поля в среде с нелинейной оптической активностью, описываемой материальными уравнениями (2.24), (2.21).

Здесь необходимо сделать следующее замечание. При использовании материальных уравнений вида (2.24), (2.21) в линейной феноменологической электродинамике оптически активных кристаллов часто не обращается внимание на то, что векторы H' и D' являются переопределенными, отличными от обычных векторов H и D в (3.1) - (3.6), и вместо измененного граничного условия вида (3.12) для H' применяется граничное условие вида (3.9) с нулевой правой частью. Последнее обстоятельство ведет к существенным последствиям. Отбрасывание членов с оптической активностью в правой части (3.12) приводит к таким решениям граничной задачи, для которых не выполняется баланс потоков электромагнитной энергии на границе раздела оптически активной и неактивной сред. Это же сказывается и на результатах для поляризации отраженной и прошедшей волн через оптически активный слой (см., например, результаты работ [21,22]).

Таким образом, источником ряда затруднений в линейной электродинамике оптически активных кристаллов явилось использование некорректных граничных условий.

4. НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВТОРОГО ПОРЯДКА

В рамках приближения заданного поля можно считать, что напряженности и индукции электромагнитного поля гармонически зависят от времени. Тогда из уравнений Максвелла

$$\text{rot } E = i \omega B, \quad \text{rot } H = -i \omega D$$

и материальных уравнений (2.1), (2.2) получаем следующее уравнение для электрической напряженности ($\mu = 1$)

$$\begin{aligned}
 \text{rot rot } E - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon E - \frac{\omega^2}{c^2} \{ \alpha \text{ rot } E + \text{rot} (\tilde{\alpha} E) + \nu: E \text{ rot } E + \\
 + \text{rot} [(\tilde{\nu}: E) E] + \tau: E E \text{ rot } E + \text{rot} [(\tau: E E) E] \} = (4.1) \\
 = - \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\chi: E E + \theta: E E E).
 \end{aligned}$$

Введем векторы линейной и нелинейной гирации для случая плоских волн. Ввиду того, что для таких волн действие оператора ∇ сводится к умножению на $i k$ (k - волновой вектор), из (4.1) имеем

$$\begin{aligned}
 G &= (\alpha_c - \tilde{\alpha}) k, \\
 G_1 &= [(\nu: E)_c - (\tilde{\nu}: E)] k, \\
 G_2 &= [(\tau: E E)_c - (\tau: E E)] k,
 \end{aligned}
 \quad (4.2)$$

где $(\nu: E)_{ik} = \nu_{ik} E_c$, $(\tau: E E)_{ik} = \tau_{ikm} E_c E_m$. В результате волновое уравнение нелинейной оптики сред с нелинейной оптической активностью можно записать в виде

$$[\epsilon + \mu k^2 + i(G + G_1 + G_2)^*] E = \frac{4\pi}{c^2} \ddot{P}. \quad (4.3)$$

Здесь P - вектор нелинейной поляризации, определяемый тензорами χ и θ ; вектор с косым крестом обозначает антисимметричный тензор, дуальный этому вектору.

Из уравнения (4.3) как частные случаи получаются рассмотренные в [4] волновые уравнения для линейной активной среды и для нелинейной активной среды с вектором гирации \underline{G} . Здесь рассмотрим случай, когда $\underline{P} = 0$, т.е. будем пренебрегать генерацией гармоник в кристалле. Одновременно будем считать, что явление нелинейной оптической активности вызывается мощной лазерной волной частоты ω_n , в поле которой распространяется электромагнитная волна частоты

Как видно из (4.2), для описания явления нелинейной оптической активности необходимо знать зависимость свойств псевдотензоров ν_{ijk} и ξ_{iklm} от свойств симметрии конкретного класса кристаллов. Симметрия кристалла накладывает определенные ограничения на эти тензоры аналогично случаю линейной оптической активности. Нелинейные свойства кристалла, описываемые этими тензорами, не должны изменяться при преобразованиях, соответствующих его группе симметрии. Поэтому тензоры нелинейной активности ν и ξ должны быть инвариантны по отношению к этим преобразованиям.

Для изучения свойств тензоров нелинейной оптической активности проще всего использовать подход, развитый Ф.И.Федоровым и примененный в [23,24] при рассмотрении линейного электрооптического эффекта. Этот подход основан на представлении тензоров ранга выше второго в виде комбинаций из прямых произведений тензоров второго ранга и единичных векторов, ориентированных вдоль элементов симметрии кристалла. При этом вид тензоров второго ранга будет определяться из условия инвариантности тензоров ν_{ijk} и ξ_{iklm} относительно преобразований группы симметрии кристалла.

Итак, запишем тензоры нелинейной активности в виде

$$\nu = \nu_1 \cdot \underline{a} + \nu_2 \cdot \underline{b} + \nu_3 \cdot \underline{c}, \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \xi = & \xi_1 \cdot \underline{a} \cdot \underline{a} + \xi_2 \cdot \underline{b} \cdot \underline{b} + \xi_3 \cdot \underline{c} \cdot \underline{c} + \xi_4 \cdot \underline{b} \cdot \underline{c} + \xi_5 \cdot \underline{c} \cdot \underline{b} + \\ & + \xi_6 \cdot \underline{a} \cdot \underline{c} + \xi_7 \cdot \underline{c} \cdot \underline{a} + \xi_8 \cdot \underline{a} \cdot \underline{b} + \xi_9 \cdot \underline{b} \cdot \underline{a}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

где $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$ - тройка ортонормированных единичных векторов, связанных с элементами симметрии кристалла; ν_i ($i = 1, 2, 3$) и ξ_n ($n = 1, 2, \dots, 9$) - некоторые псевдотензоры второго ранга. Точка между этими векторами и псевдотензорами означает прямое произведение. На тензоры ν_{ijk} и ξ_{iklm} не накладываются никаких ограничений относительно перестановки индексов. Явный вид псевдотензоров ξ_n заимствован из [25,26] и приведен в приложении совместно с псевдотензорами ν_i , входящими в (4.4).

Как видно из (4.2) и (4.3), нелинейная оптическая активность должна описываться усредненным по времени вектором гирации $\underline{G}^{(n)} = \underline{G}_1 + \underline{G}_2$. При усреднении по времени вектор \underline{G}_2 обращается в нуль. Однако этот вектор может быть использован при описании эффектов воздействия низкочастотного или постоянного внешнего электрического поля на естественную оптическую активность, что более подробно будет рассмотрено в следующем параграфе.

Для гармонического поля лазерного излучения частоты вектор нелинейной гирации второго порядка есть

$$\langle \underline{G}_2 \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle (\underline{c} \cdot \underline{E}_n \underline{E}_n) \rangle - \langle (\underline{c} \cdot \underline{E}_n \underline{E}_n) \rangle \} \underline{a}_n, \quad (4.6)$$

где знак $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по времени. С использованием (4.5) имеем (знак усреднения опускаем)

$$\begin{aligned} \langle \underline{c} \cdot \underline{E}_n \underline{E}_n \rangle = & \underline{a} \cdot (\underline{a} \underline{E}_n \cdot \underline{c} \underline{E}_n + \underline{c} \underline{E}_n \cdot \underline{c} \underline{E}_n + \underline{c} \underline{E}_n \cdot \underline{b} \underline{E}_n) + \\ & + \underline{b} \cdot (\underline{a} \underline{E}_n \cdot \underline{c} \underline{E}_n + \underline{c} \underline{E}_n \cdot \underline{c} \underline{E}_n + \underline{a} \underline{E}_n \cdot \underline{c} \underline{E}_n) + \\ & + \underline{c} \cdot (\underline{a} \underline{E}_n \cdot \underline{c} \underline{E}_n + \underline{c} \underline{E}_n \cdot \underline{c} \underline{E}_n + \underline{b} \underline{E}_n \cdot \underline{c} \underline{E}_n) \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\langle \underline{c} \cdot \underline{E}_n \underline{E}_n \rangle = \underline{a} \underline{E}_n \cdot (\underline{a} \underline{c} \underline{E}_n + \underline{c} \underline{c} \underline{E}_n + \underline{b} \underline{c} \underline{E}_n) + \underline{c} \underline{E}_n \cdot (\underline{b} \underline{c} \underline{E}_n +$$

$$+ \epsilon \tau_1 \epsilon_A + \epsilon \tau_2 \epsilon_A) + \epsilon \epsilon_A (\epsilon \tau_1 \epsilon_A + \epsilon \tau_2 \epsilon_A + \epsilon \tau_3 \epsilon_A).$$

Тензор τ отличен от нуля для 21 класса кристаллов. По сравнению с линейной оптической активностью здесь добавились кристаллы классов $\bar{6}$, $\bar{6}m2$ и $\bar{4}3m$.

Ограничимся рассмотрением одноосных кристаллов. Будем считать, что волновая нормаль лазерного излучения \mathbf{n}_A направлена вдоль оптической оси кристалла \mathbf{e} . В этом случае $\mathbf{n}_A \mathbf{e} = n_A \mathbf{e} = \epsilon \epsilon_A = 0$ и выражения (4.7) значительно упрощаются. Используя явный вид тензоров τ_n (см. приложение), получаем для кристаллов классов $4mm$ и $6mm$ $\langle G_2 \rangle = 0$. Для кристаллов класса 3 этот вектор имеет вид

$$\langle G_2 \rangle = \kappa_A \{ \tau_0 [(\epsilon \epsilon_A)^2 + (\epsilon \epsilon_A)^2] \cdot \epsilon - (\tau_0' q + \tau_0'' \epsilon) (\epsilon \epsilon_A)^2 - (\epsilon \epsilon_A)^2 - 2 \epsilon \epsilon_A \cdot \epsilon \epsilon_A (\tau_0' q - \tau_0' \epsilon) \}, \quad (4.8)$$

где τ_0 — алгебраическая сумма ковариантных параметров тензора τ_n , которая легко может быть получена из явного вида этих тензоров. При $\tau_0' = \tau_0'' = 0$ вектор (4.8) описывает свойства нелинейной активности в кристаллах классов 4, 422 , 622 , 23 , 432 и изотропной среды, а при $\tau_0'' \neq 0$ — в кристаллах класса 3. Для кристаллов класса $\bar{6}$ вектор нелинейной гирации оказывается равным

$$\langle G_2 \rangle = \kappa_A \{ \tau_0 [(\epsilon \epsilon_A)^2 + (\epsilon \epsilon_A)^2] - \tau_0' \epsilon \epsilon_A \cdot \epsilon \epsilon_A \} \epsilon. \quad (4.9)$$

Векторы (4.8) и (4.9) описывают явление нелинейной оптической активности второго порядка в кристаллах, которые в линейном приближении вращают плоскость поляризации излучения, распространяющегося вдоль оптической оси. Для кристаллов, которые в линейном случае не вращают плоскость поляризации при распространении линейно поляризованного излучения вдоль оптической оси, из (4.6) и (4.7) имеем

$$\langle G_2 \rangle = \kappa_A \{ (\epsilon \epsilon_A)^2 - (\epsilon \epsilon_A)^2 \tau_0 + \epsilon \epsilon_A \cdot \epsilon \epsilon_A \cdot \tau_0' \} \epsilon. \quad (4.10)$$

Это вектор нелинейной гирации для кристаллов класса 4. При $\tau_0' = 0$ (4.10) описывает нелинейную активность в кристаллах класса $42m$, а при $\tau_0' = 0$ — в кристаллах класса $43m$.

В случае кристаллов класса $\bar{6}$ получаем

$$\langle G_2 \rangle = \kappa_A \{ \epsilon \epsilon_A \cdot \epsilon \epsilon_A (\tau_0' \epsilon + \tau_0'' q + \tau_0''' \epsilon) - (\epsilon \epsilon_A)^2 (\epsilon \epsilon_A)^2 (\tau_0' q + \tau_0' \epsilon) \}. \quad (4.11)$$

При $\tau_0' = \tau_0'' = 0$ (4.11) относится к кристаллам класса $\bar{6}m2$, а в случае $\tau_0'' = 0$ и равенстве нулю первого члена в (4.11) — к кристаллам класса 3m.

