

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

[530.18:535.5]:532.783

НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

С. М. Аракелян, Г. А. Ляхов, Ю. С. Чилингарян

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Нелинейные оптические восприимчивости ЖК	5
а) Пространственная дисперсия восприимчивости (6). б) Симметрия молекул и макроскопическая восприимчивость НЖК (6). в) Генерация второй гармоники и структура ЖК (9). г) Роль статистики среды. Расчет оптических восприимчивостей (12). д) Зависимость величины восприимчивости от строения молекул ЖК. Сравнение с молекулярными кристаллами (13).	
2. Линейная и нелинейная оптика ЖК	15
а) Материальные уравнения (15). б) Волновые взаимодействия в средах с периодической спиральной структурой (16). 1) Линейная оптика ХЖК (16); 2) Генерация третьей гармоники и условия синхронизма в ХЖК (18). в) Генерация третьей гармоники в полиобразцах ХЖК (20). г) Параметрические взаимодействия световых волн в ЖК (21).	
3. Нелинейно-оптические методы изучения фазовых переходов. Измерение высших моментов функции распределения	22
а) Специфика ориентационных эффектов в ЖК. Эффект Керра (23). б) Комбинационные спектры и активная спектроскопия комбинационного рассеяния (26). 1) Определение моментов функции распределения (27); 2) Измерение нелинейных восприимчивостей третьего порядка (28). в) Вынужденное рассеяние (30).	
4. Эффекты самовоздействия мощного излучения в ЖК	31
а) Самофокусировка света (31). 1) Экспериментальное наблюдение. Стационарный и нестационарный режимы (31); 2) Самофокусировка вблизи фазового перехода. Влияние ПД нелинейной восприимчивости (33). б) Дефокусировка света. Эффект тепловой линзы (34). в) Светоиндуцированное изменение структуры ЖК (35). 1) Наведение линейных решеток в ЖК (35); 2) Изменение шага холестерической структуры в поле бегущей волны (36); 3) Наведение холестерической структуры в НЖК полем спиральной стоячей волны (ССВ) (36). г) Внутррезонаторные нелинейные элементы на ЖК (38).	
Заключение	39
Цитируемая литература	40

ВВЕДЕНИЕ

Нелинейные оптические эффекты в жидких кристаллах (ЖК) представляют интерес как для физики ЖК, так и для нелинейной оптики. Привлечение ее методов к изучению этих новых материалов дает важную информацию о строении ЖК, характере межмолекулярного взаимодействия в них, т. е. речь идет о нелинейной спектроскопии ЖК в самом широком смысле. Кроме того, специфика нелинейных световых взаимодействий в ЖК открывает возможности новых применений их в практических устройствах — преобразователях частоты, генераторах перестраиваемого излучения, генераторах ультразвука. Перспективна здесь возможность получения тонкослойных малоэнергоёмких элементов для управления лазерным излучением.

С другой стороны, и традиционные нелинейные эффекты в ЖК имеют новые черты, что позволяет, в частности, с большей подробностью выявить связь между симметрией молекул и макроскопической восприимчивостью среды, начать целенаправленный поиск среди ЖК, исходя из анализа вещества на молекулярном уровне¹, веществ с рекордными значениями нелинейных восприимчивостей.

Заметная в ЖК пространственная дисперсия (ПД) нелинейной восприимчивости^{2, 3} особенно сильно проявляется в области фазового перехода (ФП); здесь же резко изменяются времена релаксации ориентационных эффектов^{2, 4}, что позволяет исследовать образующиеся молекулярные агрегаты.

Ввиду чрезвычайной чувствительности ЖК к воздействию внешних полей мощная световая волна изменяет ориентацию молекул *). Светоиндуцированные структурные изменения отражаются на всех макроскопических свойствах ЖК и легко наблюдаемы как в мезофазе^{5, 6}, так и в изотропной фазе⁷⁻¹⁰. Однако изменения на оптических частотах слишком быстры для того, чтобы молекула ЖК в целом успевала откликаться на них¹⁴ (см. также¹¹⁻¹³). При этом степень выстраивания молекул пропорциональна не амплитуде поля световой волны, а ее интенсивности¹⁰⁻¹³, т. е. уже здесь мы имеем дело с типично нелинейным оптическим эффектом.

В задачах, связанных с преобразованием частоты лазерного излучения (генерация гармоник, параметрические процессы), ЖК позволяют реализовать синхронные взаимодействия нетрадиционным для нелинейной оптики способом — за счет компенсации волновой расстройки вектором обратной решетки¹⁶; при этом возможно взаимодействие не только попутных, но и встречных волн¹⁷. Кроме того, сам факт наблюдения нелинейных эффектов разных порядков (например, генерации второй гармоники) несет ценную информацию о симметрии молекул ЖК и их макроскопической восприимчивости, которая наиболее просто проявляется именно в волновых нелинейных явлениях^{15, 18-19}.

В области ФП, где специфика ЖК проявляется наиболее сильно, нелинейные задачи позволяют получать данные о высших моментах ориентационной функции распределения²⁰⁻²¹.

Особенно эффективна в этом плане активная спектроскопия комбинационного рассеяния²⁰⁻²³. Следует отметить также локальность оптических исследований в области ФП ЖК, т. е. возможность проведения эксперимента с малыми объемами вещества, что, с одной стороны, позволяет зондировать процессы зародышеобразования новой фазы, с другой — снижает требования к однородности среды, ее термостабилизации, уменьшает роль побочных факторов (гравитационные эффекты и т. д.²⁴). Это переводит такого рода исследования из области уникальных в значительно менее трудоемкие.

