

УДК 535.5.

А. Ф. Бункин
С. Г. Иванов
Н. И. Коротеев
А. В. Резов
М. Л. Сыбева

ИЗМЕРЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ
ОПТИЧЕСКИХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ
ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА МББА
В ИЗОТРОПНОЙ И НЕМАТИЧЕСКОЙ
ФАЗАХ ПО МЕТОДУ КОГЕРЕНТНОЙ
АКТИВНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Сообщается об измерении величин и знаков электронной (нерезонансной) $\chi_{1111}^{(3)NR}$ и комбинационной (резонансной) $\chi_{1111}^{(3)R}$ составляющих кубической восприимчивости *n*-метоксибензилиден-*n*-бутиланилина (МББА) вблизи линии комбинационного рассеяния $\nu = 1164 \text{ см}^{-1}$ по отношению к $\chi^{(3)NR}$ стекла: в изотропной фазе

$$\chi_{1111}^{(3)NR} / \chi_{1111}^{(3)NR} = +5,4 \pm 0,5, \quad \chi_{1111}^{(3)R} / \chi_{1111}^{(3)R} = +21 \pm 2;$$

в нематической фазе:

$$\chi_{1111}^{(3)NR} / \chi_{1111}^{(3)NR} = +3 \pm 1; \quad \chi_{1111}^{(3)R} / \chi_{1111}^{(3)NR} = 31 \pm 3.$$

Измерения $\chi_{1111}^{(3)R}$ находятся в качественном соответствии с измерениями сечения спонтанного колебательного рассеяния $d\sigma/d\omega$ в изотропной и нематической фазах МББА. Проведен расчет общей структуры макроскопического тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ нематических жидких кристаллов и установлена его связь с микроскопическими молекулярными параметрами.

В настоящей работе изложены результаты эксперимента, в котором по методу когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния были измерены кривые дисперсии нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ нематического жидкого кристалла *n*-метоксибензилиден-*n*-бутиланилина (МББА). Измерения, проведенные как в изотропной, так и в нематической фазах жидкого кристалла (ЖК), позволили определить величины и знаки электронной (нерезонансной) и комбинационной (резонансной) составляющих нелинейной оптической восприимчивости $\chi^{(3)}$ в окрестности интенсивной линии комбинационного рассеяния кристалла МББА с частотой $\nu = 1164 \text{ см}^{-1}$. Эти нелинейно-оптические параметры, несущие важную информацию о внутренней структуре молекул ЖК и межмолекулярном взаимодействии, в кристалле МББА ранее не измерялись. Более того, имеющиеся в литературе немногочисленные данные [1—4] о нелинейных оптических восприимчивостях ЖК относятся в основном к измерению вклада в них со стороны оптического эффекта Керра. Измерения же абсолютных значений чисто электронного нерезонансного вклада $\chi^{(3)}$ ЖК ограничиваются пока единственным экспериментом Аракеляна и др. [5], в котором по методу генерации третьей гармоники была оценена электронная восприимчивость холестерического ЖК. Количественные данные по интенсивностям в спектрах комбинационного рассеяния ЖК, и в частности МББА, также немногочисленны (см. [6—10]), что обусловлено большими трудностями снятия спектров комбинационного

рассеяния жидкокристаллических образцов, находящихся в мезофазе, поскольку в этом случае по необходимости приходится иметь дело с очень тонкими ($30 + 100$ мкм) слоями исследуемого вещества.

Метод когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния [11], использованный нами, является к настоящему времени одним из наиболее разработанных методов нелинейной спектроскопии.

Методика и результаты эксперимента описаны в § 1. § 2 посвящен обсуждению результатов эксперимента и содержит также результаты расчета общей структуры макроскопического тензора кубической восприимчивости нематических жидких кристаллов и их связи с микроскопическими молекулярными параметрами.