Будем считать, что электромагнитная волна частоты ω также распространяется в направлении оптической оси. Тогда из уравнения (4.3) при $\mathbf{p} = 0$ можно получить уравнение нормалей, из которого следует выражения для показателей преломления

$$n_2 = n_0 \left(1 + \frac{1}{2n_0} (\epsilon \epsilon + \langle \epsilon G_2 \rangle) \right), \quad (4.12)$$

где n_0 — показатель преломления при $\mathbf{e} = \mathbf{G}_2 = 0$. Из (4.12) видно, что если \mathbf{G}_2 будет перпендикулярен к оптической оси, то явление нелинейной оптической активности не будет проявляться. Такая ситуация имеет место в кристаллах классов 3m и $\bar{6}m2$. В (4.8) и (4.11) остаются только члены, параллельные вектору ϵ .

Из (4.12) следует выражение для угла поворота плоскости поляризации

$$\varphi = \frac{\kappa \rho}{2n_0} (\epsilon \epsilon + \langle \epsilon G_2 \rangle). \quad (4.13)$$

Следовательно, для кристаллов аксиальных и примитивных классов и изотропной среды, которые при $\mathbf{E}_A = 0$ вращают плоскость поляризации, в угол поворота кроме $\varphi_0 = \kappa \epsilon \epsilon / 2n_0$ войдет дополнительное слагаемое, пропорциональное интенсивности лазер-

ного излучения. Как видно из (4.8) - (4.11), по измерению угла ψ в принципе можно определять параметры нелинейной оптической активности второго порядка \mathcal{G}_0 , \mathcal{G}'_0 (при $\mathcal{G}\mathbf{E}_A = 0$ или $\mathcal{G}\mathbf{E}_A = 0$), или сумму параметров (при $\mathbf{E}_A \parallel \mathcal{G} \pm \mathcal{G}'$).

В смысле постановки чистого эксперимента по обнаружению и измерению нелинейной оптической активности второго порядка большой интерес представляют кристаллы, которые в линейном приближении не вращают плоскость поляризации света, распространяющегося вдоль оптической оси. К ним относятся кристаллы классов $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, $\bar{6}$ и $\bar{4}3m$. Из (4.10) видно, что для кристаллов класса $\bar{4}$ ориентацией вектора \mathbf{E}_A можно по отдельности определить параметры \mathcal{G}_0 и \mathcal{G}'_0 . В кристаллах класса $\bar{4}2m$ максимальный угол поворота плоскости поляризации будет достигаться в том случае, когда вектор \mathbf{E}_A будет параллелен оси второго порядка.

Следует также отметить, что для проведения экспериментов по нелинейной оптической активности было бы удобнее, чтобы волновые нормали \mathbf{n}_A лазерного излучения и \mathbf{n} - пробного сигнала не были коллинеарны. Более выгодными будут такие экспериментальные условия, когда излучение частоты ω распространяется в направлении оптической оси, а лазерное излучение направлено перпендикулярно этой оси. В силу ортогональности \mathbf{n}_A и \mathbf{e} первый член в (4.6) обратится в нуль, а от второго члена останется только вектор, параллельный \mathbf{e} , т.к. в (4.13) входит скаляр $\mathcal{G}\mathcal{G}_2$ (см. (4.7)). Особый интерес в этой связи представляют кристаллы классов $3m$, $4mm$, $6mm$ и $\bar{6}2m$, у которых при $\mathbf{E}_A \parallel \mathbf{e}$ величина $\mathcal{G}\mathcal{G}_2$ тождественно обращается в нуль. В рассматриваемом случае для кристалла класса $3m$ имеем

$$\langle \mathcal{G}\mathcal{G}_2 \rangle = k_A \{ [(\mathcal{G}\mathbf{E}_A)^2 - (\mathcal{G}'\mathbf{E}_A)^2] \mathcal{G}_A \lambda_y - 2\mathcal{G}\mathbf{E}_A \cdot \mathcal{G}'\mathbf{E}_A (\lambda_x \lambda_y + \mathcal{G}\mathbf{E}_A [(\mathcal{G}\mathbf{E}_A \cdot \mathbf{e}_A - (\mathcal{G}'\mathbf{E}_A \cdot \mathbf{e}_A)) \lambda_y^2 + \mathcal{G}'\mathbf{E}_A \cdot \mathbf{e}_A \lambda_x] \}. \quad (4.14)$$

Здесь использованы обозначения ковариантных параметров тензора

\mathcal{G} [25,26] (см. приложение). В случае кристаллов классов $4mm$ и $6mm$ в (4.14) следует положить $\lambda_4 = 0$, а для кристаллов класса $\bar{6}2m$ - $\lambda_3 = \lambda_4'' = 0$.

Предположим, что $\mathbf{n}_A \parallel \mathbf{e}$. Тогда $\mathbf{n}_A \cdot \mathbf{e} = 0$ и $\mathbf{E}_A \cdot \mathbf{e} = 0$. В результате из (4.14) имеем $\langle \mathcal{G}\mathcal{G}_2 \rangle = k_A \mathcal{G}\mathbf{E}_A \cdot \mathcal{G}'\mathbf{E}_A (\lambda_3 + \lambda_4'')$ и согласно (4.13) получаем формулу для угла поворота плоскости поляризации

$$\psi = \frac{k k_A}{2 n_y} \mathcal{G}\mathbf{E}_A \cdot \mathcal{G}'\mathbf{E}_A (\lambda_3 + \lambda_4''). \quad (4.15)$$

Отсюда ясно, что максимальный угол ψ будет наблюдаться в том случае, когда вектор \mathbf{E}_A направлен под углом 45° к оси \mathbf{e} (или \mathbf{e}). При $\mathbf{E}_A \perp \mathbf{e}$ или \mathbf{e} угол $\psi = 0$.

Пусть теперь $\mathbf{n}_A \perp \mathbf{e}$. В этом случае $\mathbf{n}_A \cdot \mathbf{e} = \mathcal{G}\mathbf{E}_A = 0$ и (4.14) дает следующее выражение

$$\langle \mathcal{G}\mathcal{G}_2 \rangle = -k_A \mathcal{G}\mathbf{E}_A \cdot [\mathcal{G}'\mathbf{E}_A \lambda_y + \mathcal{G}\mathbf{E}_A (\lambda_3 + \lambda_4'')]. \quad (4.16)$$

При $\mathbf{E}_A \parallel \mathbf{e}$ на измерения угла поворота плоскости поляризации можно определить параметр λ_4 . Если же колебания вектора \mathbf{E}_A будут совершаться под углом 45° к оси \mathbf{e} , то из (4.16) следует, что угол ψ будет пропорционален сумме параметров $(\lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_4'')$. Для определения по отдельности этих параметров нужно привлекать какие-то другие ориентации кристалла.

Проведенный анализ для кристаллов классов $3m$, $4mm$ и $6mm$, $\bar{6}2m$ можно применить ко всем рассмотренным выше кристаллам и найти такие направления волновой нормали \mathbf{n}_A и поляризации лазерного излучения, при которых угол поворота плоскости поляризации становится максимальным. Ясно, что во всех кристаллах, имеющих плоскости симметрии и инверсионно-поворотные оси, угол ψ будет определяться величиной поля \mathbf{E}_A и направлением векторов \mathbf{n}_A и \mathbf{E}_A , в то время как в

кристаллах аксиальных и примитивных классов это будет добавка к линейному углу поворота плоскости поляризации ψ_0 .

Полученные результаты применимы и к случаям приложенного постоянного внешнего электрического поля вместо поля лазерной волны. В литературе [5,10] такое явление получило название квадратичной электрооптической активности или квадратичной электрогирации.

5. ЛИНЕЙНАЯ ЭЛЕКТРОГИРАЦИЯ

В предыдущем параграфе отмечалось, что в случае высокочастотного электромагнитного поля явление нелинейной оптической активности первого порядка не должно проявляться, т. е. при усреднении по времени вектор нелинейной гирации G_1 (4.2) обращается в нуль. Тем не менее, если в качестве внешнего воздействия использовать низкочастотное или постоянное электрическое поле, то последнее может оказать заметное влияние на естественную оптическую активность или создать вынужденную оптическую активность. В [5,10] этот эффект назван линейной электрооптической активностью или линейной электрогирацией, а в [27] — наведенной оптической активностью.

Исходя из ковариантной формы псевдотензоров v_i ($i=1,2,3$) (см. приложение), легко получаем выражение для вектора линейной электрогирации G_1 (4.2) в случае моноклинных кристаллов классов 2, m и 2/m в следующем виде

$$G_1 = \kappa a_1 a (v_1 + v_{11} + v_{13}) \varepsilon E^0 - a \cdot [(v_1 n a + v_1 n b) \varepsilon E^0 + v_2 n c \cdot \varepsilon E^0 + v_2 n c \cdot \beta E^0] - \beta \cdot [(v_1 n a + v_1 n b) \varepsilon E^0 + v_2 n c \cdot \varepsilon E^0 + v_2 n c \cdot \beta E^0] - \varepsilon \cdot [(v_1 n a + v_1 n b) \alpha E^0 + (v_2 n c + v_2 n c \cdot \beta) \alpha E^0] + (v_2 n c + v_2 n c \cdot \beta) \beta E^0 + v_3 n c \cdot \varepsilon E^0 \quad (5.1)$$

Здесь $E^0 = E^0 e$ — внешнее постоянное электрическое поле, v_j ($j = 1, 2, \dots, 13$) — скалярные ковариантные параметры тензора нелинейной оптической активности первого порядка.

Положением определенных условий на параметры v_j из (5.1) можно получить выражения для вектора линейной электрогирации G_1 в случае ряда других классов кристаллов (см. таблицу 1).

Таблица 1

Класс кристаллов	222, 4, 2/m, 6, 5, 6/m	422, 4/m, 8, 2, 6/m, 622, 6/mmm	23, m3	32, 3, 6, 2, 3, 632/m
Исходные, неизменяемые на v_j в (5.1)	$v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = v_5 = v_6 = v_7 = v_8 = v_9 = v_{10} = v_{11} = v_{12} = v_{13} = 0$	$v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = v_5 = v_6 = v_7 = v_8 = v_9 = v_{10} = v_{11} = v_{12} = v_{13} = 0$	$v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = v_5 = v_6 = v_7 = v_8 = v_9 = v_{10} = v_{11} = v_{12} = v_{13} = 0$	$v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = v_5 = v_6 = v_7 = v_8 = v_9 = v_{10} = v_{11} = v_{12} = v_{13} = 0$

В случае кристаллов классов 2, 3 аналогично (5.1) получаем

$$G_1 = \kappa a_1 a (v_1 + v_2) \varepsilon E^0 - a \cdot [(v_1 n a + v_2 n a) \varepsilon E^0 + (v_1 n b + v_2 n b) \varepsilon E^0 + (v_1 n c + v_2 n c) \varepsilon E^0] - \beta \cdot [(v_1 n a + v_2 n a) \varepsilon E^0 + (v_1 n b + v_2 n b) \varepsilon E^0 + (v_1 n c + v_2 n c) \varepsilon E^0] + (v_1 n c + v_2 n c) \beta E^0 + v_3 n c \cdot \varepsilon E^0 \quad (5.2)$$

При $v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = v_5 = v_6 = 0$ из (5.2) следует выражение для вектора линейной электрогирации кристаллов классов 3m, 32, 3m.

Рассмотрим явление электрогирации в моноклинных кристаллах класса 2/m, обладающих центром инверсии. В таких кристаллах отсутствует явление естественной оптической ак-

тивности, линейный электрооптический эффект, невозможна генерация вторых оптических гармоник. Предположим, что плоскость оптических осей (e_1, e_2) лежит в плоскости симметрии. В этом случае единичные векторы a, b, c можно выразить через единичные векторы направления оптических осей e_1, e_2 следующим образом

$$a = \frac{e_1 + e_2}{\sqrt{2(1 + e_1 e_2)}}, \quad b = \frac{e_1 - e_2}{\sqrt{2(1 - e_1 e_2)}}, \quad c = \frac{[e_1, e_2]}{\sqrt{[e_1, e_2]^2}}, \quad (5.3)$$

где $e_1 e_2 = \cos V$, V - угол между оптическими осями.