В данном обзоре проводится обобщение и критический анализ имеющихся к настоящему времени работ по нелинейной оптике ЖК. В гл. 1, 2, 4 внимание акцентируется на тех особенностях, которые вносят ЖК в нелинейную оптику. В гл. 3 (см. также п. б) и в) гл. 1) обсуждается второй аспект: использование методов нелинейной спектроскопии для получения физической информации о ЖК, в частности в области ФП. Литература, относящаяся к линейной оптике ЖК, практически не отражена в предлагаемом обзоре и рассматривается только в связи с задачами нелинейной оптики (гл. 2).

*) Эффект переориентации ЖК под воздействием лазерного излучения использован, например, в⁵ для осуществления в облучаемом слое реверсивной записи с высоким пространственным разрешением.

В круг обсуждаемых задач не включены вопросы, непосредственно связанные с генерацией лазерного излучения в жидкокристаллической матрице, хотя уже сегодня можно говорить о реальных перспективах не только с точки зрения миниатюризации таких элементов, но и с точки зрения представляющихся чисто физических возможностей, таких, как снижение порога генерации, широкий диапазон перестройки, варьирование параметров излучения^{25-27 *}). В гл. 4 (п. г)) мы обсудим только внутривибрационные нелинейные элементы на ЖК.

Прежде чем перейти к фактическому изложению материала, кратко остановимся на классификации ЖК.

Как известно^{2,4,28-31}, ЖК — это органические вещества из длинных анизотропных молекул; при переходе от твердой фазы к жидкой они проходят через промежуточное состояние — мезофазу, в которой имеет место определенный порядок расположения молекул и, следовательно, анизотропия механических, оптических и других свойств. Молекулы ЖК характеризуются сильной анизотропией электронной поляризуемости.

По симметрии структуры ЖК подразделяются на несколько групп. Наиболее изученной является группа термотропных ЖК: нематические (НЖК), холестерические (ХЖК), смектические (СЖК). НЖК характеризуются дальним ориентационным порядком и полной свободой перемещения центров тяжести отдельных молекул в пространстве. ХЖК можно рассматривать как разновидность НЖК: локально (на расстоянии порядка длины молекулы) они обладают всеми свойствами НЖК (имеется ориентационный и отсутствует трансляционный порядок). ХЖК образуют вещества с оптически активными молекулами, асимметрия которых приводит к закрученности структуры ЖК. Ось преимущественной ориентации молекул (директор) изменяется от точки к точке; в идеальном ХЖК директор \mathbf{n} зависит только от одной координаты: $n_x = \cos(qz + \varphi)$, $n_y = \sin(qz + \varphi)$, $n_z = 0$. Таким образом, ХЖК имеет спиральную структуру с пространственным периодом $p = 2\pi/q$ (если направления $+\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ физически эквивалентны); обычно $p \sim 10^3 - 10^4 \text{ \AA}$, т. е. ХЖК могут эффективно отражать излучение видимого диапазона.

Для СЖК, кроме ориентационного, характерен и одномерный трансляционный порядок. СЖК по своей структуре ближе всего к твердым кристаллам, поэтому в веществах, способных образовывать НЖК и СЖК, последовательность смены фаз при уменьшении температуры следующая: ИЖ—НЖК—СЖК— твердый кристалл.

Вышеприведенные представления о симметрии ЖК, хотя и наиболее распространены, являются достаточно грубыми и могут служить лишь первым приближением к реальной структуре ЖК. В последнее время обсуждается нецентросимметричность и оптическая двуосность^{15,32-36}, оптическая активность³⁷⁻³⁹ НЖК. На обсуждении этих вопросов мы также остановимся ниже.

1. НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ЖК

Исследования нелинейных восприимчивостей ЖК на оптических частотах имеют немногим более чем десятилетнюю историю; о нелинейных свойствах ЖК известно гораздо меньше, чем об аналогичных свойствах в газообразном, жидком и твердом состояниях. Сложность интерпретации оптических экспериментов с ЖК проявляется в том, что практически всегда приходится учитывать одновременно и неоднородность, и статистику, и пространственную дисперсию, и недоопределенность симметрии среды, в отличие, скажем, от твердых кристаллов, в котором выделение любого из этих факторов обычно не представляет труда. Однако уже полученные немногочисленные результаты — в особенности это относится, на наш взгляд, к результатам по генерации второй гармоники в НЖК, — если и не дают пока окончательных ответов на известные вопросы физики ЖК, то ставят их во многом по-новому и шире.

*) Ср. также с¹¹⁹.

а) Пространственная дисперсия восприимчивости

Основное состояние ЖК является неоднородным: оно неустойчиво по отношению к разбиению на домены⁴⁰. Разложение Ландау для плотности свободной энергии содержит в этом случае и производные от параметра порядка по координатам^{2, 3}. Эта пространственная неоднородность определяющим образом сказывается в нелинейных оптических свойствах ЖК. Учет пространственной дисперсии (ПД) — нелокальной пространственной связи между поляризацией и полем^{41, 42} — для однородной среды существен, если мы имеем дело с неоднородным полем; если система состоит из многих частиц, необходимо, вообще говоря, учитывать неоднородность поля как внутри частицы, так и на длинах порядка расстояний между частицами. В первом случае наряду с дипольным моментом частицы нужно учитывать и высшие мультиполи. Однако часто реализуется ситуация, когда можно пренебречь неоднородностью поля внутри одной молекулы (внутримолекулярной ПД) и пользоваться дипольным приближением по отдельной молекуле⁴³. Для ЖК важны как раз не исчезающие при этом «коллективные» эффекты ПД.

С учетом ПД восприимчивость среды зависит от волнового вектора световой волны \mathbf{k} : $\hat{\chi} = \hat{\chi}(\mathbf{k}, \omega)$. Эта зависимость существенна при $|\mathbf{k}| L_{\text{ор}} \gtrsim 1$, где $L_{\text{ор}}$ — характерный масштаб взаимодействия частиц (ориентационная длина). В НЖК $L_{\text{ор}}$ можно считать порядка размеров областей самопроизвольной ориентации молекул или размеров доменов, которые могут значительно превышать значения k^{-1} для видимого диапазона.