§ 1. Методика и результаты измерений кубической восприимчивости МББА

1. Экспериментальная установка, использованная нами для измерения нелинейных восприимчивостей ЖК, изображена на рис. 1. Задающим генератором служит лазер ЛТИ-5 с модулятором добротности, работающий в частотном режиме. Его излучение имеет следующие параметры: длина волны $\lambda = 1,06$, импульсная мощность $W = 1$ МВт, длительность импульса $\tau = 10$ нс. Излучение задающего генератора усиливается усилителем (УС) и попадает в кристалл LiNbO_3 (ГВГ-1), где преобразуется во вторую гармонику с к.п.д. = 30%. Далее излучение с длиной волны $0,53$ м и $1,06$ м разделяется селективным зеркалом Z_1 . Вторая гармоника проходит через это зеркало и служит для возбуждения перестраиваемого лазера на красителе. Непреобразованное основное излучение зеркалами Z_1 и Z_2 направляется на второй нелинейный кристалл (ГВГ-2); вновь полученное излучение с удвоенной частотой (ω_1) после совмещения на зеркале Z_4 с перестраиваемым излучением (ω_2) фокусируется общей линзой L_4 внутрь исследуемого образца. Мощность излучения частоты ω_1 составляла 250—300 кВт, а мощность излучения с перестраиваемой частотой ω_2 — 50 кВт. В эксперименте регистрируется антистоксов сигнал (частота ω_a), рождающийся в области общего фокуса лучей накачки в результате нелинейного процесса смещения волн типа $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$. Измеряемым параметром служит дисперсия его интенсивности при перестройке разности частот накачки вблизи частот собственных колебаний исследуемых молекул Ω_R . Выходящий из образца сигнал активной спектроскопии комбинационного рассеяния фокусируется на щель спектрографа ДФС-12, на выходе из которого «активный» сигнал регистрируется фотоумножителем (ФЭУ). Импульсный сигнал с ФЭУ подавался в амплитудно-цифровой преобразователь (АЦП) и накапливался за 125 вспышек лазера в памяти цифрового частотомера ЧЗ-34. Сигнал с фотодиода ФД-2, соответствующий интенсивности перестраиваемого излучения, регистрировался с помощью аналоговой схемы. Кроме того, с помощью фотодиода ФД-3 и цифрового вольтметра В2-23 измерялась усредненная интенсивность луча накачки с $\lambda = 0,53$ м. Информация со всех трех каналов измерения печаталась на ЦПУ (рис. 1).

Измеряемая в эксперименте интенсивность антистоксового компонента когерентно рассеянного света содержит информацию о дисперсии квадрата модуля кубической восприимчивости [11].

После нормировки сигнала активной спектроскопии комбинационного рассеяния на интенсивности волн накачки мы получали зависимость $|\chi^{(3)}|^2$ от $\omega_1 - \omega_2$ в относительных единицах. «Активный» спектр, полученный в таком эксперименте, содержит информацию об отноше-

нии нелинейных кубических восприимчивостей $\chi^{(3)R}/\chi^{(3)NR}$. Некоторые модификации метода активной спектроскопии комбинационного рассеяния дают возможность проводить абсолютные независимые измерения $\chi^{(3)R}$ и $\chi^{(3)NR}$ [12].