Пусть волновая нормаль H будет направлена по оптической оси e_2 . Тогда из (5.1) и (5.3) следует выражение

$$e_2 G_1 = \frac{1}{2} k n \{ (V_9 + V_{12} + 2V_{13}) - (V_9 - V_{12}) \cos V - (V_{10} + V_{11}) \sin V \} \frac{[e_1, e_2] E^0}{\sqrt{[e_1, e_2]^2}}, \quad (5.4)$$

определяющее угол поворота плоскости поляризации. При $H \parallel e_2$ аналогично имеем

$$e_2 G_2 = \frac{1}{2} k n \{ (V_9 + V_{12} + 2V_{13}) - (V_9 - V_{12}) \cos V + (V_{10} + V_{11}) \sin V \} \frac{[e_1, e_2] E^0}{\sqrt{[e_1, e_2]^2}}. \quad (5.5)$$

Подставляя в (4.13) вместо $e G_2$ соотношения (5.4), (5.5) и учитывая, что $e G = 0$, получаем для угла поворота $\psi_{(e_i)}$ ($i = 1, 2$) следующее выражение

$$\psi_{(e_i)} = \frac{k^2 e}{4} \{ (V_9 + V_{12} + 2V_{13}) - (V_9 - V_{12}) \cos V \mp (V_{10} + V_{11}) \sin V \} E^0, \quad (5.6)$$

причем E^0 направлено перпендикулярно плоскости оптических осей. Из (5.4), (5.5) видно, что при приложении поля E^0 в плоскости оптических осей явление вращения плоскости поляризации не должно наблюдаться.

В (5.6) входят пять независимых параметров, определяющих угол поворота плоскости поляризации. Измеряя на опыте $\psi_{(e_1)}$ и $\psi_{(e_2)}$, для суммы и разности этих углов из (5.6) получаем

$$\psi_{(e_1)} + \psi_{(e_2)} = \frac{k^2 e}{2} \{ (V_9 + V_{12} + 2V_{13}) - (V_9 - V_{12}) \cos V \} E^0, \quad (5.7)$$

$$\psi_{(e_2)} - \psi_{(e_1)} = \frac{k^2 e}{2} (V_{10} + V_{11}) \sin V E^0.$$

Теперь из (5.7) можно подочитать по отдельности параметры $(V_{10} + V_{11})$ и $(V_9 + V_{12} + V_{13})$ при известном V .

Рассмотрим случай, когда плоскость оптических осей перпендикулярна плоскости симметрии кристалла. Теперь тройка ортогональных векторов a, b, c выражается через e_1, e_2 следующим образом

$$a = \frac{[e_1, e_2]}{\sqrt{[e_1, e_2]^2}}, \quad b = \frac{e_1 - e_2}{\sqrt{2(1 - e_1 e_2)}}, \quad c = \frac{e_1 + e_2}{\sqrt{2(1 + e_1 e_2)}}.$$

Аналогично предыдущему рассмотрению для величин $e_i G_2$ получаем

$$e_1 G_1 = e_2 G_2 = \frac{1}{2} k n \{ [2V_9 + V_{12} + V_{13} + (V_{12} - V_{13}) \cos V] c E^0 \mp (V_9 + V_{12}) \sin V e E^0 \mp (V_9 - V_{12}) \sin V a E^0 \}. \quad (5.8)$$

В отличие от (5.4), (5.5) здесь $e_i G_2$ не обращается в нуль ни при каком направлении внешнего поля E^0 . При $E^0 \parallel e$ (E^0 направлено по биссектрисе острого угла между оптическими осями) для ψ имеем

$$\psi_{(e_1)} = \psi_{(e_2)} = \frac{1}{4} k^2 e \{ 2V_9 + V_{12} + V_{13} + (V_{12} - V_{13}) \cos V \} E^0, \quad (5.9)$$

т.е. углы поворота плоскости поляризации будут равны по величине и одинаковы по знаку в направлениях обеих оптических осей. В случае $E^0 \parallel e$ или $E^0 \parallel a$ из (5.8) соответственно следует

$$\psi_{(e_1)} = -\psi_{(e_2)} = -\frac{1}{4} k^2 e \sin V (V_6 + V_8) E^0$$

$$\psi_{(e_1)} = -\psi_{(e_2)} = -\frac{1}{4} k^2 e \sin V (V_3 + V_4) E^0, \quad (5.10)$$

т.е. углы $\psi_{(e_1)}$ и $\psi_{(e_2)}$ равны по величине, но противоположны по знаку.

Таким образом, расположение плоскости оптических осей относительно элементов симметрии кристалла играет существенную роль в проявлении эффекта линейной электрогирации.

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Если через B обозначить коэффициенты, стоящие при $e E^0$ в формулах (5.6), (5.9), (5.10), то для угла поворота плоскости поляризации получаем простую формулу:

$$\psi = B e E^0, \quad (5.11)$$

аналогичную формуле, описывающей явление Фарадея. Как и в явлении Фарадея, знак угла ψ зависит от знака приложенного внешнего поля. Поэтому, если излучение будет проходить в поле E^0 дважды - один раз вдоль E^0 , а затем, после нормального отражения, - против E^0 , то величина угла ψ удвоится. Следовательно, как и в случае явления Фарадея, эффект линейной электрогирации при многократном прохождении света через кристалл носит накопительный характер. В этой связи для экспериментального обнаружения и практического применения эффекта линейной электрогирации, если ψ мало за один проход света через кристалл, можно использовать многократное его прохождение.

Следовательно, явление линейной электрогирации - поворотные вращения плоскости поляризации под действием постоянного электрического поля - является аналогом явления Фарадея - возмущения вращения плоскости поляризации под действием по-

стоянного магнитного поля, подобно тому, как эффект Керра является аналогом эффекта Коттона - Мутона, эффект Штарка - эффекта Зеемана.

Как отмечалось в [5,27], в чистом виде явление линейной электрогирации должно наблюдаться в кристаллах, обладающих центром симметрии. Рассмотрим все остальные centrosymmetrichnye кристаллы. Из таблицы I, формул (5.6), (5.8) следует, что в кристаллах класса $m\bar{3}m$ в направлениях оптических осей $\psi_{(e_1)} = -\psi_{(e_2)}$, причем внешнее электрическое поле должно быть приложено перпендикулярно плоскости оптических осей. В зависимости от расположения оптических осей угол поворота оказывается пропорциональным параметрам $(V_5 + V_7)$, $(V_5 + V_7)$ или $(V_{10} + V_{11})$ и $\sin V$.

Считая $n \parallel z$ (z - оптическая ось одноосного кристалла), из (5.9) получаем для кристаллов классов $4/m\bar{2}$ и $6/m$

$$\psi = k^2 e V_3 E^0, \quad (5.12)$$

причем вектор E^0 параллелен оптической оси z . Для кристаллов классов $4/m\bar{2}$ и $6/m$ при $n \parallel z$ и произвольном E^0 из (5.8) и таблицы I следует равенство нулю угла поворота плоскости поляризации. Для centrosymmetrichnykh кристаллов класса $\bar{3}$ из (5.2) получается выражение угла ψ , аналогичное (5.12). В случае же кристаллов класса $\bar{3}m$ угол $\psi = 0$, так как здесь $V_1 = V_3 = V_5 = V_7 = V_9 = 0$.

Выпишем вектор линейной электрогирации для кристаллов класса $m\bar{3}$ (см. (5.1) и таблицу I)

$$G_1 = -k n \{ a \cdot (V_2 n a \cdot e E^0 + V_4 n b \cdot e E^0) + b \cdot (V_2 n a \cdot e E^0 + V_4 n b \cdot e E^0) + V_6 n c \cdot e E^0 + c \cdot (V_2 n a \cdot e E^0 + V_4 n b \cdot e E^0) \}. \quad (5.13)$$

Тройка ортогональных векторов a , b , c направлена по кри-

статистическим осям второго порядка. Отсюда видно, что $\underline{n} \underline{G}_1 = 0$ при $\underline{n} \parallel \underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$. В случае расположения волновой нормали в плоскости $(\underline{a}, \underline{b})$ возникает поворот плоскости поляризации на угол

$$\psi = -\frac{\kappa^2 \ell}{2} (\nu_2 + \nu_4) \underline{n} \underline{a} \cdot \underline{n} \underline{b} \cdot \underline{c} \underline{E}^0, \quad (5.14)$$

т.е. поле \underline{E}^0 должно быть ортогонально плоскости $(\underline{a}, \underline{b})$. При расположении \underline{n} в других плоскостях, например, в плоскости $(\underline{a}, \underline{c})$, в (5.14) нужно сделать замену векторов $\underline{b} \rightarrow \underline{c}$.

Заменяя в (5.13) ν_4 на $-\nu_2$ в соответствии с данными таблицы I и умножая \underline{G}_1 на вектор волновой нормали \underline{n} , получаем $\underline{n} \underline{G}_1 = 0$ для кристаллов класса $m3m$, т.е. для любого направления волновой нормали и произвольного направления \underline{E}^0 в таких кристаллах невозможен электрогирационный поворот плоскости поляризации. Это же относится и к кристаллам классов $\bar{4}3m$ и 432 .

Следовательно, из 11 классов кристаллов, обладающих центром симметрии, в чистом виде электрогирационный поворот плоскости поляризации может наблюдаться в кристаллах семи классов ($\bar{1}$, $2/m$, $m\bar{3}m$, $4/m$, $\bar{3}$, $6/m$ и $m\bar{3}$) и невозможен поворот плоскости поляризации в кристаллах классов $\bar{3}m$, $4/m\bar{3}m$, $6/m\bar{3}m$ и $m\bar{3}m$.

Известно, что кристаллы класса $\bar{6}$ не обладают линейной естественной оптической активностью и при $\underline{E}^0 \parallel \underline{c}$ не проявляют линейный электрооптический эффект. При $\underline{n} \parallel \underline{c}$ в таких кристаллах можно наблюдать линейную электрогирацию в чистом виде, причем угол ψ будет определяться выражением (5.12).

Кристаллы класса $\bar{4}$ в направлении оптической оси также не вращают плоскость поляризации. При наложении поля $\underline{E}^0 \parallel \underline{c}$ эти кристаллы становятся двуосными, причем индуцированные оптические оси не совпадают с осью \underline{c} . Если же внешнее электрическое поле приложить перпендикулярно оптической оси,

то одна из индуцированных осей совпадет с осью \underline{c} . Направляя \underline{n} по этой оси \underline{c} , получаем $\psi = \kappa^2 \ell (\nu_2 + \nu_4) \times \underline{E}^0 / 2$. Из табл. I, формул (5.6), (5.8), (5.2) следует, что при $\underline{n} \parallel \underline{c}$ и $\underline{E}^0 \parallel \underline{c}$, или $\underline{E}^0 \perp \underline{c}$ угол $\psi = 0$ для кристаллов классов $\bar{4}2m$, $4mm$, 422 , $4/mmm$, $\bar{6}m2$, $6mm$, 622 и $3m$, $6/mmm$.

Определенный интерес представляют также энантиморфные кристаллы классов 3, 4, 6. В случае $\underline{E}^0 \parallel \underline{c}$ эти кристаллы остаются одноосными, и при $\underline{n} \parallel \underline{c}$ полный угол поворота плоскости поляризации будет равен $\psi_{полн.} = \psi_0 + \psi$, где ψ_0 - угол поворота плоскости поляризации при $\underline{E}^0 = 0$, а ψ определяется формулой (5.12). В зависимости от знака вектора \underline{E}^0 полный угол $\psi_{полн.}$ будет определяться только углом ψ_0 .