В генерации гармоник, параметрических процессах учет ПД оставляет $\chi_{ijk}^{(2)}$, $\chi_{ijkl}^{(3)}$, ... тензорами соответственно третьего, четвертого и т. д. рангов, однако векторы \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 , ... являются «внешними» по отношению к кристаллам параметрами (как и внешние приложенные поля), поэтому преобразования симметрии кристалла их не затрагивают⁴³. Это приводит к тому, что свойства симметрии $\chi_{ijk}^{(2)}$, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ при учете ПД оказываются существенно иными. При слабой ПД $\chi_{ijk}^{(2)}$ можно разложить в ряд по \mathbf{k} :

$$\chi_{ijk}(\mathbf{k}_1, \omega_1, \mathbf{k}_2, \omega_2) = \chi_{ijk}^{(0)}(\omega_1, \omega_2) + \chi_{ijkl}^{(1)}(\omega_1, \omega_2) k_{4l} + \chi_{ijkl}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) k_{2l} + \dots$$

Даже при наличии центра инверсии этот тензор может быть отличен от нуля: в этом случае $\chi_{ijk}^{(0)} = 0$, но $\chi_{ijkl}^{(1, 2)} \neq 0$, причем последние не зависят от внешних параметров \mathbf{k} , E , H и свойства их определяются симметрией кристалла.

В ХЖК необходим также учет периодичности структуры. Для кристаллов, характеризуемых системой векторов обратной решетки \mathbf{q} , восприимчивость (например, второго порядка) может быть представлена в виде⁴³

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \omega_1, \omega_2) = \sum \chi_{ijk}^{(2)}(\mathbf{k}_1, \omega_1, \mathbf{k}_2, \omega_2) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}).$$

Вообще говоря, члены $\chi_{ijk}^{(2)}(\mathbf{k}_1, \omega_1, \mathbf{k}_2, \omega_2)$ с $\mathbf{q} \neq 0$ не малы по сравнению с $\chi_{ijk}^{(0)}(\mathbf{k}_1, \omega_1, \mathbf{k}_2, \omega_2)$. Для ХЖК $\mathbf{q} = 2\pi/p$, где p — шаг спирали, который легко изменяется в широком диапазоне, поэтому учет неоднородности структуры образца здесь необходим.

б) Симметрия молекул и макроскопическая восприимчивость НЖК

Не касаясь общих свойств пространственных групп симметрии ЖК (см., например, ⁴⁴), ограничимся рассмотрением важных частных случаев, которые необходимо учитывать при конкретных нелинейных преобразованиях.

Основной вопрос здесь — это связь макроскопических восприимчивостей с симметрией молекул ЖК. Разумеется, такая связь определяется ориентацией молекул ЖК и должна описываться статистически; такой подход будет рассмотрен в п. 4. Здесь же остановимся на некоторых качественных результатах, считая, что ЖК представляет собой идеально ориентированную систему (монообразец ЖК).

Нелинейная восприимчивость может быть представлена в виде суммы симметричной и антисимметричной тензорных компонент (см., например, ¹⁸). В квадратичной среде антисимметричная часть описывает отличие в действии на среду полей $E_1(\omega_1)$, $E_2(\omega_2)$ от действия полей $E_1(\omega_2)$, $E_2(\omega_1)$, обычно малое, и антисимметричная восприимчивость $A_{ijk}^{(2)}$ много меньше симметричной $S_{ijk}^{(2)}$. Однако в изотропной среде, где $S_{ijk}^{(2)} \equiv 0$, антисимметричная часть тензора может оказаться главным источником нелинейных эффектов ^{1, 45}. Пример такой среды — изотропный раствор оптически активных *) молекул, в котором удается получать суммарные и разностные частоты ⁴⁵.

Кроме того, антисимметричная часть нелинейной восприимчивости может стать отличной от нуля (в растворе молекул без центра инверсии) при наличии поглощения на одной из взаимодействующих частот, когда не выполняются известные соотношения симметрии для тензорных компонент восприимчивостей ¹⁸. Этот вопрос для ЖК представляет самостоятельный интерес в связи с получением перестраиваемого лазерного излучения на красителях в ЖК матрицах ²⁵⁻²⁷.

Таким образом, даже в изотропной фазе ЖК, образованных из оптически активных (ОА) молекул, возможны трехчастотные нелинейные взаимодействия за счет тензора $A_{ijk}^{(2)}$. Однако наибольший интерес представляют исследования в мезофазе; на анализе их мы сейчас и остановимся.

В последнее время вопрос о симметрии молекул НЖК интенсивно обсуждается в литературе. По-видимому, можно уже говорить, что по форме молекулы НЖК ближе к плоской планке, чем к стержню, что говорит об их оптической двуосности ^{34-36, 46}. Однако более существенным является вопрос о наличии или отсутствии центра инверсии у таких молекул. Фактически здесь идет речь о физической различимости концов молекул: эквивалентны или нет направления директора (+n) и (-n) в ЖК.

Имеется ряд экспериментальных данных о поведении НЖК в постоянном магнитном поле (магнитооптическая активность и линейный электрооптический эффект; в последнем случае $F \sim \chi_{ijk}^{(2)} E_i^* E_j E_k^0$, где E_k^0 — постоянное поле), позволяющих сделать предположение об отсутствии центра инверсии у молекул НЖК (в частности, у *n*-азоксианизола (ПАА) ³²). При этом хорошее совпадение теории с экспериментом получается, если предположить, что молекула ПАА имеет симметрию *m* (одна плоскость отражения) ³³ (рис. 1, а). По-видимому, многие жидкие кристаллы состоят из молекул с такой симметрией или более высокой симметрией *mm2* ³³. Каждая такая молекула не имеет центра инверсии, но имеет одну (*m*) или две (*mm2*) плоскости отражения; эти молекулы неэнантиоморфны, т. е. зеркальные отражения их накладываются.