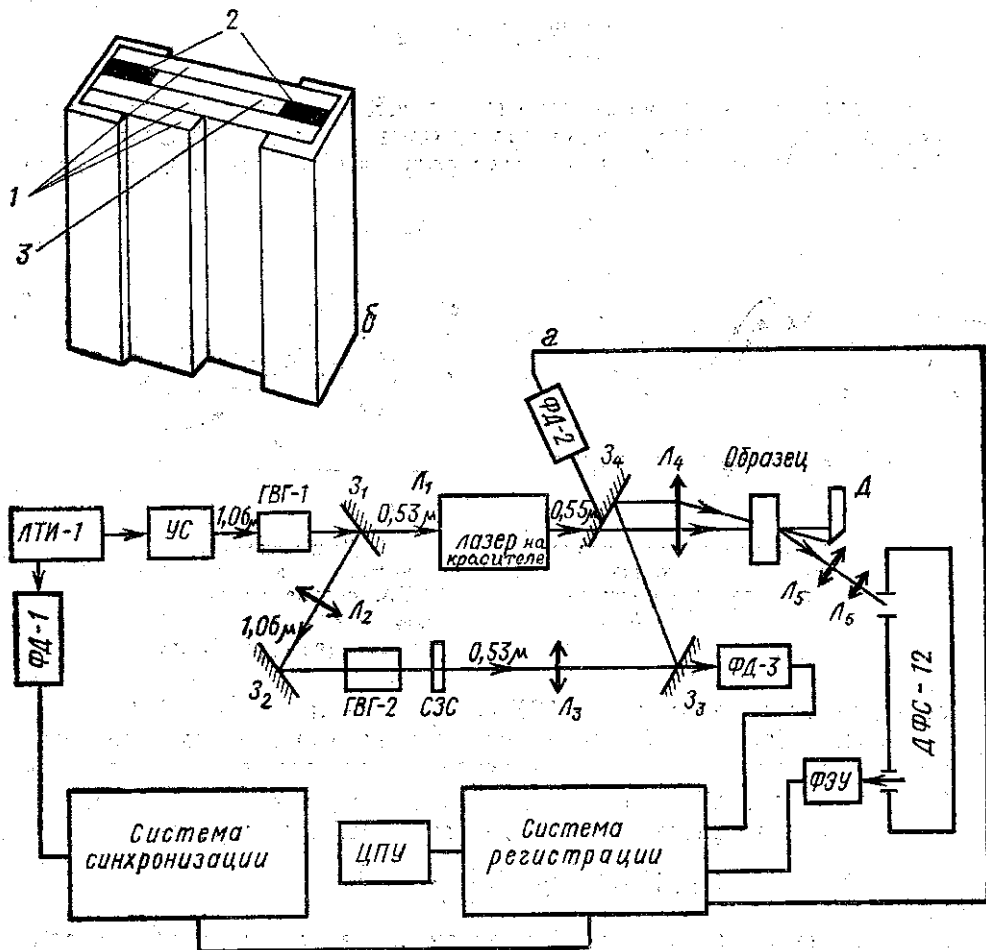


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (а), составной образец (б): 1 — стекло, 2 — прокладки, 3 — МББА

2. В наших экспериментах исследовался образец жидкого кристалла МББА марки «ЧДА». Измеренная нами температура фазового перехода нематический ЖК — изотропная жидкость T_n была равна $41,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Из полученных активных спектров мы определяли отношение пикового значения комбинационной восприимчивости $\tilde{\chi}^{(3)R}$ для линии $\nu = 1164 \text{ см}^{-1}$ к нерезонансной восприимчивости $\chi^{(3)NR}$: эта величина равна отношению сигналов активной спектроскопии комбинационного рассеяния при настройке $\omega_1 - \omega_2$ на частоту линии комбинационного рассеяния Ω_R и при отстройке $\omega_1 - \omega_2$ на крыло комбинационной линии,

$$\frac{|\tilde{\chi}^{(3)R}|^2}{|\chi^{(3)NR}|^2} = \frac{|\tilde{\chi}^{(3)R} + \chi^{(3)NR}|^2}{|\chi^{(3)NR}|^2} \quad (1)$$

Необходимо отметить, что по данным [10] рядом с линией $\nu=1164 \text{ см}^{-1}$ в стороне меньших отстроек находится слабая широкая комбинационная линия. Эта линия присутствует и в наших спектрах, поэтому $\chi^{(3)NR}$ определялась при перестройке $\omega_1-\omega_2$ в область больших отстроек:

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{2\pi c} > 1240 \text{ см}^{-1}.$$

В первой серии наших экспериментов ЖК помещался в стеклянную кювету длиной 2 см. Измерения проводились в изотропной фазе ($\Delta T = T - T_{II} > 0$). В ходе этой серии были получены дисперсионные кривые

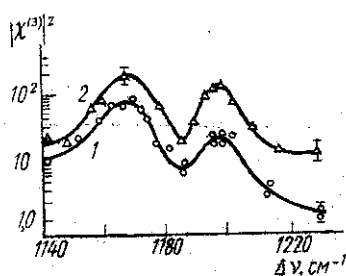


Рис. 2. Дисперсионные кривые кубической восприимчивости МББА в изотропной фазе: 1 — $\Delta T = 0,2$; 2 — $\Delta T = 28^\circ\text{C}$

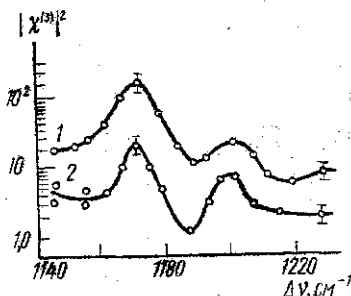


Рис. 3. Дисперсионные кривые кубической восприимчивости МББА, снятые по методу составного образца: 1 — $l_1 = 320 \mu$ и 2 — $l_2 = 480 \mu$ ($\Delta T = -14,4^\circ\text{C}$)