В общем случае при наложении внешнего электрического поля на нецентросимметричные кристаллы в последних будет возникать электрооптический эффект. Ограничимся рассмотрением линейного электрооптического эффекта. Обратный тензор диэлектрической проницаемости в этом случае можно записать

$$\underline{\epsilon}^{-1} = \underline{\epsilon}^{0-1} - i \frac{(\underline{\epsilon}^0 \underline{g}) \times}{|\underline{\epsilon}^0|} + \kappa \underline{E}^0,$$

где $\underline{\epsilon}^0$ - тензор диэлектрической проницаемости в отсутствие поля \underline{E}^0 и оптической активности, $\underline{g} = \underline{G} + \underline{G}_1$, $(\underline{v} \cdot \underline{E}^0)_{ik} = \sum_{jkl} \chi_{ikl} \underline{E}_j^0$, χ_{ikl} - электрооптический тензор. Для показателя преломления имеем

$$n_{\pm}^2 = \frac{\epsilon_c^0 - \kappa^2 \nu_2 - \epsilon^0 \delta_2 \eta \pm \sqrt{(\epsilon_c^0 - \kappa^2 \nu_2 - \epsilon^0 \delta_2 \eta)^2 - 4(\kappa^2 \nu_4 \eta \frac{1}{\epsilon^0} (\eta \delta_2 \eta) \kappa^2 \nu_2 + \epsilon^0 \delta_2 \eta)}}{2(\kappa^2 \nu_2 \eta - \frac{1}{\epsilon^0} (\eta \delta_2 \eta)^2 + \epsilon^0 \delta_2 \eta + \epsilon^0 \delta_2 \eta)} \quad (5.15)$$

Здесь введены обозначения

$$\delta_1 = \underline{a} \underline{e}^0 [(\epsilon^0 - \epsilon_c^0) (\nu_2 - \nu_2^{(0)}) + \nu_2^{(0)} \epsilon^0 - (\nu_2^{(0)} \epsilon^0)_c] + \\ + \underline{b} \underline{e}^0 [(\epsilon^0 - \epsilon_c^0) (\nu_4 - \nu_4^{(0)}) + \nu_4^{(0)} \epsilon^0 - (\nu_4^{(0)} \epsilon^0)_c] +$$

$$\begin{aligned}
 & + \underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^0 \cdot [(\underline{\epsilon}^0)^{-1} \underline{\epsilon}^0 \cdot \chi(z^{(2)} - z^{(1)}) + z^{(3)} \underline{\epsilon}^0 \cdot \underline{\epsilon}^0 - (z^{(4)} \underline{\epsilon}^0)^{-1} \underline{\epsilon}^0], \\
 \delta_2^0 & = (\underline{a} \underline{\epsilon}^0)^2 \overline{z^{(0)}} + (\underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^0) z^{(2)} + (\underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^0) z^{(4)} + \underline{a} \underline{\epsilon}^0 \cdot \underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^0 [z^{(2)} z^{(4)} + \\
 & + z^{(4)} z^{(2)} - (z^{(2)} z^{(4)})_c] + \underline{a} \underline{\epsilon}^0 \cdot \underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^0 [z^{(2)} z^{(4)} + z^{(4)} z^{(2)} - (z^{(2)} z^{(4)})_c] + \\
 & + \underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^0 \cdot \underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^0 [z^{(2)} z^{(4)} + z^{(4)} z^{(2)} - (z^{(2)} z^{(4)})_c],
 \end{aligned}$$

$$\delta_3^0 = \underline{a} \underline{\epsilon}^0 (z^{(2)} - z^{(4)}) + \underline{\epsilon} \underline{\epsilon}^0 (z^{(2)} - z^{(4)}) + \underline{a} \underline{\epsilon}^0 (z^{(4)} - z^{(2)}); \quad (5.16)$$

$z^{(i)}$ - тензоры электрооптического эффекта второго ранга, связанные с \underline{z} соотношением: $\underline{z} = z^{(0)} \underline{a} + z^{(2)} \underline{\epsilon} + z^{(4)} \underline{\epsilon}$ [28]. Полученные выражения позволяют учесть линейный электрооптический эффект при описании линейной электрогирации в любых нецентросимметричных кристаллах.

Рассмотрим кристаллы класса 23. Для них тензоры $z^{(i)}$ имеют вид [28]

$$\begin{aligned}
 z^{(0)} & = z^0 (\underline{a} \underline{a} + \underline{b} \underline{b}), & z^{(2)} & = z^0 (\underline{b} \underline{b} + \underline{c} \underline{c} - 1) = -z^0 \underline{a} \underline{a}, \\
 z^{(4)} & = z^0 (\underline{a} \underline{a} + \underline{c} \underline{c}), & z^{(3)} & = z^0 (\underline{a} \underline{a} + \underline{c} \underline{c} - 1) = -z^0 \underline{b} \underline{b}, \\
 z^{(1)} & = z^0 (\underline{a} \underline{b} + \underline{b} \underline{a}), & z^{(5)} & = z^0 (\underline{a} \underline{a} + \underline{b} \underline{b} - 1) = -z^0 \underline{c} \underline{c},
 \end{aligned} \quad (5.17)$$

В общем случае под действием поля \underline{E}^0 кристалл становится двуосным. Кристалл останется одноосным в оптическом отношении при \underline{E}^0 , направленном вдоль оси третьего порядка. Выберем $\underline{E}^0 \parallel (\underline{a} + \underline{b})$, т.е. параллельно направлению [110], а \underline{n} - параллельно $(-\underline{a} + \underline{b})$, т.е. параллельно направлению [110]. Из (5.13) тогда имеем $n \underline{G}_1 = k n (\nu_2 + \nu_4) \underline{c} \underline{E}^0$. Ясно, что при $\underline{E}^0 \parallel (\underline{a} + \underline{b})$ явление электрогирации не будет проявляться. В этой связи следует заметить, что увеличение удельного вращения большой оси эллипса поляризации света в кристаллах $B_{12} Ge O_{20}$ и $B_{12} Si O_{20}$ (класс 23), полученное в работах [29,30] при наложении поля \underline{E}^0 и отмеченной ориентации кристаллов, не связано с явлением электрогирации.

При выбранных направлениях \underline{E}^0 и \underline{n} из (5.16) имеем $n \underline{G}_1 = n \underline{G}_2 = 0$, $n \delta_2^0 = -z^0 \nu_4$ и поэтому (5.15) дает

$$n_{\pm} = n^0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4k^2 \nu_4^2 + E^0 \nu_4 \epsilon^0 \epsilon^0 \epsilon^0},$$

(α - скалярный параметр естественной оптической активности), т.е. при $E^0 = 0$ на опыте должен наблюдаться поворот плоскости поляризации (кривая 1 [29,30]), а при $E^0 \neq 0$ - поворот большой оси эллипса поляризации, обусловленный оптической активностью и линейным электрооптическим эффектом (кривая 2 [29,30]). Значительное увеличение угла поворота большой оси эллипса поляризации при последующем фотозавозбуждении кристаллов (кривая 3 [29,30]), как видно, не связано с явлением электрогирации. Как отмечается в [36], величина эффекта фотоактивности, по-видимому, связана с существенной перестройкой электронных полос поглощения под действием поля \underline{E}^0 и фотозавозбуждения.

В [29] упоминается следующая ориентация \underline{E}^0 и \underline{n} : $\underline{E}^0 \parallel \underline{c}$, $\underline{n} \parallel (-\underline{a} + \underline{b})$. Для таких \underline{E}^0 и \underline{n} из (5.15) следует

$$n_{\pm} = n^0 - \frac{1}{4} E^0 \nu_4 n^0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{k^2 [-2\alpha \pm (\nu_2 + \nu_4) E^0]^2 + \frac{1}{4} E^0 \nu_4 \epsilon^0 \epsilon^0 \epsilon^0},$$

т.е. электрогирация будет оказывать влияние на удельное вращение большой оси эллипса поляризации. Изменением знака поля \underline{E}^0 , по-видимому, можно было бы оценить вклад электрогирации в величину угла ψ на примере кристаллов $B_{12} Ge O_{20}$ и $B_{12} Si O_{20}$. Однако для этой цели лучше использовать срез кристалла, перпендикулярный оси третьего порядка и направить \underline{E}^0 и \underline{n} вдоль этой оси. Тогда для угла поворота плоскости поляризации получается выражение

$$\psi = -\frac{1}{2} k^2 \nu_4 [2\alpha \pm \frac{1}{3} (\nu_2 + \nu_4) E^0].$$

Следовательно, для наблюдения и применения эффекта линейной электрогирации необходимо учитывать проявления линейного

электрооптического эффекта в данном кристалле.

Проведенные в [27] численные оценки показывают, что эффект линейной электрогирации должен иметь значительную величину. В работе [10] приведены результаты экспериментального измерения параметра линейной электрогирации для кварца. Его величина оказалась равной $\sim 10^{-6}$ ед. CGSE. Если учесть, что параметры оптической активности кварца $\sim 10^{-5}$ ед. CGSE, то при соответствующих полях оптическая активность и линейная электрогирация могут создавать эффекты одного порядка величины.

6. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Проведем квантовомеханическое рассмотрение микроскопической нелинейной поляризуемости и намагниченности, которые вызывают нелинейную оптическую активность. Для расчета воспользуемся методом диаграммной теории возмущений, примененной Уордом [31] к расчету нелинейных восприимчивостей. По сравнению с обычным алгебраическим расчетом [32 - 34] этот метод имеет те преимущества, что его использование устраняет ряд лишних трудоемких вычислений, при этом достигается наглядность и систематизация результатов.

Рассмотрение нелинейной оптической активности в этом плане должно отличаться от [31 - 34] тем, что поведение многоэлектронной квантовомеханической системы (молекулы) в электромагнитном поле мощной оптической волны следует описывать с учетом различия фаз волн в разных точках этой сис-

темы. В точке, где находится a -й электрон, вектор-потенциал волны будет

$$A_i^{(a)} = A_i^{(0)} + z^{(a)} \text{grad}_0 A_i,$$

где индекс "0" означает, что соответствующие величины берутся в начале координат. Оператор возмущения равен

$$V = \sum_a \left[-\frac{e^{(a)}}{m^{(a)}c} \underline{A}^{(a)} \underline{g}^{(a)} + \frac{e^{(a)2}}{2m^{(a)}c^2} A^{(a)2} \right]. \quad (6.1)$$

Здесь $\underline{g}^{(a)} = -i\hbar \nabla^{(a)}$ - оператор импульса электрона; сумма берется по a электронам. Пренебрегая величиной A^2 и опуская квадратурные члены, (18.1) можно преобразовать к виду [16]

$$V = \sum_a \left\{ -\frac{e^{(a)}}{m^{(a)}c} \left(\underline{A}^{(a)} \underline{g}^{(a)} + \frac{1}{2} [\underline{V}_0 \underline{A}] [\underline{g}^{(a)}] \right) \right\}. \quad (6.2)$$

Рассматривая изолированную молекулу, будем характеризовать ее полным набором невозмущенных собственных состояний $|n\rangle$, удовлетворяющих уравнению Шредингера с собственными значениями энергии $\hbar\omega_n$, (временной множитель $\exp(-i\omega_n t)$ включен в $|n\rangle$). Пусть первоначально молекула находится в одном из таких состояний $|n\rangle$. В результате действия возмущения V через достаточно большой промежуток времени молекула перейдет в состояние $|\psi_n\rangle$, определяемое, согласно формальной теории рассеяния, равенством

$$|\psi_n\rangle = (1 + GV + \frac{1}{2}VGV + GVG + \dots) |n\rangle, \quad (6.3)$$

где G представляет собой соответствующий оператор Грина.

Индупированные электрический и магнитный моменты молекулы равны

$$P = \langle \psi_n | \underline{p} | \psi_n \rangle, \quad (6.4)$$

$$\underline{M} = \langle \Psi_n | \underline{m} | \Psi_n \rangle, \quad (6.5)$$

где, согласно [16], $\underline{p} = \sum_a e^{(a)} \underline{z}^{(a)}$, $\underline{m} = \frac{1}{2c} \sum_a e^{(a)} [\underline{z}^{(a)} \dot{z}^{(a)}]$.