Молекулы с такой симметрией не проявляют ОА в изотропных жидкостях, но уже давно известна ⁴⁷ возможность проявления ОА в кристаллах симметрии *m* или *mm2*. Заметим, что довольно часто в литературе можно встретить в общем случае ошибочное утверждение, что для проявления ОА необходимо отсутствие как центра симметрии, так и плоскости отра-

) Совпадение условий для оптической активности и нелинейных эффектов на квадратичной восприимчивости прослеживается в соответствующих слагаемых в свободной энергии F : $\gamma_{ijl}^{(2)} E_i^ E_j k_l$ и $\chi_{ijl}^{(2)} E_i^* E_j E_l$.

жения. Хороший иллюстративный пример ОА для молекулы воды H_2O приведен в работе ⁴⁸. Молекула H_2O (симметрия $mm2$) (рис. 1, б) вдоль определенного направления k_1 может быть рассмотрена как часть спирали, допустим, левой (направление k_1 не лежит ни в одной из плоскостей симметрии). Очевидно, что существует другое направление k_2 , для которого эта молекула выглядит как часть правой спирали, поэтому ОА может, в принципе, проявляться в системе с ориентированными молекулами воды. Хотя этот пример ОА весьма искусствен, он хорошо иллюстрирует ситуацию для ЖК, в которых экспериментально обнаружены ³² и теоретически

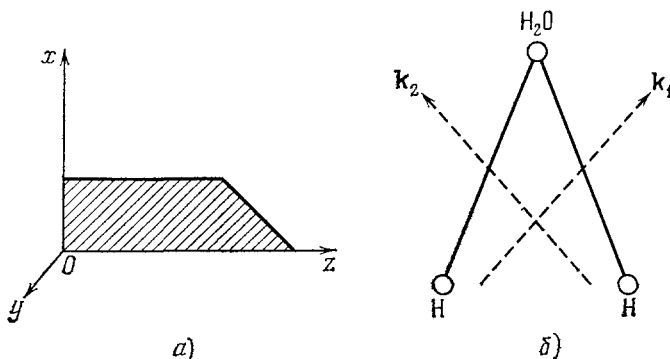


Рис. 1. а) Схематическое изображение молекулы, принадлежащей классу симметрии m (длинной оси молекулы соответствует ось z)³³; б) схематическое изображение молекулы воды H_2O (класс симметрии $mm2$).

объяснены ³³ ОА и линейный электрооптический эффект в ориентированном постоянном магнитном поле образце ПАА. Еще раз подчеркнем роль ориентации: ОА в таких веществах определяется не просто расположением атомов в молекуле, а в основном — упорядочением молекул при их взаимодействии между собой и с внешними полями ³⁸.

Физическая различимость направлений директоров $(+n)$ и $(-n)$ при наличии у молекулы постоянного дипольного момента должна приводить в ориентированном ЖК к появлению сегнетоэлектрических свойств ^{36,44,49,54 *}.

В такой тонко уравновешенной системе, как ЖК, однозначное толкование наблюдаемых эффектов не всегда легко провести, исходя только из симметрии молекул: существенную роль здесь играют дефекты и текстуры, особенно на границе образца, статические искажения и деформации в монокристаллах (флексозлектрический эффект, например, может привести к возникновению полярной оси) и различные динамические свойства ЖК, а также частота исследуемых образцов ^{2,4,50,51}. Именно поэтому до сих пор нет полной ясности в вопросе о симметрии ЖК. Большое значение в связи с этим приобретают исследования симметрии ЖК методами нелинейной оптики; в частности, возможность генерации второй гармоники (ГВГ), которая в дипольном приближении осуществима лишь в нецентросимметричных средах, дает важную информацию о локальной молекулярной упорядоченности и характере молекулярного воздействия в ЖК, во многих случаях являясь наиболее удобным способом установления симметрии ¹⁹.

*) В этом случае можно ожидать возникновения в ЖК геликоидальной структуры холестерического типа, которая, по-видимому, наблюдалась в N - n -метоксибензилиден)- n -бутиланилине (МББА) ^{37,39}. (О генерации гармоник в сегнетоэлектрических ЖК см. ^{128,129}.)

в) Генерация второй гармоники и структура ЖК

В первой экспериментальной работе по наблюдению ГВГ в ЖК⁵² был исследован холестерил-2-(2-этокси)-этил-карбонат. В ней сообщалось об обнаружении второй гармоники и в двух других ЖК: холестерил-2-(2-метоксиэтокси)-этил-карбонате и холестерил-2-(2-бутоксиэтокси)-этил-карбонате. Сигнал на удвоенной частоте фиксировался как в толстых ячейках, так и в ориентированных ЖК-пленках; этот эффект авторы⁵² связывают с ориентацией молекул в пределах хаотически расположенных «роев», снимающей центр инверсии.