кубической восприимчивости МББА в районе линий $\nu=1164 \text{ см}^{-1}$ и $\nu=1182 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Эксперимент показал, что в изотропной фазе отношение резонансной и нерезонансной частей восприимчивости равно $\chi_{III}^{(3)R}/\chi_{III}^{(3)NR} = 5 \pm 1$ ($\Delta T = 28^\circ\text{C}$) и не меняется при изменении ΔT от 2 до 28°C . Вблизи фазового перехода это отношение возрастает:

$$\chi_{III}^{(3)R}/\chi_{III}^{(3)NR} = 6,5 \pm 1 \quad (\Delta T = 0,2^\circ\text{C}).$$

3. Вторая серия измерений проводилась в тонком слое ЖК толщиной 70μ по методу «составного образца» [12]. Этим методом оказалось возможным проводить абсолютные измерения $\chi^{(3)R}$ и $\chi^{(3)NR}$, а не только их отношение. Образец, с помощью которого проводились измерения, показан на рис. 1, б. Он представляет собой тонкую кювету с плоским задним стеклом толщиной 160μ и ступенчатым передним, состоящим из двух стекол толщиной по 160μ каждое с иммерсией из ЖК между ними. Слой ЖК в кювете ориентировался вдоль вертикальной оси лабораторной системы (ось z) с помощью предварительного натирания внутренней поверхности стекол кюветы. Поскольку поляризация всех волн была горизонтальной, то во всех наших экспериментах измерялся только один компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$, а именно $\chi_{IIII}^{(3)} = \chi_{xxxx}^{(3)}$.

Для определения абсолютных значений $\chi^{(3)R}$ и $\chi^{(3)NR}$ ЖК изменения проводились в два этапа. Вначале измерялась кривая дисперсии квадрата модуля кубической восприимчивости «составного образца», образованного тонким передним стеклом кюветы, слоем ЖК и задним стеклом. Поскольку толщины всех слоев выбраны малыми, не превы-

шающими длины когерентного взаимодействия, то согласно [12] можно написать с учетом отражений в «составном образце»:

$$\chi_1^{(3)NR} = A[l_1\chi_{ст}^{(3)NR}(1-k) + l_2\chi_{ЖК}^{(3)NR}(1-3k)(1-k) + l_1\chi_{ст}^{(3)NR}(1-6k)], \quad (2)$$

$$\chi_1^{(3)R} = A[l_2\chi_{ЖК}^{(3)R}(1-3k)(1-k)], \quad (3)$$

где $\chi_{ст}^{(3)NR} \equiv \chi_{ст}^{(3)NR}$, A — коэффициент пропорциональности, $l_2 = 70 \mu$ — толщина слоя ЖК $l_1 = 160 \mu$ — толщина стекл, $k \ll 1$ — коэффициент отражения на границе ЖК — стекло. На втором этапе кривая дисперсии измерялась в «составном образце», состоящем из толстого (двойного) переднего стекла кюветы, слоя ЖК и заднего стекла кюветы. Так как при этом выполняются те же условия, что и в первом случае, то в результате получаем:

$$\chi_2^{(3)NR} = A\{[l_1\chi_{ст}^{(3)NR}(1-2k) + l_1\chi_{ст}^{(3)NR}(1-6k) + l_2\chi_{ЖК}^{(3)NR}(1-9k)](1-k) + l_1\chi_{ст}^{(3)NR}(1-12k)\}, \quad (4)$$

$$\chi_2^{(3)R} = A[l_2\chi_{ЖК}^{(3)R}(1-9k)(1-k)]. \quad (5)$$

С помощью (2) — (5) на основании данных нашего эксперимента мы смогли определить $\chi_{ЖК}^{(3)R}$ и $\chi_{ЖК}^{(3)NR}$ по отношению к $\chi_{ст}^{(3)NR}$. Последняя величина была взята из [12], где она была измерена в независимом эксперименте:

$$\chi_{ст}^{(3)NR} = (0,92 \pm 0,15) \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрг}.$$

С помощью этого метода были получены дисперсионные кривые кубической восприимчивости, одна из которых показана на рис. 3. На большинстве спектров, полученных в наших экспериментах, имеется небольшой «провал» со стороны больших отстроек, который свидетельствует о том, что во всех экспериментах знак отношения $\chi^{(3)R}/\chi^{(3)NR}$ не меняется. Кроме того, так как в изотропной фазе $\chi^{(3)R}/\chi^{(3)NR} > 0$, то и в нематической фазе знак этого отношения остается неизменным. В свою очередь $\chi_{ст}^{(3)NR} > 0$ по данным [12]. Таким образом, подобный эксперимент позволяет определить не только абсолютную величину, но и знак восприимчивости третьего порядка.