Сперва рассмотрим моменты, связанные с линейной оптической активностью. Для этого из (6.4) и (6.5) нужно выделить члены $\underline{P}^{(\omega)}$ и $\underline{M}^{(\omega)}$, содержащие возмущение в первой степени. Согласно (6.3) для электрического дипольного момента получим

$$\underline{P}^{(\omega)} = \langle n | V G^+ \underline{p} | n \rangle + \langle n | \underline{p} G V | n \rangle,$$

или, учитывая, что невозмущенные состояния образуют полный набор,

$$\underline{P}^{(\omega)} = \langle n | V G^+ | n' \rangle \langle n' | \underline{p} | n \rangle + \langle n | \underline{p} | n' \rangle \langle n' | G V | n \rangle. \quad (6.6)$$

Здесь подразумевается суммирование по промежуточным состояниям.

Для удобства введем теперь новые переменные $\underline{P}_{\pm}^{(\omega)}$, V_{\pm} и $\underline{A}_{\pm}^{(\omega)}$, определяемые равенствами

$$\underline{P}^{(\omega)} = \underline{P}_+^{(\omega)} e^{i\omega t} + \underline{P}_-^{(\omega)} e^{-i\omega t}, \quad (6.7)$$

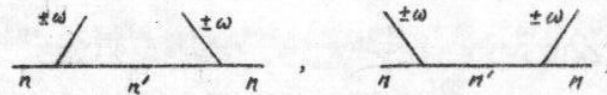
$$V = V_+ e^{i\omega t} + V_- e^{-i\omega t}, \quad (6.8)$$

$$\underline{A}_{\pm}^{(\omega)} = \underline{A}_0 \cos \omega t, \quad \underline{A}_{\pm}^{(\omega)} = \frac{1}{2} \underline{A}_0 e^{\pm i\omega t}. \quad (6.9)$$

Согласно (6.2), (6.8) и (6.9)

$$V_{\pm} = \sum_a \left\{ -\frac{e^{(a)}}{2m^{(a)}c} (\underline{A}_{\pm}^{(\omega)} \underline{g}^{(a)} + \frac{1}{2} [\underline{V}_0 \underline{A}_{\pm}^{(\omega)}] [\underline{z}^{(a)} \underline{g}^{(a)}]) \right\} e^{\pm i\omega t}. \quad (6.10)$$

Теперь для первого и второго членов правой части равенства (6.6) могут быть построены диаграммы



которые, согласно [31], должны интерпретироваться следующим образом. Горизонтальная линия представляет молекулу, причем отрезки между вершинами обозначены через n' для промежуточного возбужденного состояния и через n для основного состояния. Линия $\pm\omega$, опускающаяся вправо, соответствует действию возмущения $V_{\pm} \exp(\pm i\omega t)$. Линия, поднимающаяся вправо, представляет индуцированную поляризацию, причем обозначение $\pm\omega$ соответствует ее компонентам $\underline{P}_{\pm}^{(\omega)} \exp(\pm i\omega t)$.

Функция Грина G в выражении для поляризации (6.6) появляется в качестве резонансного знаменателя для каждого промежуточного состояния. Интерпретируя действие возмущения $\pm\omega$ как поглощение энергии $\mp\hbar\omega$, а поляризацию $\pm\omega$ — как излучение энергии $\mp\hbar\omega$, в соответствии с правилами, сформулированными в [31], запишем резонансные знаменатели

$$[(\hbar\omega_n \pm \hbar\omega) - \hbar\omega_{n'}]^{-1} = [-\hbar(\omega_{n'n} \mp \omega)]^{-1},$$

$$[(\hbar\omega_n \mp \hbar\omega) - \hbar\omega_{n'}]^{-1} = [-\hbar(\omega_{n'n} \pm \omega)]^{-1}$$

соответственно для первой и второй диаграммы. В результате получим

$$\underline{P}_{\pm}^{(\omega)} = \frac{\langle n | V | n' \rangle \langle n' | \underline{p} | n \rangle}{-\hbar(\omega_{n'n} \mp \omega)} + \frac{\langle n | \underline{p} | n' \rangle \langle n' | V_{\pm} | n \rangle}{-\hbar(\omega_{n'n} \pm \omega)}. \quad (6.11)$$

Учитывая, что согласно [16]

$$\langle n | \underline{g}^{(a)} | m' \rangle = m^{(a)} \frac{d}{dt} \langle n | \underline{z}^{(a)} | m' \rangle = i\omega_{nm'} m^{(a)} \underline{z}_{nm'}^{(a)} e^{i\omega_{nm'} t},$$

для матричного элемента оператора возмущения будем иметь

$$\langle n | V_{\pm} | n' \rangle = - \left\{ \frac{i \omega_{nn'}}{c} \underline{k}_{nn'} \underline{A}_{\pm}^{(0)} + m [\nabla_0 \underline{A}_{\pm}^{(0)}] \right\} e^{i \omega_{nn'} t} \quad (6.12)$$

Вводя вместо $\underline{A}_{\pm}^{(0)}$ и $[\nabla_0 \underline{A}_{\pm}^{(0)}]$ величины \underline{E} , $\underline{\dot{E}}$, \underline{H} , $\underline{\dot{H}}$ согласно формулам

$$\begin{aligned} 2 \underline{A}_{\pm}^{(0)} &= \frac{c}{\omega^2} \underline{\dot{E}} \pm \frac{ic}{\omega} \underline{E}, \\ 2 [\nabla_0 \underline{A}_{\pm}^{(0)}] &= \underline{H} \pm \frac{1}{i\omega} \underline{\dot{H}}, \end{aligned} \quad (6.13)$$

равенство (6.12) преобразуем к виду

$$\langle n | V_{\pm} | n' \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \underline{m}_{nn'} \left(\underline{H} \pm \frac{1}{i\omega} \underline{\dot{H}} \right) \mp \frac{\omega_{nn'}}{\omega} \underline{k}_{nn'} \left(\underline{E} \pm \frac{1}{i\omega} \underline{\dot{E}} \right) \right\} e^{i \omega_{nn'} t} \quad (6.14)$$

Подставляя (6.11) и (6.14) в (6.7) и проводя несложные преобразования, получим выражение для дипольного момента

$$\begin{aligned} \underline{P}^{(0)} &= \sum_{n'} \frac{1}{\hbar (\omega_{nn'}^2 - \omega^2)} \left\{ \omega_{n'n} (\underline{k}_{n'n} \underline{k}_{nn'} + \underline{k}_{nn'} \underline{k}_{n'n}) \underline{E}^{(0)} + \right. \\ &+ \frac{i \omega_{n'n}}{\omega^2} (\underline{k}_{nn'} \underline{k}_{n'n} - \underline{k}_{n'n} \underline{k}_{nn'}) \underline{\dot{E}}^{(0)} + \left. \right. \end{aligned} \quad (6.15)$$

$$\left. + \omega_{n'n} (\underline{k}_{nn'} \underline{m}_{n'n} + \underline{k}_{n'n} \underline{m}_{nn'}) \underline{H}^{(0)} + i (\underline{k}_{nn'} \underline{m}_{n'n} - \underline{k}_{n'n} \underline{m}_{nn'}) \underline{\dot{H}}^{(0)} \right\}.$$

Здесь точка между векторами означает прямое (диагональное) произведение. Полученное методом диаграммной теории возмущений выражение (6.15) для $\underline{P}^{(0)}$ в точности совпадает с выражением для линейной поляризации, рассчитанным в [16] обычным способом.

Совершенно аналогично для индуцированного магнитного момента

$$\begin{aligned} \underline{M}^{(0)} &= \underline{M}_+^{(0)} e^{i\omega t} + \underline{M}_-^{(0)} e^{-i\omega t}, \\ \underline{M}_{\pm}^{(0)} &= \frac{\langle n | V_{\pm} | n' \rangle \langle n' | \underline{M} | n \rangle}{-\hbar (\omega_{nn'} \mp \omega)} + \frac{\langle n | \underline{M} | n' \rangle \langle n' | V_{\pm} | n \rangle}{-\hbar (\omega_{nn'} \pm \omega)} \end{aligned}$$

получим выражение

$$\begin{aligned} \underline{M}^{(0)} &= \sum_{n'} \frac{1}{\hbar (\omega_{nn'}^2 - \omega^2)} \left\{ \omega_{n'n} (\underline{m}_{nn'} \underline{m}_{n'n} + \underline{m}_{n'n} \underline{m}_{nn'}) \underline{H}^{(0)} + \right. \\ &+ i (\underline{m}_{nn'} \underline{m}_{n'n} - \underline{m}_{n'n} \underline{m}_{nn'}) \underline{\dot{H}}^{(0)} + \\ &+ \omega_{n'n} (\underline{m}_{n'n} \underline{k}_{nn'} + \underline{m}_{nn'} \underline{k}_{n'n}) \underline{E}^{(0)} + \frac{i \omega_{n'n}}{\omega} (\underline{m}_{nn'} \underline{k}_{n'n} - \underline{m}_{n'n} \underline{k}_{nn'}) \underline{\dot{E}}^{(0)} \left. \right\}, \end{aligned}$$

которое в результате преобразования последнего члена (см. [16]) принимает вид

$$\begin{aligned} \underline{M}^{(0)} &= \sum_{n'} \frac{1}{\hbar (\omega_{nn'}^2 - \omega^2)} \left\{ \omega_{n'n} (\underline{m}_{nn'} \underline{m}_{n'n} + \underline{m}_{n'n} \underline{m}_{nn'}) \underline{H}^{(0)} + \right. \\ &+ i (\underline{m}_{nn'} \underline{m}_{n'n} - \underline{m}_{n'n} \underline{m}_{nn'}) \underline{\dot{H}}^{(0)} + \left. \right. \end{aligned} \quad (6.16)$$

$$\left. + \omega_{n'n} (\underline{m}_{n'n} \underline{k}_{nn'} + \underline{m}_{nn'} \underline{k}_{n'n}) \underline{E}^{(0)} + i (\underline{m}_{nn'} \underline{k}_{n'n} - \underline{m}_{n'n} \underline{k}_{nn'}) \underline{\dot{E}}^{(0)} \right\}.$$

Сравнивая (6.16), (6.16) с феноменологическими материальными уравнениями (2.1), (2.2), легко видеть, что отношение к естественной оптической активности в $\underline{P}^{(0)}$ и $\underline{M}^{(0)}$ имеют последние слагаемые, которые можно представить в виде $\psi \underline{H}^{(0)}$ и $\psi^* \underline{E}^{(0)}$, где

$$\psi = \sum_{n'} \frac{i}{\hbar (\omega_{nn'}^2 - \omega^2)} \left\{ \underline{k}_{nn'} \underline{m}_{n'n} - \underline{k}_{n'n} \underline{m}_{nn'} \right\}. \quad (6.17)$$

Таким образом проведенный квантовомеханический расчет подтверждает эти уравнения в том смысле, что корректное рассмотрение естественной оптической активности в рамках феноменологического подхода может быть проведено при учете магнитного момента, возбуждаемого в асимметричной молекуле электромагнитным полем световой волны.

Теперь обратимся к рассмотрению квадратичной нелинейной поляризации и квадратичного магнитного момента которые связаны с нелинейной оптической активностью первого порядка. Имеющие отношение к исследуемому вопросу члены в (6.4), (6.5) должны включать оператор возмущения \underline{V} дважды. В результате для дипольного момента, согласно (6.4), (6.3), имеем

$$\begin{aligned}
 \rho^{(2\omega)} = & \langle n | V G^+ | n' \rangle \langle n' | V G^+ | n'' \rangle \langle n'' | \rho | n \rangle + \\
 & + \langle n | V G^+ | n' \rangle \langle n' | \rho | n'' \rangle \langle n'' | G V | n \rangle + \langle n | \rho | n' \rangle \langle n' | G V | n'' \rangle \langle n'' | G V | n \rangle. \quad (6.18)
 \end{aligned}$$

Выражение (6.18) в соответствии с методикой определения функций Грина [31] представим в виде

$$\rho_{\pm}^{(2\omega)} = \rho_{+}^{(2\omega)} e^{2i\omega t} + \rho_{-}^{(2\omega)} e^{-2i\omega t}, \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned}
 \rho_{\pm}^{(2\omega)} = & \frac{\langle n | V_{\pm} | n' \rangle \langle n' | V_{\pm} | n'' \rangle \langle n'' | \rho | n \rangle +}{\hbar^2 (\omega_{n'n} \mp 2\omega) (\omega_{n'n} \mp \omega)} + \\
 & + \frac{\langle n | V_{\pm} | n' \rangle \langle n' | \rho | n'' \rangle \langle n'' | V_{\pm} | n \rangle + \langle n | \rho | n' \rangle \langle n' | V_{\pm} | n'' \rangle \langle n'' | V_{\pm} | n \rangle}{\hbar^2 (\omega_{n'n} \pm \omega) (\omega_{n'n} \pm 2\omega)}. \quad (6.20)
 \end{aligned}$$

Для последовательного рассмотрения нелинейных восприимчивостей в гамильтониане возмущения (6.1) следовало бы сохранить член, пропорциональный \mathcal{E}^2 . Тем не менее, поскольку основная цель здесь состоит в том, чтобы показать, что члены, ответственные за нелинейную оптическую активность, в индуцированном магнитном моменте молекулы имеют величину того же порядка, что и соответствующие члены в электрическом дипольном моменте, то оказывается достаточным рассмотрение оператора возмущения в форме (6.2).