В последующих работах⁵³ делается вывод об отсутствии сигнала второй гармоники в мезофазе ЖК. Анализируя эксперимент⁵², авторы предполагают, что сигнал второй гармоники был обусловлен генерацией

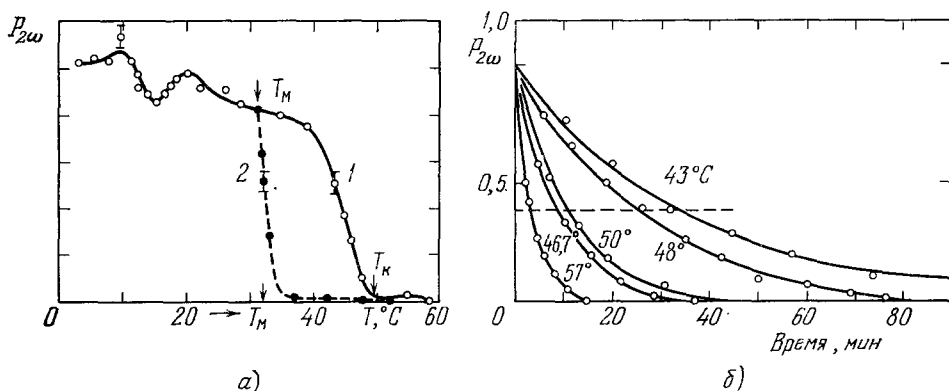


Рис. 2. а) Зависимость мощности ГВГ $P_{2\omega}$ от температуры для ХЖК 2-(2-этокси)этил-карбоната⁵³ (1 — для одного образца при быстром изменении температуры, 2 — для других образцов при стабилизации температуры через 18 часов; T_K — температура перехода «холестерическая фаза — изотропная фаза»; б) $P_{2\omega}$ как функция времени для различных образцов при фиксированных температурах (уровень e^{-1} соответствует времени плавления кристалликов твердой фазы ХЖК).

в кристалликах вещества в твердой фазе, плавающих в объеме образца; сделан также вывод о том, что ориентация ЖК не влияет на ГВГ.

Сигнал на удвоенной частоте исчезал при повышении температуры выше T_K ^{52,53} (рис. 2); однако, при охлаждении образца он не возникал снова и при $T < T_K$, хотя известно, что переход ЖК в изотропную жидкость является обратимым: ГВГ не была обнаружена и в других ЖК веществах, в частности в нематическом ПАА, ориентированном натиранием подложек либо электрическим полем напряженностью 1,5 кВт. На этом основании в⁵³ сделан вывод о компенсированной центросимметричности мезоморфной фазы ЖК, как и обычных жидкостей.

Аналогичные выводы сделаны в работах^{16,72}, в которых исследовались различные ЖК-смеси.

Таким образом, наиболее распространено мнение, что трехчастотные нелинейные взаимодействия в мезоморфных фазах нематических ЖК аномально малы, так как внутренняя структура их инверсно-симметрична. Из результатов п. б) гл. 1 следует, однако, что в хорошо ориентированных монообразцах ЖК нелинейная восприимчивость второго порядка может быть достаточно высокой. Невысокая эффективность преобразования при ГВГ в ЖК, которая наблюдалась в приведенных работах, и отсутствие

уверенных сообщений о ГВГ могут быть объяснены, с одной стороны, использованием неориентированных слоев ЖК, с другой стороны — отсутствием синхронного взаимодействия волн в монообразцах, для которого, естественно, нужен специальный подбор геометрии эксперимента, наконец, — тем, что малая толщина таких ячеек (≤ 100 мкм) приводит к весьма низкому уровню сигнала, требующему чувствительной системы регистрации. Кроме того, анализ молекулярного состава исследуемых до настоящего времени ЖК показывает, что фактически изучались «случайные» ЖК, которые должны быть малоэффективными в нелинейной оптике. Ситуация здесь напоминает начальные этапы развития нелинейной оптики обычных кристаллов: первые эксперименты по ГВГ выполнены в кристалле кварца, который является далеко не самым удачным материалом для ГВГ (отсутствие синхронизма и недостаточная эффективность преобразования)¹⁸.

Остановимся теперь на полученных недавно экспериментальных данных по ГВГ в НЖК МББА¹⁵, где впервые оценены величины компонент тензора нелинейной восприимчивости второго порядка.

ГВГ получена в гомогенных ячейках НЖК МББА (марки ХЧ) толщиной порядка 10 мкм для несинхронного взаимодействия и несколько десятков микронов — для синхронного (образцы ориентировались натиранием стеклянных подложек) в поле одномодового лазера на YAlG:Nd^{3+} с модуляцией добротности ($\lambda = 1,06$ мкм); плотность мощности излучения в ячейке составляла несколько ГВт/см². Система регистрации на основе ФЭУ обеспечивала порог чувствительности на длине волны $\lambda = 0,53$ мкм на уровне единичных фотоэлектронов. Для синхронной ГВГ оказался возможным 90°-ный температурный синхронизм (точность стабилизации температуры в термостате была не хуже 0,1 °C).

Угловая и спектральная ширина регистрируемого сигнала от ячейки с НЖК (за вычетом фона) была характерной для ГВГ. В эксперименте реализовалась коллинеарная геометрия ГВГ; компоненты тензора $\chi_{ijk}^{(2)}$, измеряемые при этом, представлены в табл. I. Абсолютное значение $\chi_{333}^{(2)}$

Таблица I

Генерация второй гармоники в нематическом жидком кристалле МББА¹⁵

Тип взаимодействия	Компоненты $\hat{\chi}^{(2)}$ для взаимодействия вдоль оси x	Компоненты для взаимодействия вдоль оси y: «+» для $\varphi = \pi/2$ «-» для $\varphi = \pi \cdot 3/2$	Экспериментальные значения $\hat{\chi}^{(2)} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{\chi_{333}^{(2)}}$	$l_{\text{ког}} = \frac{\pi}{\Delta k}$, мкм	Возможность синхронизма:		Ненулевые компоненты в классе m	
					по углу	по температуре	Взаимодействие вдоль оси x	Взаимодействие вдоль оси y: «+» для $\varphi = \pi/2$, «-» для $\varphi = \pi \cdot 3/2$
еe—е	(333)	(333)	1	0,9	—	—	(333)	(333)
еe—o	(233)	(133)	0	1,6	+	+	0	(133)
oo—е	(322)	(311)	0,05	0,5	—	—	(322)	(311)
oo—o	(222)	(111)	0	2,5	—	—	0	(111)
oe—е	$\frac{(322)}{2} + \frac{(333)}{2}$	$\frac{(311)}{2} + \frac{(333)}{2}$	0	0,6	—	—	$\frac{(322)}{2} + \frac{(333)}{2}$	$\frac{(311)}{2} + \frac{(333)}{2}$
	— (332)	$\pm (331)$						$\pm (331)$
oe—o	$(223) - \frac{(222)}{2}$	$\frac{(111)}{2} + \frac{(133)}{2}$	0,22	7,5	+	+	(223)	$\frac{(111)}{2} + \frac{(133)}{2}$
	$-\frac{(233)}{2}$	$\pm (131)$						$\pm (131)$

для МББА получено из измерений относительно восприимчивости кварца и составляет величину $\chi_{333}^{(2)} = 2 \cdot 10^{-10}$ CGSE.