Таблица 1

	$\frac{\chi_{МББА}^{(3)R}}{\chi_{МББА}^{(3)NR}}$	$\frac{\chi_{МББА}^{(3)R}}{\chi_{ст}^{(3)NR}}$	$\frac{\chi_{МББА}^{(3)NR}}{\chi_{ст}^{(3)NR}}$	$\chi_{МББА}^{(3)R} \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрг}$	$\chi_{МББА}^{(3)NR} \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрг}$
Изотропная фаза	$6,5 \pm 1$	31 ± 3	5 ± 1	29 ± 8	5 ± 2
Нематическая фаза	$4 \pm 0,5$	21 ± 2	$5,4 \pm 0,5$	19 ± 5	5 ± 1

С целью повышения точности эксперимента, ограниченной длительной стабильностью установки, были проведены контрольные эксперименты, в которых вся область дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$ не прописывалась, а отношение $|\chi^{(3)R}|^2/|\chi^{(3)NR}|^2$ определялось по измерению величин в двух точках (см. табл. 1).

§ 2. Обсуждение результатов экспериментов. Связь макроскопической восприимчивости третьего порядка с молекулярными параметрами

Эксперименты, проведенные в тонком слое ЖК, позволяют определить абсолютные значения и знаки восприимчивости $\chi^{(3)R}$ и $\chi^{(3)NR}$ для МББА в изотропной и нематической фазах. Результаты измерений кубической восприимчивости МББА приведены в табл. 1. Регистрируются только два значения интенсивности сигнала активной спектроскопии комбинационного рассеяния в точке $\nu=1164 \text{ см}^{-1}$, соответствующей центру линии комбинационного рассеяния в точке $\nu=1240 \text{ см}^{-1}$ на крыле дисперсионной кривой.

Результаты экспериментов показывают, что нерезонансная часть кубической восприимчивости ЖК ($\chi_{1111}^{(3)NR}$) не изменяется в пределах ошибки при фазовом переходе, а резонансная часть ($\chi_{1111}^{(3)R}$) в нематической фазе возрастает в 1,5 раза по сравнению с изотропной фазой. В работах [6—9] по исследованию комбинационных спектров МББА дается полная интерпретация комбинационных линий в области от 0 до 1700 см^{-1} и только указывается на качественное отличие и изменение этих линий по интенсивности и ширине при фазовых переходах. Поэтому для более точного согласования наших результатов мы использовали данные об изменении абсолютной интенсивности при фазовом переходе из жидкокристаллической в изотропную фазу для комбинационных линий $\nu=1164 \text{ см}^{-1}$ и $\nu=1182 \text{ см}^{-1}$, близкого по структуре к МББА нематического ЖК — АВНА [10].

Действительно, в [10] установлено, что интенсивности всех комбинационных линий нематических ЖК, которые определяются сечением комбинационного рассеяния в единицу телесного угла $d\sigma/d\Omega$, уменьшаются с температурой. В частности, $\chi_{1111}^{(3)R}$ в нематической фазе АВНА в 1,5 раза больше, чем в изотропной фазе. Возможно, что это связано с изменением внутреннего поля при изменении упорядоченности, которое должно сказываться и на $\chi_{1111}^{(3)NR}$, однако в наших экспериментах изменение $\chi_{1111}^{(3)NR}$ при фазовом переходе не обнаружено.

В принципе с помощью соответствующего подбора поляризации взаимодействующих волн можно измерять все отличные от нуля компоненты макроскопической восприимчивости $\chi_{ijkl}^{(3)}$ жидкого кристалла и тем самым установить полную картину перестройки структуры этого тензора при фазовом переходе. Однако данные о структуре тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ жидких кристаллов в настоящий момент отсутствуют. До сих пор не было выяснено также соответствие между компонентами макроскопического тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ нематических ЖК и гиперполяризуемостями и компонентами тензора комбинационного рассеяния отдельных молекул.