Подставляя (6.14) в (6.20), получим

$$\begin{aligned}
 \rho_{\pm}^{(2\omega)} = & \frac{(\omega_{n'n} \rho_{n'n} \mathcal{E}^{(0)} + i m_{n'n} \dot{H}^{(0)}) (\omega_{n'n} \rho_{n'n} \mathcal{E}^{(0)} + i m_{n'n} \dot{H}^{(0)}) \cdot \rho_{n'n}}{4 \hbar^2 \omega^2 (\omega_{n'n} \mp 2\omega) (\omega_{n'n} \mp \omega)} + \\
 & + \frac{(\omega_{n'n} \rho_{n'n} \mathcal{E}^{(0)} + i m_{n'n} \dot{H}^{(0)}) (\omega_{n'n} \rho_{n'n} \mathcal{E}^{(0)} + i m_{n'n} \dot{H}^{(0)}) \cdot \rho_{n'n}}{4 \hbar^2 \omega^2 (\omega_{n'n} \pm 2\omega) (\omega_{n'n} \pm \omega)}. \quad (6.21)
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{(\omega_{n'n} \rho_{n'n} \mathcal{E}^{(0)} + i m_{n'n} \dot{H}^{(0)}) (\omega_{n'n} \rho_{n'n} \mathcal{E}^{(0)} + i m_{n'n} \dot{H}^{(0)}) \cdot \rho_{n'n}}{4 \hbar^2 \omega^2 (\omega_{n'n} \pm \omega) (\omega_{n'n} \mp \omega)}.$$

Выражение (6.21) может быть использовано для определения нелинейной квадратичной восприимчивости среды. Сюда, очевидно, будут входить члены, дважды содержащие электрическую напряженность поля $\mathcal{E}^{(0)}$. Однако здесь нас будет интересовать та часть дипольного момента, которая связана с нелинейной оптической активностью. В соответствии с материальным уравнением (2.1), это будут члены, пропорциональные произведению компонент векторов $\underline{E}^{(0)}$ и $\underline{H}^{(0)}$. Выделяя эти члены из (6.21) и учитывая (6.19), после ряда преобразований будем иметь

$$\begin{aligned}
 \underline{P}(\underline{E}, \underline{H}) = & \text{Re} \sum_{n'n} \frac{i}{2 \hbar^2 \omega^2 (\omega_{n'n}^2 - \omega^2)} \left\{ \frac{\omega_{n'n} \omega_{n'n} + 2\omega^2}{\omega_{n'n}^2 - 4\omega^2} (\omega_{n'n} \rho_{n'n} \mathcal{E} \cdot m_{n'n} \dot{H} + \right. \\
 & \left. + \omega_{n'n} \rho_{n'n} \mathcal{E} \cdot m_{n'n} \dot{H}) \cdot \rho_{n'n} + \frac{\omega_{n'n} \omega_{n'n} - \omega^2}{\omega_{n'n}^2 - \omega^2} m_{n'n} \rho_{n'n} \mathcal{E} \cdot m_{n'n} \dot{H} \cdot \rho_{n'n} \right\}. \quad (6.22)
 \end{aligned}$$

Для магнитного момента, связанного с нелинейной активностью, аналогичные вычисления дают выражение

$$\begin{aligned}
 \underline{M}(\underline{E}, \underline{E}) = & \text{Re} \sum_{n'n} \frac{i}{2 \hbar^2 \omega^2 (\omega_{n'n}^2 - \omega^2)} \left\{ \frac{\omega_{n'n} (\omega_{n'n} + 2\omega_{n'n})}{\omega_{n'n}^2 - 4\omega^2} (\rho_{n'n} \mathcal{E} \cdot \rho_{n'n} \dot{\mathcal{E}} + \right. \\
 & \left. + \rho_{n'n} \mathcal{E} \cdot \rho_{n'n} \dot{\mathcal{E}}) \cdot m_{n'n} + \frac{\omega_{n'n} \omega_{n'n}}{\omega_{n'n}^2 - \omega^2} \rho_{n'n} \mathcal{E} \cdot \rho_{n'n} \dot{\mathcal{E}} \cdot m_{n'n} \right\}. \quad (6.23)
 \end{aligned}$$

Сравнивая соотношения (6.22) и (6.23), видим, что электрический и магнитный моменты молекулы, описывающие ее нелинейную оптическую активность, содержат триады вида $\rho \cdot \rho \cdot m$ и, таким образом, являются величинами одного порядка. Таким образом, учет электрической квадратичной нелинейной активности влечет за собой необходимость учета магнитной квадратичной нелинейной активности. Точно такие же выводы можно получить и при рассмотрении кубичной нелинейной активности. Можно надеяться, что в более строгой теории будет установлено вполне конкретное соотношение между электрической и магнитной частями нелинейной активности, соответствующее связям (2.1), (2.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ. КОВАРИАНТНАЯ ФОРМА ТЕНЗОРОВ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

При рассмотрении нелинейной оптической активности и линейной электрогирации для конкретных классов кристаллов в данной работе использовалось ковариантное представление тензоров, развиваемое Ф.И.Федоровым и учениками [37, 38, 23-26, 28]. Данные о ковариантной форме псевдотензора третьего ранга были нам любезно предоставлены Л.М.Барковским, за что авторы пользуются случаем выразить ему искреннюю признательность. Из этих данных следует, что тензор нелинейной активности третьего ранга для кристаллов классов 2, m, 2/m имеет вид $\nu = \nu^{(0)} \cdot a + \nu^{(1)} \cdot b + \nu^{(2)} \cdot c$ где

$$\nu^{(0)} = \nu_1 a \cdot c + \nu_2 b \cdot c + \nu_3 c \cdot a + \nu_4 c \cdot b,$$

$$\nu^{(1)} = \nu_5 a \cdot c + \nu_6 b \cdot c + \nu_7 c \cdot a + \nu_8 c \cdot b,$$

$$\nu^{(2)} = \nu_9 a \cdot a + \nu_{10} b \cdot a + \nu_{11} a \cdot b + \nu_{12} b \cdot b + \nu_{13} c \cdot c.$$

Используя условия, налагаемые на скалярные параметры ν_j (см. стр. 23, табл. I), из этих соотношений можно получить ковариантное представление тензора ν для кристаллов классов 222, mmm, 4, 4, 4/m, 6, 6, 6/m, 42m, 4mm, 422, 4/mmm, 6m2, 6mm, 622, 6/mmm, 23, m3, 43m, 432, m3m. Для классов 3, 3

$$\nu^{(0)} = \nu_1 a \cdot c + \nu_2 b \cdot c + \nu_3 c \cdot a + \nu_4 c \cdot b + \nu_5 (a \cdot a - b \cdot b) + \nu_6 (b \cdot a + a \cdot b),$$

$$\nu^{(1)} = \nu_7 b \cdot c - \nu_8 a \cdot c + \nu_9 c \cdot b - \nu_{10} a \cdot a - \nu_{11} (b \cdot a + a \cdot b) + \nu_{12} (a \cdot a - b \cdot b),$$

$$\nu^{(2)} = \nu_{13} (a \cdot a + b \cdot b) + \nu_{14} (b \cdot a - a \cdot b) + \nu_{15} c \cdot c.$$

В случае классов 3m, 32 и 3m здесь следует положить $\nu_1 = \nu_3 \neq \nu_5 = \nu_7 = \nu_9 = 0$. Ориентация основных векторов a, b, c по отношению к элементам симметрии кристалла во всех случаях здесь такова же, как и при определении псевдотензоров четвертого ранга, ковариантная форма которых взята нами из работ [25, 26] и в справочных целях приведена ниже в таблице.

№ п/п	Символы классов	Кол. незав. параметров	Осн. векторы	Тензор
1	2	4I	$c \parallel 2$	$\tau = \tau_1 a \cdot a + \tau_2 b \cdot b + \tau_3 c \cdot c + \tau_4 b \cdot c + \tau_5 c \cdot b + \tau_6 a \cdot c +$
2	m	40	$c \perp m$	$\tau_i = a_i a + b_i b + \lambda_i c \cdot c, \tau_k = m_k c + c \cdot n_k; a_i c = b_i c = m_k c = n_k$
3	222	2I	$a, b, c \parallel 2$	$\tau_i = \lambda'_i a \cdot a + \lambda''_i b \cdot b + \lambda_i c \cdot c, \tau_j = \lambda'_j b \cdot c + \lambda''_j c \cdot b, \tau_k =$ $\tau_p = \lambda'_p a \cdot b + \lambda''_p b \cdot a; i = 1, 2, 3; j = 4,$
4	mm2	20	$c \parallel 2$ $a \perp m$	$\tau_i = \lambda'_i b \cdot a + \lambda''_i a \cdot b, \tau_k = \lambda'_k a \cdot a + \lambda''_k b \cdot b + \lambda_k c$ $\tau_m = \lambda'_m b \cdot c + \lambda''_m c \cdot b; i = 1, 2, 3; k = 8, 9;$
5	3	27	$c \parallel 3$	$\tau_i = a_i a + b_i b + c_i c; \tau_j = a_j a + x [a_j c]$ $\tau_3 = a_3 a + x [c a_3] b + \lambda_3 c \cdot c; a_3 c = a_j c = m_j c = n_j c$ $a_2 = -a_1 c \cdot c - x [c b_1], b_2 = -b_1 c \cdot c + x [c a_1], c_2 = -$ $a_9 = a_9 c \cdot c + x [c b_9], b_9 = b_9 c \cdot c - x [c a_9], c_9 = c_p (a$ $a_1 a - b_1 b = b_9 a + a_9 b, a_1 b + b_1 a = b_9 b - a_9 a,$ $b_1 c = a_9 c, c_1 a = -c_9 b, c_1 b = c_9 a, m_6 = x [m_6]$ $a_6 = x [c a_6], m_7 = x [m_7 c], a_7 = x [a_7 c],$
6	32	I4	$c \parallel 3$ $b \parallel 2$	$\tau_1 = \lambda'_1 a \cdot a + \lambda''_1 b \cdot b + \lambda_1 c \cdot c + \lambda'_1 c \cdot a + \lambda''_1 a \cdot c, \tau_3 = \lambda'_3 (a$ $\tau_2 = \lambda'_2 a \cdot a + \lambda''_2 b \cdot b + \lambda_2 c \cdot c - \lambda'_2 a \cdot c - \lambda''_2 c \cdot a, \tau_4 = \lambda_4 (a \cdot b + b$ $\tau_5 = \lambda_5 (a \cdot b + b \cdot a) + \lambda'_5 c \cdot b + \lambda''_5 b \cdot c, \tau_6 = \lambda_6 (b \cdot b - a \cdot a) +$ $\tau_7 = \lambda_7 (b \cdot b - a \cdot a) + \lambda'_7 c \cdot a + \lambda''_7 a \cdot c, \tau_8 = \lambda'_8 b \cdot c +$ $- \lambda'_8 c \cdot b - \lambda''_8 b \cdot c, \tau_9 = (\lambda'_9 - \lambda''_9) b \cdot a + \lambda'_9 a \cdot b$
7	3m	I3	$c \parallel 3$ $a \perp m$	$\tau_1 = \lambda'_1 b \cdot a + \lambda''_1 c \cdot a + \lambda'''_1 a \cdot b + \lambda_1 a \cdot c, \tau_3 = \lambda_3 (b \cdot a -$ $- \lambda''_1 c \cdot c - \lambda'_1 a \cdot b - \lambda_1 a \cdot c, \tau_4 = \lambda_4 (b \cdot a + a \cdot b) + \lambda'_4 a \cdot c + \lambda''_4 c \cdot$ $+ \lambda'_5 a \cdot c + \lambda''_5 c \cdot a, \tau_6 = \lambda_4 (b \cdot b - a \cdot a) - \lambda'_4 b \cdot c -$ $- \lambda'_5 b \cdot c - \lambda''_5 c \cdot b, \tau_8 = \lambda'_8 a \cdot a + (\lambda'_8 + \lambda''_8 + \lambda'_8) b \cdot b -$ $\tau_9 = -(\lambda'_9 + \lambda''_9 + \lambda'_9) a \cdot a - \lambda'_9 b \cdot b - \lambda''_9 c \cdot c - \lambda_9 b \cdot c$
8	4	2I	$c \parallel 4$	$\tau_i = a_i a + b_i b + \lambda_i c \cdot c, \tau_k = m_k c + c \cdot n_k; i =$ $\tau_3 = a_3 a + x [c a_3] b + \lambda_3 c \cdot c; a_3 c = a_i c =$