В неориентированном образце МББА и в его изотропной фазе мощность сигнала на удвоенной частоте $P_{2\omega}$ существенно падала и находилась на пределе возможностей экспериментальной установки. В твердой фазе величина была сравнима со значением $P_{2\omega}$ при синхронной генерации в нематической фазе; подробные исследования здесь не проводились.

Таким образом, величина регистрируемого сигнала в 15 существенно зависела от степени ориентации молекул НЖК; более высокой эффективности следует ожидать при ориентации постоянным магнитным полем. В неориентированном НЖК также возможна заметная ГВГ, если размеры

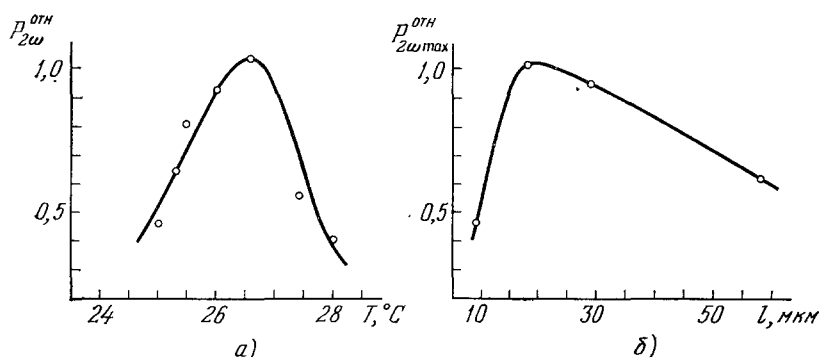


Рис. 3. Кривая температурного синхронизма для ГВГ в НЖК МББА (ячейка толщиной $l = 18$ мкм) (а) и зависимость в максимуме синхронизма мощности $P_{2\omega}^{отн}$ от l (б) для взаимодействия ое — о 15 .

областей самопроизвольной ориентации сравнимы с длиной волны. Это необходимо учитывать при анализе взаимодействий более высокого порядка, когда важную роль могут играть каскадные процессы. Наличие синхронизма говорит об объемном характере генерации, что делает маловероятным влияние флексоэлектрического эффекта 2,4 . При увеличении толщины l слоя НЖК (или при повышении температуры), когда степень однородной ориентации молекул ухудшается (влияние статистики среды *), значение $P_{2\omega}$ уменьшалось, что объясняет сравнительно небольшой выигрыш по сравнению с несинхронной генерацией и приводит к наличию оптимальной толщины ячейки с НЖК (в 15 $l_{опт} \sim 18$ мкм) (рис. 3). Величина сигнала практически не изменялась при дополнительном очищении ЖК, что говорит о незначительном вкладе примесей.

ГВГ в 15 за счет квадрупольного электрического взаимодействия ($P_i^{нл} \sim \chi_{ijkl}^{(3)} E_j \nabla_k E_l$) была запрещена геометрией эксперимента. Следует, однако, иметь в виду возможный наклон молекул по отношению к поверхностям подложек в ориентированных образцах 4 ЖК **). Но и в этом случае квадрупольный механизм ГВГ все же мал в НЖК: хотя они и могут проявлять оптическую активность, она определяется не большим значением внутримолекулярной пространственной дисперсии (изотропная фаза НЖК оптически неактивна), а упорядочением молекул при их взаимодействии с внешними полями или между собой в нематической фазе (в кристалле кальцита, например, $\hat{\chi}^{(3)}(2\omega) \sim 10^{-17} - 10^{-18}$ CGSE 75).

*) Это приводит к дополнительному рассеянию света.

**) Экспериментальные значения $\chi_{ijkl}^{(2)}$, представленные в табл. I, должны тогда соответствовать некоторым эффективным значениям нелинейной восприимчивости.

Кроме того, определенную роль при ГВГ может играть изменение структуры ЖК (как на молекулярном уровне, так и в макроскопических областях) в лазерном поле (керр-эффект, световое давление, тепловые эффекты). Эти процессы могут влиять на степень ориентации молекул вдоль выделенного полярного направления в ЖК. Однако светоиндуцированные эффекты, по-видимому, не могут создать полярное направление в ЖК. Единственным вектором в световом поле, ответственным за этот эффект, мог бы быть вектор $[\mathbf{E}\mathbf{N}]$ (ср. с ^{56,15}), однако простое феноменологическое рассмотрение в рамках общепринятых механизмов взаимодействия электромагнитных полей с ЖК (см. также ⁸³) показывает, что его можно не учитывать при анализе ГВГ.

Проведенное выше обсуждение говорит в пользу того, что ГВГ в ¹⁵ непосредственно связана с симметрией молекул ориентированного НЖК, многим из которых, как отмечалось выше, можно приписать класс симметрии m . Ненулевые компоненты восприимчивости для этого класса также приведены в табл. I.