Последняя задача является особенно трудной из-за того, что молекулы, образующие нематические ЖК, как правило, обладают очень низкой точечной симметрией (C_1). Это приводит к тому, что молекулярные тензоры гиперполяризуемости γ_{ijkl} и комбинационного рассеяния $(da_{ij}/dQ)_0$ также обладают весьма низкой симметрией, в результате чего отличны от нуля все 91 компонент γ_{ijkl} и 9 компонентов $(da_{ij}/dQ)_0$. При этом выбор молекулярной системы координат должен быть сделан так, чтобы диагонализировать вид тензора линейной поляризуемости молекулы (a_{ij}) , поскольку именно направление оси наи-

большей линейной поляризуемости молекул ЖК фигурирует в теориях, имеющих дело с упорядоченностью жидкокристаллической структуры.

Нематические ЖК обладают следующими макроскопическими элементами симметрии [13]: $L_2/mnP_xP_yP_z$, т. е. осью бесконечного порядка C_∞ , совпадающей с осью нематической ориентации, зеркальной плоскостью, перпендикулярной этой оси; зеркальной плоскостью, содержащей эту ось, и непрерывными трансляциями по всем направлениям. Тензор макроскопической восприимчивости нематических ЖК, измеряемый в экспериментах по активной спектроскопии комбинационного рассеяния, имеет два одинаковых частотных аргумента; $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$, вследствие этого он обладает дополнительной симметрией по отношению к перестановке двух средних индексов. С учетом этой дополнительной симметрии и макроскопической симметрии кристалла в целом мы получили следующие отличные от нуля компоненты резонансной (комбинационной) составляющей $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ кубической восприимчивости (всего 21 компонент):

$$\begin{aligned} \chi_{3333}^{(3)R}, \chi_{1111}^{(3)R} &= \chi_{2222}^{(3)R}, \chi_{1221}^{(3)R} = \chi_{2112}^{(3)R}, \\ \chi_{1122}^{(3)R} &= \chi_{2211}^{(3)R} = \chi_{1212}^{(3)R} = \chi_{2121}^{(3)R}, \\ \chi_{1331}^{(3)R} &= \chi_{2332}^{(3)R}, \chi_{3113}^{(3)R} = \chi_{3223}^{(3)R}, \chi_{1133}^{(3)R} = \chi_{2233}^{(3)R} = \\ &= \chi_{1313}^{(3)R} = \chi_{2323}^{(3)R}, \chi_{3311}^{(3)R} = \chi_{3322}^{(3)R} = \chi_{3131}^{(3)R} = \chi_{3232}^{(3)R} \end{aligned} \quad (6)$$

и условие

$$\chi_{1111}^{(3)R} = \chi_{1122}^{(3)R} + \chi_{1212}^{(3)R} + \chi_{1221}^{(3)R}.$$

Для нерезонансной электронной части $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ при отсутствии поглощения накачки и всех волн с комбинационными частотами справедливо правило Клейнмана [14], согласно которому тензор $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ симметричен по отношению к перестановке всех тензорных индексов, что приводит к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \chi_{3333}^{(3)NR}, \chi_{1111}^{(3)NR} &= \chi_{2222}^{(3)NR}; \\ \chi_{1122}^{(3)NR} &= \chi_{2211}^{(3)NR} = \chi_{1212}^{(3)NR} = \chi_{2121}^{(3)NR} = \chi_{1221}^{(3)NR} = \chi_{2112}^{(3)NR} = \frac{1}{3} \chi_{1111}^{(3)NR} \\ \chi_{1133}^{(3)NR} &= \chi_{2233}^{(3)NR} = \chi_{1313}^{(3)NR} = \chi_{2323}^{(3)NR} = \chi_{1313}^{(3)NR} = \chi_{2323}^{(3)NR} = \\ &= \chi_{3311}^{(3)NR} = \chi_{3322}^{(3)NR} = \chi_{3131}^{(3)NR} = \chi_{3232}^{(3)NR} = \chi_{3113}^{(3)NR} = \chi_{3223}^{(3)NR}. \end{aligned} \quad (7)$$

При вычислении компонентов $\chi^{(3)}$ через микроскопические параметры, т. е. через гиперполяризуемости и тензоры комбинационного рассеяния отдельных молекул, мы должны учесть, что в нематической фазе имеется направление преимущественной ориентации осей максимальной (линейной) поляризуемости молекул. Однако явный вид закона распределения угла Θ , образованного указанными осями молекул с направлением нематической ориентации, в нашем расчете не используется, а подлежит экспериментальному определению. Распределение направлений проекции осей молекул на плоскость, перпендикулярную оси нематической ориентации, считается равновероятным. Кроме того, также равновероятным предполагается распределение угла поворота молекулы вокруг своей оси максимальной поляризуемости.