№ п/п	Символы классов	Кол. незав. параметров	Осн. векторы	$\tau = \tau_1 \cdot a + \tau_2 \cdot b + \tau_3 \cdot c + \tau_4 \cdot d + \tau_5 \cdot e + \tau_6 \cdot f + \tau_7 \cdot g + \tau_8 \cdot h + \tau_9 \cdot i + \tau_{10} \cdot j + \tau_{11} \cdot k + \tau_{12} \cdot l + \tau_{13} \cdot m + \tau_{14} \cdot n + \tau_{15} \cdot o + \tau_{16} \cdot p + \tau_{17} \cdot q + \tau_{18} \cdot r + \tau_{19} \cdot s + \tau_{20} \cdot t + \tau_{21} \cdot u + \tau_{22} \cdot v + \tau_{23} \cdot w + \tau_{24} \cdot x + \tau_{25} \cdot y + \tau_{26} \cdot z$
II	4mm	10	$e \parallel 4$ $a \perp m$	$\tau_1 = \lambda'_1 \cdot a + \lambda''_1 \cdot b = -\tilde{\tau}_2, \tau_2 = \lambda_3 (b \cdot a - a \cdot b), \tau_3 = \lambda_4 \cdot c + \lambda''_4 \cdot d,$ $\tau_4 = \lambda'_5 \cdot e + \lambda''_5 \cdot f, \tau_5 = -\lambda'_6 \cdot c - \lambda''_6 \cdot d, \tau_6 = -\lambda'_7 \cdot e - \lambda''_7 \cdot f,$ $\tau_7 = \lambda'_8 \cdot a + \lambda''_8 \cdot b + \lambda_9 \cdot c, \tau_8 = -\lambda'_9 \cdot a - \lambda''_9 \cdot b - \lambda_{10} \cdot c$
II2	4mm	10	$e \parallel 4$ $a \perp m$	$\tau_1 = \lambda'_1 \cdot a + \lambda''_1 \cdot b, \tau_2 = \lambda'_2 \cdot c + \lambda''_2 \cdot d, \tau_3 = \lambda_3 (a \cdot b + b \cdot a),$ $\tau_4 = \lambda'_4 \cdot e + \lambda''_4 \cdot f, \tau_5 = \lambda'_5 \cdot c + \lambda''_5 \cdot d, \tau_6 = \lambda'_6 \cdot e + \lambda''_6 \cdot f, \tau_7 = \lambda'_7 \cdot c +$ $+ \lambda''_7 \cdot d, \tau_8 = \lambda'_8 \cdot a + \lambda''_8 \cdot b + \lambda_9 \cdot c, \tau_9 = \lambda'_9 \cdot a + \lambda''_9 \cdot b + \lambda_{10} \cdot c$
II3	6	19	$e \parallel 6$	$\tau_1 = a_1 \cdot a + a_2 \cdot b + \lambda_1 \cdot c, \tau_2 = \alpha (l_1 \cdot c + l_2 \cdot a + l_3 \cdot b) + \lambda_1 \cdot c,$ $\tau_3 = a_3 \cdot a + \alpha [c \cdot a_3] \cdot b + \lambda_3 \cdot c, \tau_4 = m_1 \cdot c + \alpha \cdot n_1, \tau_5 = m_2 \cdot c + \alpha \cdot n_2,$ $\tau_6 = \alpha (l_1 \cdot c + l_2 \cdot a + l_3 \cdot b), \tau_7 = \alpha (l_1 \cdot c + l_2 \cdot a + l_3 \cdot b), \tau_8 = a_4 \cdot a +$ $+ (\alpha_1 + \alpha [c \cdot a_1] + a_2) \cdot b + \lambda_4 \cdot c, \tau_9 = (\alpha [c \cdot a_1] \cdot b + a_2) \cdot c +$ $+ \alpha [a_2 \cdot c] \cdot b - \lambda_4 \cdot c, a_1 \cdot c = c_1 \cdot c = m_1 \cdot c = n_1 \cdot c = 0$
II4	$\bar{6}$	8	$e \parallel \bar{6}$	$\tau_1 = -\tau_2 = \lambda'_1 \cdot a + \lambda''_1 \cdot b + \lambda'_3 \cdot c + \lambda_1 \cdot d, \tau_3 = 0, \tau_4 = a_1 \cdot a + \alpha [a_1 \cdot c] \cdot b,$ $\tau_5 = a_2 \cdot a + \alpha [a_2 \cdot c] \cdot b, \tau_6 = \alpha [c \cdot a_2] \cdot a + a_1 \cdot b, \tau_7 = \alpha [c \cdot a_1] \cdot a$ $+ a_2 \cdot b, \tau_8 = \tau_9 = \lambda'_4 \cdot c + \lambda_4 \cdot d - \lambda'_5 \cdot c - \lambda''_5 \cdot d$
II5	622	10	$e \parallel 6$	$\tau_1 = \lambda'_1 \cdot a + \lambda''_1 \cdot b + \lambda_1 \cdot c, \tau_2 = \lambda'_2 \cdot a + \lambda''_2 \cdot b + \lambda_2 \cdot c, \tau_3 = \lambda_3 (a \cdot a + b \cdot b)$ $+ \lambda_3 \cdot c, \tau_4 = \lambda'_4 \cdot c + \lambda''_4 \cdot d, \tau_5 = \lambda'_5 \cdot c + \lambda''_5 \cdot d, \tau_6 = \lambda'_6 \cdot a + \lambda''_6 \cdot b,$ $\tau_7 = \lambda'_7 \cdot a + \lambda''_7 \cdot b, \tau_8 = \lambda'_8 \cdot c + \lambda''_8 \cdot d, \tau_9 = (\lambda'_9 \cdot a - \lambda''_9 \cdot b) \cdot c + \lambda_{10} \cdot c$
II6	$\bar{6}m2$	4	$e \parallel \bar{6}$ $a \perp m$	$\tau_1 = -\tau_2 = \lambda'_1 \cdot a + \lambda''_1 \cdot b, \tau_3 = 0, \tau_4 = \lambda_1 (b \cdot a + a \cdot b), \tau_5 = \lambda_2 (b \cdot a + a \cdot b),$ $\tau_6 = \lambda_1 (b \cdot b - a \cdot a), \tau_7 = \lambda_2 (b \cdot b - a \cdot a), \tau_8 = \tau_9 = -\lambda'_3 \cdot c - \lambda''_3 \cdot d$
II7	6mm	9	$e \parallel 6$ $a \perp m$	$\tau_1 = \lambda'_1 \cdot a + \lambda''_1 \cdot b = -\tilde{\tau}_2, \tau_2 = \lambda_3 (b \cdot a - a \cdot b), \tau_3 = \lambda'_4 \cdot c + \lambda''_4 \cdot d,$ $\tau_4 = \lambda'_5 \cdot e + \lambda''_5 \cdot f, \tau_5 = -\lambda'_6 \cdot c - \lambda''_6 \cdot d, \tau_6 = -\lambda'_7 \cdot e - \lambda''_7 \cdot f,$ $\tau_7 = \lambda'_8 \cdot a + (\lambda'_9 \cdot a + \lambda''_9 \cdot b) \cdot c + \lambda_{10} \cdot c, \tau_8 = -(\lambda'_9 \cdot a + \lambda''_9 \cdot b) \cdot c - \lambda_{10} \cdot c - \lambda_{11} \cdot c$
II8	23	7	$a_1 \cdot c, e \parallel 2$	$\tau_1 = \lambda'_1 \cdot a + \lambda''_1 \cdot b + \lambda''_2 \cdot c, \tau_2 = \lambda''_3 \cdot a + \lambda''_4 \cdot b + \lambda''_5 \cdot c, \tau_3 = \lambda'_6 \cdot a + \lambda'_7 \cdot b,$ $\tau_4 = \lambda'_8 \cdot c + \lambda''_8 \cdot d, \tau_5 = \lambda'_9 \cdot c + \lambda''_9 \cdot d, \tau_6 = \lambda'_6 \cdot a + \lambda'_7 \cdot b,$ $\tau_7 = \lambda'_8 \cdot c + \lambda''_8 \cdot d, \tau_8 = \lambda'_9 \cdot c + \lambda''_9 \cdot d, \tau_9 = \lambda'_6 \cdot a + \lambda'_7 \cdot b$
II9	432	4	$a_1 \cdot c, e \parallel 4$	$\tau_1 = \lambda'_1 \cdot a + \lambda''_1 \cdot b + \lambda''_2 \cdot c, \tau_2 = \lambda'_3 \cdot b + \lambda''_3 \cdot c + \lambda''_4 \cdot d, \tau_3 = \lambda'_5 \cdot c + \lambda''_5 \cdot d,$ $\tau_4 = \lambda'_6 \cdot c + \lambda''_6 \cdot d, \tau_5 = \lambda'_7 \cdot c + \lambda''_7 \cdot d, \tau_6 = \tilde{\tau}_7 = \lambda'_8 \cdot a + \lambda'_9 \cdot b,$ $\tau_8 = \tilde{\tau}_9 = \lambda'_4 \cdot a + \lambda'_5 \cdot b; \tau_4 = \tilde{\tau}_5.$
II20	$\bar{4}3m$	3	$a_1 \cdot c, e \parallel 4$	$\tau_1 = \lambda'_1 (c \cdot c - b \cdot b), \tau_2 = \lambda'_2 (a \cdot a - c \cdot c), \tau_3 = \lambda'_3 (b \cdot b - a \cdot a), \tau_4 = -\tilde{\tau}_5 = \lambda'_6 \cdot c +$ $\tau_5 = -\tilde{\tau}_7 = -\lambda'_8 \cdot c - \lambda''_8 \cdot d, \tau_6 = -\tilde{\tau}_9 = \lambda''_4 \cdot a + \lambda'_5 \cdot b$
II21	Изотропная группа	3		$\tau_1 = \lambda'_1 \cdot a + \lambda''_1 \cdot b + \lambda''_2 \cdot c, \tau_2 = \lambda'_3 \cdot b + \lambda''_3 \cdot c + \lambda''_4 \cdot d, \tau_3 = \lambda'_5 \cdot c +$ $+ \lambda''_5 \cdot d, \tau_4 = \tilde{\tau}_5 = \lambda''_6 \cdot c + (\lambda'_1 - \lambda''_1) \cdot c,$ $\tau_5 = \tilde{\tau}_7 = \lambda''_8 \cdot c + (\lambda'_1 - \lambda''_1) \cdot c, \tau_6 = \tilde{\tau}_9 = \lambda''_4 \cdot a + (\lambda'_1 - \lambda''_1) \cdot b$

ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Незав. параметров	Осн. векторы	
		$\tau = \tau_1 \cdot a \cdot a + \tau_2 \cdot b \cdot b + \tau_3 \cdot c \cdot c + \tau_4 \cdot b \cdot c + \tau_5 \cdot c \cdot b + \tau_6 \cdot a \cdot c + \tau_7 \cdot c \cdot a + \tau_8 \cdot a \cdot b + \tau_9 \cdot b \cdot a$
10	$\varepsilon \parallel a$ $a \perp m$	$\tau_1 = \lambda_1' b \cdot a + \lambda_1'' a \cdot b = -\tilde{\tau}_2, \tau_2 = \lambda_3 (b \cdot a - a \cdot b), \tau_3 = \lambda_4' a \cdot c + \lambda_4'' c \cdot a,$ $\tau_4 = \lambda_5' a \cdot c + \lambda_5'' c \cdot a, \tau_5 = -\lambda_4' b \cdot c - \lambda_4'' c \cdot b, \tau_6 = -\lambda_5' b \cdot c - \lambda_5'' c \cdot b,$ $\tau_7 = \lambda_6' a \cdot a + \lambda_6'' b \cdot b + \lambda_6 c \cdot c, \tau_8 = -\lambda_6' a \cdot a - \lambda_6'' b \cdot b - \lambda_6 c \cdot c$
10	$\varepsilon \parallel a$ $a \perp m$	$\tau_1 = \lambda_1' b \cdot a + \lambda_1'' a \cdot b, \tau_2 = \lambda_1'' b \cdot a + \lambda_1' a \cdot b, \tau_3 = \lambda_3 (a \cdot b + b \cdot a),$ $\tau_4 = \lambda_4' a \cdot c + \lambda_4'' c \cdot a, \tau_5 = \lambda_5' a \cdot c + \lambda_5'' c \cdot a, \tau_6 = \lambda_4' b \cdot c + \lambda_4'' c \cdot b, \tau_7 = \lambda_5' b \cdot c +$ $+ \lambda_5'' c \cdot b, \tau_8 = \lambda_6' a \cdot a + \lambda_6'' b \cdot b + \lambda_6 c \cdot c, \tau_9 = \lambda_6' a \cdot a + \lambda_6'' b \cdot b + \lambda_6 c \cdot c$
19	$\varepsilon \parallel b$	$\tau_1 = a_1 \cdot a + b_1 \cdot b + \lambda_1 c \cdot c, \tau_2 = \alpha [L_1 \varepsilon] \cdot a + [L_2 a_1 \varepsilon] + \lambda_1 c \cdot c,$ $\tau_3 = a_2 \cdot a + \alpha [L_3 \varepsilon] \cdot b + \lambda_3 c \cdot c, \tau_4 = m_4 \varepsilon + \varepsilon \cdot m_4, \tau_5 = m_5 \varepsilon + \varepsilon \cdot m_5,$ $\tau_6 = \alpha [m_6 \varepsilon] \cdot c + \varepsilon [m_6 \varepsilon], \tau_7 = \alpha [m_7 \varepsilon] \cdot c + \varepsilon [m_7 \varepsilon], \tau_8 = a_3 \cdot a +$ $+ (a_4 + \alpha [L_4 \varepsilon] + a_5) \cdot b + \lambda_4 c \cdot c, \tau_9 = (\alpha [L_5 \varepsilon] \cdot b + a_6) \cdot a +$ $+ \alpha [a_6 \varepsilon] \cdot b - \lambda_4 c \cdot c; a_i \varepsilon = b_i \varepsilon = m_j \varepsilon = n_j \varepsilon = 0$
8	$\varepsilon \parallel b$	$\tau_1 = -\tau_2 = \lambda_1' a \cdot c + \lambda_1'' c \cdot a + \lambda_1'' b \cdot c + \lambda_1 c \cdot b, \tau_3 = 0, \tau_4 = a_4 \cdot a + \alpha [a_4 \varepsilon] \cdot b,$ $\tau_5 = a_5 \cdot a + \alpha [a_5 \varepsilon] \cdot b, \tau_6 = \alpha [L_6 a] \cdot a + a_4 \cdot b, \tau_7 = \alpha [L_6 a_4] \cdot a +$ $+ a_5 \cdot b, \tau_8 = \tau_9 = \lambda_1'' a \cdot c + \lambda_1 c \cdot a - \lambda_1' b \cdot c - \lambda_1'' c \cdot b$
10	$\varepsilon \parallel b$	$\tau_1 = \lambda_1' a \cdot a + \lambda_1'' b \cdot b + \lambda_1 c \cdot c, \tau_2 = \lambda_1'' a \cdot a + \lambda_1' b \cdot b + \lambda_1 c \cdot c, \tau_3 = \lambda_3 (a \cdot a + b \cdot b) +$ $+ \lambda_3 c \cdot c, \tau_4 = \lambda_4' b \cdot c + \lambda_4'' c \cdot b, \tau_5 = \lambda_5' b \cdot c + \lambda_5'' c \cdot b, \tau_6 = \lambda_4' a \cdot c + \lambda_4'' c \cdot a,$ $\tau_7 = \lambda_5' a \cdot c + \lambda_5'' c \cdot a, \tau_8 = \lambda_6' b \cdot a + (\lambda_1' - \lambda_1'' - \lambda_6') a \cdot b, \tau_9 = (\lambda_1' - \lambda_1'' - \lambda_6') b \cdot a + \lambda_6' a \cdot b$
4	$\varepsilon \parallel b$ $a \perp m$	$\tau_1 = -\tau_2 = \lambda_1' a \cdot c + \lambda_1'' c \cdot a, \tau_3 = 0, \tau_4 = \lambda_4 (b \cdot a + a \cdot b), \tau_5 = \lambda_5 (b \cdot a + a \cdot b),$ $\tau_6 = \lambda_4 (b \cdot b - a \cdot a), \tau_7 = \lambda_5 (b \cdot b - a \cdot a), \tau_8 = \tau_9 = -\lambda_1' b \cdot c - \lambda_1'' c \cdot b$
9	$\varepsilon \parallel b$ $a \perp m$	$\tau_1 = \lambda_1' b \cdot a + \lambda_1'' a \cdot b = -\tilde{\tau}_2, \tau_2 = \lambda_3 (b \cdot a - a \cdot b), \tau_3 = \lambda_4' a \cdot c + \lambda_4'' c \cdot a,$ $\tau_4 = \lambda_5' a \cdot c + \lambda_5'' c \cdot a, \tau_5 = -\lambda_4' b \cdot c - \lambda_4'' c \cdot b, \tau_6 = -\lambda_5' b \cdot c - \lambda_5'' c \cdot b,$ $\tau_7 = \lambda_6' a \cdot a + (\lambda_1' + \lambda_1'' + \lambda_6') b \cdot b + \lambda_6 c \cdot c, \tau_8 = -(\lambda_1' + \lambda_1'' + \lambda_6') a \cdot a - \lambda_6' b \cdot b - \lambda_6 c \cdot c$
7	$a, b, c \parallel z$	$\tau_1 = \lambda_1' a \cdot a + \lambda_1'' b \cdot b + \lambda_1'' c \cdot c, \tau_2 = \lambda_1'' a \cdot a + \lambda_1' b \cdot b + \lambda_1' c \cdot c, \tau_3 = \lambda_1'' a \cdot a + \lambda_1'' b \cdot b + \lambda_1'' c \cdot c,$ $\tau_4 = \lambda_4' b \cdot c + \lambda_4'' c \cdot b, \tau_5 = \lambda_5' b \cdot c + \lambda_5'' c \cdot b, \tau_6 = \lambda_5' c \cdot a + \lambda_5'' a \cdot c,$

ЛИТЕРАТУРА

1. С.А.Ахманов, В.И.Жариков. Письма в ЖЭТФ, 6, 644, 1967.
2. H.Rabin, P.Veu. Phys.Rev., 156, 1010, 1967.
3. Б.В.Бокуть, А.Н.Сердюков. ЖПС, 12, 65, 1970.
4. Б.В.Бокуть, А.Н.Сердюков, Ф.И.Федоров. К электродинамике оптически активных сред, Препринт ИФ АН БССР, Минск, 1970
5. И.С.Желудев. Кристаллография, 9, 501, 1964.
6. О.Г.Влох, Т.Д.Крушельницкая. Кристаллография, 15, 587, 1970.
7. В.И.Агранович, В.Л.Гинабург. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, "Наука", 1965.
8. Р.А.Власов. Диссертация, Минск, 1970.
9. О.Г.Влох. Укр.Физ.журнал, 15, 759, 1970.
10. О.Г.Влох. Письма в ЖЭТФ, 13, 118, 1971.
11. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, 1959.
12. В.Н.Александров. Кристаллография, 15, 996, 1970.
13. Б.В.Бокуть, А.Н.Сердюков, Ф.И.Федоров. Кристаллография, 15, 1002, 1970.
14. А.Н.Сердюков. Диссертация. Минск, 1970.
15. S.Kielich. Opto-Electronics, 1, 75, 1969.
16. М.В.Волькенштейн. Молекулярная оптика, Гостехиздат, 1951.
17. С.А.Ахманов, Р.В.Хохлов. Проблемы нелинейной оптики, Изд.ВИНИТИ, Москва, 1964.
18. D.A.Kleinman. Phys. Rev., 126, 1977, 1962.
19. А.Н.Сердюков. Материалы I Республиканской конференции молодых ученых, стр.22, Минск, 1970.

20. Б.В.Бокуть, А.Н.Сердюков. ИЭФ, 61, 1808, 1971.
21. Б.В.Бокуть, Б.А.Сотский. Опт. и спектр., 14, 117, 1963.
22. Ф.И.Федоров, Б.В.Бокуть, А.Ф.Константинова. Кристаллография 7, 910, 1962.
23. Л.М.Барковский, Ф.И.Федоров. Кристаллография, 10, 774, 1965.
24. Ф.И.Федоров, Л.М.Барковский. ЖПС, 3, 83, 1965.
25. Л.М.Барковский, Ф.И.Федоров. ЖПС, 12, 727, 1970.
26. Л.М.Барковский. Вестник БГУ им. В.И.Ленина, Серия I, 2, 42, 1970.
27. М.А.Новиков. Известия высших учебных заведений. Радиофизика 13, 1903, 1970.
28. Л.М.Барковский. Диссертация, Минск, 1966.
29. P.V.Lenzo et al. Phys.Rev.Lett., 12, 641, 1967.
30. G.P.Moore et al. J.Appl.Phys., 40, 2361, 1969.
31. J.P.Ward. Rev.Mod.Phys., 37, 1, 1965.
32. J.A.Armstrong et al. Phys.Rev., 127, 1918, 1962.
33. N.Bloembergen, Y.R.Shen. Phys.Rev., 133, A37, 1964.
34. Н.Бломберген. Нелинейная оптика, "Мир", 1966.
35. Б.В.Бокуть, А.Н.Сердюков. Аннотации докладов, предст. на V Всесоюзную конференцию по нелинейной оптике, Кишинев, стр.25.
36. Ю.В.Шалдин. ДАН, 191, 67, 1970.
37. Ф.И.Федоров. Оптика анизотропных сред, Минск, 1958.
38. Б.В.Бокуть, Ф.И.Федоров. Опт. и спектр., 6, 537, 1959.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Введение	3
2. Материальные уравнения для электромагнитного поля в кристаллах с нелинейной оптической активностью	6
3. Граничные условия	12
4. Нелинейная оптическая активность второго порядка	15
5. Линейная электрогирация	22
6. Квантовомеханическая теория нелинейной оптической активности	32
Приложение. Ковариантная форма тензоров нелинейной оптической активности	40
Литература	43

Бокуть Борис Васильевич, Казак Николай Станиславович,
Сердюков Анатолий Николаевич

НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

АТ 03824 Подписано к печати 17. XII.1971.
Формат 60x90 1/16, печ.л. 3, тираж 250 экз.зак. №1181

Ротапринт Института физики АН БССР