Для полного объяснения результатов (последние две строки табл. I) необходимы дополнительные предположения. В частности, для взаимодействия по оси x (вторая графа) необходимо считать, что нарушается правило симметрии Клейнмана ¹⁸ для компонент $\chi_{ijk}^{(2)}$; при этом $\chi_{332}^{(2)} \neq 0$.

В заключение отметим, что выводы о симметрии молекул НЖК, которые следуют из ГВГ, можно применить и к другим типам ЖК. Обобщение на случай ХЖК очевидно (ХЖК можно представить как систему слоев ориентированного нематика с директорами в каждом слое, повернутыми друг относительно друга ²), и в СЖК должна быть возможна ГВГ, поскольку хорошо известны их сегнетоэлектрические свойства ^{44,49,51,54 *}).

г) Роль статистики среды. Расчет оптических восприимчивостей

В приведенном выше рассмотрении предполагалось, что ЖК идеально ориентированы, т. е. свойства среды в целом тождественны свойствам отдельной молекулы («замороженные» ЖК). Реально же связь этих свойств имеет статистический характер. Для нахождения средних значений нелинейных параметров необходимо проводить усреднение по различным ориентациям молекул.

В принципе эта процедура должна быть аналогична принятой в нелинейной оптике ⁵⁵. Однако для ЖК задача сложнее, поскольку параметр ориентационного порядка является тензорной величиной. Для нахождения средних надо получить уравнения, связывающие анизотропные макроскопические параметры системы структурных элементов с микроскопическими параметрами отдельных элементов, а также с параметрами структуры ²¹. Конкретизируется структура мезофазы статистическими функциями распределения центров тяжести и ориентации молекул; результат усреднения зависит от предположений о симметрии молекулярного взаимодействия. Предположения о симметрии молекул НЖК, сделанные выше, имеют далеко идущие последствия: наличие собственного дипольного момента у молекул изменяет статистические функции распределения в мезофазе ⁴⁴. Если рассматриваемая среда в целом обладает центром инверсии (неориентированные ЖК или изотропная фаза их), это еще не означает отсутствия нелинейных эффектов за счет квадратичной

*) В недавно опубликованной работе ¹²⁰ сообщалось об измерении температурной зависимости ГВГ в сегнетоэлектрическом «С»-смектике ДОБАМБЦ при наложении постоянного электрического поля.

(и вообще четных) восприимчивости. В этом случае $\langle \chi_{ijk}^{(2)} \rangle = 0$, однако, интенсивность нелинейного рассеяния пропорциональна двухточечному коррелятору восприимчивостей $\langle \chi_{ijk}^{(2)}(1) \chi_{ijk}^{(2)}(2) \rangle$ ^{52, 55}, который в ЖК отличен от нуля на расстояниях порядка размеров доменов или, по крайней мере, на расстояниях порядка радиуса действия межмолекулярных сил; вблизи ФП он может быть сравним с оптической длиной волны. В последнем случае (микроскопически неоднородная среда) изучение ГВГ дает информацию о нелинейности отдельных молекул или их ансамблей. Если же размер области самопроизвольной ориентации превышает оптическую длину волны, среда становится макроскопически неоднородной и решение такой задачи аналогично рассмотрению нелинейных эффектов в кристаллических порошках⁵⁵.

В присутствие постоянных полей следует также учесть, кроме электронной нелинейности, и чисто ориентационную, вклад которой особенно велик в органических молекулах с большим дипольным моментом⁵⁷. Рассмотрение здесь может быть проведено аналогично процедуре, принятой при анализе ГВГ в газах, жидкостях и центросимметричных кристаллах во внешнем поле⁵⁷. Для ЖК необходим также учет анизотропии внутреннего поля²¹.

д) З а в и с и м о с т ь в е л и ч и н ы в о с п р и и м ч и в о с т е й о т с т р о е н и я м о л е ку л Ж К. С р а в н е н и е с м о л е ку л я р н ы м и к р и с т а л л а м и

В настоящее время принято считать, что определяющую роль в образовании ЖК состояния играют дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) силы притяжения между молекулами и стерические силы отталкивания⁴, поэтому при рассмотрении нелинейных эффектов в ЖК последние следует относить скорее к ковалентным, чем к ионным кристаллам (ср. с^{1, 19}). Наличие цепи сопряжения (чередование одинарных и двойных химических связей) вдоль молекулы увеличивает продольную компоненту молекулярной поляризуемости, однако существенной является форма концевых групп молекулы: удлинение концевой группы снижает анизотропию поляризуемости. Кроме того, дипольный момент сопряженных молекул связан с электрон-донорными и электрон-акцепторными заместителями, поэтому наличие и оптимальное расположение последних — один из важных критериев в поиске веществ с большой нелинейной восприимчивостью.

В настоящее время целенаправленный поиск ЖК с большими величинами нелинейности практически не начат. Обнадеживает ситуация, имеющая место в органических системах с сопряженными связями, в частности в молекулярных кристаллах, наиболее близких по своей структуре к ЖК. Сопоставление с ними показывает, в каком направлении должен идти поиск эффективных материалов для нелинейной оптики среди ЖК. Ниже мы в основном следуем идеям, развиваемым в работах^{1, 19, 58}.

Большая величина нелинейной восприимчивости $\hat{\chi}$ молекулярных кристаллов не является следствием только их большой линейной поляризуемости, как это имеет место для неорганических кристаллов, т. е. для них не выполняется правило Миллера⁵⁹. В основном она определяется наличием у молекул возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) по системе сопряженных связей. Условием существования ВПЗ, как известно, является наличие системы сопряженных связей и акцепторных заместителей (при наличии, кроме акцепторов, еще и доноров ВПЗ максимален).