Согласно [11] можно записать следующее выражение для тензора нелинейной оптической восприимчивости среды $\chi_{ijkl}^{(3)} \chi_{ijkl}^{(3)R} + \chi_{ijkl}^{(3)E}$ через молекулярные параметры

$$\chi_{ijkl(\sigma)}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = \frac{NL}{24M} \times \\ \times \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_\sigma} \right)_{0s} \right\rangle \left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{lk}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_{jl}}{\partial Q_\sigma} \right)_{0s} \right\rangle \right\} \times \\ \times D^{-1}(\Omega_\sigma, \omega_1, -\omega_2) + \frac{NL^4}{24M} \left\langle \left(\frac{\partial \alpha_{ll}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 \times \left(\frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_\sigma} \right)_{0s} \right\rangle D^{-1}(\Omega_\sigma, 2\omega_1) \quad (8)$$

И

$$\chi_{ijkl}^{(3)E}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) = NL^4 \langle \gamma_{ijkl}^E(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2) \rangle.$$

Таблица 2

Компоненты тензора $\chi_{ijkl}^{(3)R}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$, выраженные через компоненты молекулярного тензора КР и параметры нематической упорядоченности

{1111}	$\frac{3}{64} aA + \frac{3}{8} bB + \frac{1}{64} d(C+D) + \frac{1}{16} e(L+H)$
{3333}	$\frac{3}{8} bA + fB + \frac{1}{8} b(C+D) + \frac{1}{2} g(L+H)$
{1122}	$\frac{1}{64} aA + \frac{1}{8} bB + \frac{1}{64} bC + \frac{1}{64} hD + \frac{1}{16} gL + \frac{1}{16} jH$
{1221}	$\frac{1}{64} aA + \frac{1}{8} bB + \frac{1}{64} hC + \frac{1}{64} iD + \frac{1}{16} jL - \frac{1}{16} bH$
{1133}	$\frac{1}{16} eA + \frac{1}{2} gB + \frac{1}{16} gC + \frac{1}{16} jD + \frac{1}{16} kE - \frac{1}{8} gL + \frac{1}{4} c^2H$
{3113}	$\frac{1}{16} eA + \frac{1}{2} gB + \frac{1}{16} jC - \frac{1}{16} bD + \frac{1}{4} fL + \frac{1}{8} kF - \frac{1}{4} gH$
{1331}	$\frac{1}{16} aA + \frac{1}{2} gB + \frac{1}{16} jC + \frac{1}{16} bD + \frac{1}{8} kE + \frac{1}{4} fL - \frac{1}{4} gH$
{3311}	$\frac{1}{16} eA + \frac{1}{2} gB + \frac{1}{16} gC + \frac{1}{16} jD - \frac{1}{8} gL + \frac{1}{16} kF + \frac{1}{4} fH$

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma} \right)_0 = (ij) - \text{тензор КР, } c = \cos \Theta, (11)^2 + (22)^2 = A, (33)^2 = B, (12)^2 + (21)^2 + \\ + 2(12)(21) = C, 2(11)(22) = D, (31)^2 + (32)^2 = E, (13)^2 + (23)^2 = F, 2(13)(31) + \\ + 2(23)(32) = G, 2(11)(33) + 2(22)(33) = H, E + F + G = L, 3 + 2c^2 + 3c^4 = a, \\ 1 - 2c^2 + c^4 = b, 3 + 2c^2 + c^4 = d, 1 + 2c^2 - 3c^4 = e, c^4 = f, c^2 - c^4 = g, 1 + 6c^2 + \\ + c^4 = h, 1 - c^2 = j, 1 - 10c^2 + c^4 = i, 1 - 3c^2 = k$$

Здесь N — плотность рассеивающих центров, $L = \frac{n^2 + 2}{3}$ — фактор Лоренца, $D(\Omega_\sigma, \omega) = \Omega_\sigma^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - 2i\Gamma(\omega_1 - \omega_2)$, M — приведенная масса, $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_\sigma} \right)_0$ — тензор комбинационного рассеяния в молекулярной системе координат, γ_{ijkl}^E — гиперполяризуемость отдельной молекулы. Угловые скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по всем возможным ориентациям молекулы. Из формулы (8) видно, что все особенности тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$ вблизи резонан-

Таблица 3

Компоненты тензора $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ ($\omega_a, \omega_1, \omega_1, -\omega_2$) выраженные через компоненты гиперполяризуемости и параметры нематической упорядоченности

$$\langle \gamma_{3333}^E \rangle = \frac{1}{8} b\kappa + g(\zeta + 2\delta) + f\eta$$

$$\langle \gamma_{1111}^E \rangle = \frac{1}{64} b\kappa + \frac{1}{8} e(\zeta + 2\xi) + \frac{3}{8} b\eta$$

$$\langle \gamma_{1122}^E \rangle = \frac{1}{192} b\kappa + \frac{1}{24} (\zeta + 2\xi) + \frac{3}{24} b\eta$$

$$\langle \gamma_{1133}^E \rangle = \frac{1}{16} e(\alpha + 2\delta) + \frac{1}{2} (f + c^2) \zeta + \frac{1}{2} (f - c^2) (2\xi - \eta) + \frac{1}{4} \rho\delta$$

$$\gamma_{1111} + \gamma_{2222} = \alpha, \quad \gamma_{1122} = \beta, \quad \gamma_{1112} = \delta, \quad \gamma_{1133} + \gamma_{2233} = \zeta, \quad \gamma_{2323} + \gamma_{3131} = \xi, \quad \gamma_{3333} = \eta, \quad 3\alpha + 2(\beta + 2\delta) = \kappa, \quad 1 + 2c^2 - c^4 = \rho$$

са $\omega_1 - \omega_2 \simeq \Omega_R$ определяются выражением в первых фигурных скобках. Это выражение обозначим $\{ijkl\}$.

Результаты расчета этой величины приведены в табл. 2, а в табл. 3 приведены результаты расчета электронного тензора $\chi_{ijkl}^{(3)E}$.

Измеряя $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ и $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$ в нематической фазе, возможно определить параметры упорядоченности НЖК $S_2(\langle c^2 \rangle)$ и $S_4(\langle c^4 \rangle)$ [15, 16], где $c = \cos \Theta$, при этом на вид тензора комбинационного рассеяния и тензора гиперполяризуемости в системе координат молекулы никаких ограничений не налагается.

Таким образом, метод когерентной поляризационной активной спектроскопии комбинационного рассеяния, позволяющий определять компоненты $\chi_{ijkl}^{(3)R}$ и $\chi_{ijkl}^{(3)NR}$, наряду с методом спонтанного комбинационного рассеяния [15, 16] позволяет измерять параметр упорядоченности S_4 , недоступный для измерения с помощью линейных методов.

Авторы благодарны проф. С. А. Ахманову за многочисленные плодотворные дискуссии и интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Schadt M., Helfrich W. «Mol. Cryst.», 1972, 17, 355.
- Wong G. K. L., Shen Y. R. «Phys. Rev.», 1972, A10, 1081.
- Coles H. J., Lennings B. K. «Mol. Phys.», 1976, 31, 571.
- Wong G. K. L., Shen Y. R. «Phys. Lett.», 1973, A30, 895.
- Аракелян С. М., Чимингарян Ю. С. «Квантовая электроника», 1977, 4, 1150.
- Vergoten G. «Adv. Raman. Spectr.», 1972, 1, 219.
- Vergoten G., Fleury G. «Mol. Cryst. Liq. Cryst.», 1975, 30, 213.
- Heger J. P., Mercier R. «Helv. Phys. Acta.», 1972, 45, 886.
- Bulkin B. J., Kennelly T., Lok W. B. «Liq. Cryst. Order. Fluid.», 1974, 2, 85.
- Sakamoto A., Yoshino K., Kubo U., Jnuishi Y. «Japan. J. Appl. Phys.», 1974, 13, 1691.
- Ахманов С. А., Коротеев Н. И. ЖЭТФ, 1974, 67, 1306.
- Levenson M. D. «IEEE J. Quant.», 1974, E1-10, 110.
- Gosen S., Mukamel D., Shtrikman S. «Mol. Cryst. Liq. Cryst.», 1975, 31, 171.
- Kleinman D. A. «Phys. Rev.», 1962, 126, 1997. Chr. Flytzanis. In: Treatise in quantum Electronics, Acad. Press, vol. 1, part. 3A, 1975.

15. Priestley E. B., Pershan P. S. «Mol. Cryst. Liq. Cryst.», 1973, 23, 369.
16. Priestley E. B., Pershan P. S. The theory of light scattering in solids. «Moscow, Publ. House «Nauka», 1975.

Поступила в редакцию
22.4 1977 г.
Кафедра
общей физики для мехмата