Представленные в табл. II соединения можно разделить на два класса. В первом $P_{2\omega} \geq 10$, во втором $P_{2\omega} \leq 5$. Все соединения, относящиеся к первому классу, имеют акцепторные группы, связанные с системой сопряженных связей, т. е. обладают ВПЗ. Исключение составляют соединения 12, 13, не имеющие протяженной

Таблица II

Мощность второй гармоники неодимового лазера в порошках молекулярных кристаллов¹

Химическое соединение	$P_{2\omega}$ отн	Акцепторы (сопряженные)	Химическое соединение	$P_{2\omega}$ отн	Акцепторы (сопряженные)
1. Метанитроанилин	50	—NO ₂	14. Метааминофенол	0,5	—
2. Анестезин	30	—COOH	15. Тригидроксibenзол (симметричный)	0,5	—
3. Метанитробензальдегид	35	{ —HCO —NO ₂	16. Ортонитробензальдегид	3	—
4. Паранитробензальдегид	10	{ —HCO —NO ₂	17. Пикриновая кислота	5	—
5. Метааминобензойная кислота	10	—COOH	18. Аминокислоты	1	—
6. Фталевый ангидрид	15	>CO	19. Гиппуровая кислота	3	—
7. 5-нитроурацил	100	—NO ₂	20. Винная кислота	1	—
8. 5-йодурацил	20	>CO	21. 1,8-динитронафталин	0,5	—
9. Мединал	25	>CO	22. Трифенилбензол (симметричный)	0,5	—
10. 5-нитрофенол	15	—NO ₂	23. Веронал	1—2	—
11. Метилловый эфир параоксibenзойной кислоты	10	—CO ₂ (CH ₃)	24. N-параметилбензоилацетамид	1	—
12. Мочевина (карбамид)	10—15	—	25. 3-аминохинолин	2—5	—
13. Нитрогуанидин	20	—	26. Адетамид	2,5	—
			27. Пурин	1—2	—

системы π -связей, но обладающие донорами и акцепторами. В соединениях второго класса ВПЗ невозможен, в соединениях 14, 15, 22—24, 27 — из-за отсутствия акцепторных групп; величина $\hat{\chi}^{(2)}$ таких веществ все же может быть достаточно большой благодаря наличию сильного донора. В соединениях 18—20, 26, не имеющих протяженной системы сопряженных связей, величина $\hat{\chi}^{(2)}$ определяется упаковкой и может оказаться значительной при случайно благоприятном расположении связей, если молекулы малы. Наконец, в соединениях 16, 17, 21, имеющих сопряженные связи и акцепторные заместители, ВПЗ ослаблен стерическим фактором.

Из общих соображений можно сказать¹, что с увеличением $\hat{\chi}^{(2)}$, обязанным вкладу ВПЗ, должно возрасть $\hat{\chi}^{(3)}$. При этом величина $\hat{\chi}^{(3)}$ сильно зависит от числа связей в системе⁶⁰; вклад протяженности системы в величину $\hat{\chi}^{(3)}$ может быть исследован при наблюдении вынужденного комбинационного рассеяния света⁶¹ в ЖК.

И для ЖК можно предположить, что нелинейная восприимчивость определяется слабо связанными с остоном электронами, например электронами, находящимися на протяженных π -орбиталях. Эти делокализованные электроны ответственные за специфические свойства сопряженных молекул: высокую реакционную способность, сильный диамагнетизм, а также необычные оптические свойства, такие, как большая поляризуемость и сильное поглощение в видимой части спектра.

Восприимчивость $\chi^{(2)}$ (тензор нечетного ранга) будет велика при достаточной асимметрии этих орбиталей, для больших же значений компонент тензора четного ранга $\chi^{(3)}$ достаточно наличия протяженных заполненных π -орбиталей. Необходимо учесть, однако, что с наличием сильных донорно-акцепторных заместителей вещество может потерять способность к образованию мезофазы.

Если перейти от свойств отдельной молекулы к среде в целом, даже при слабой ван-дер-ваальсовой связи между молекулами существенную роль в определении оптических свойств играет ориентация (упаковка) молекул. Упаковка определяется типом ЖК и ориентацией его молекул в образце под действием внешних полей. Эта ситуация характерна для систем с нарушенной симметрией вращения и напоминает гейзен-

берговский ферромагнетик, в котором все спины стремятся выстроиться параллельно, но энергия не зависит от направления полного момента². Пространственная структура большинства ЖК в твердой фазе не известна, в лучшем случае известен класс симметрии. Поэтому представляет интерес отыскание способов хотя бы приблизительного определения возможной упаковки молекул в ЖК по симметрии молекулы; один из них — это метод плотной упаковки⁶².

Еще один фактор, определяющий эффективность преобразования — близость полосы поглощения к частоте генерируемого излучения. Резонансный вклад в нелинейную восприимчивость заметно превышает нерезонансный уже на краю полосы поглощения⁶³.

Эксперименты по генерации второй гармоники в НЖК, таким образом, указывают на возможность более низкой, чем это принято считать, симметрии ЖК; это указание должно стимулировать постановку новых экспериментов, ориентированных на расширение круга исследуемых соединений по пути, развитому для молекулярных кристаллов, расширение частотного диапазона — вплоть до ультрафиолетового, поиски оптимальных по тому или иному механизму генерации геометрий нелинейного взаимодействия.

2. ЛИНЕЙНАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА ЖК

Для изучения поведения ЖК под воздействием электромагнитного поля необходимо, вообще говоря, решать совместно уравнение движения директора, гидродинамические уравнения и уравнения Максвелла^{2, 64}. Однако если $\tau \gg \omega^{-1}$ (τ — время релаксации молекул ЖК, ω — частота поля), задача сводится к минимизации усредненной по времени свободной энергии ЖК и поля в среде и решению уравнения Максвелла в среде со средним распределением директора. Решение нелинейной задачи имеет смысл, когда энергия световой волны сравнима с характерными упругими энергиями ЖК, при малых же интенсивностях (линейный процесс) речь может идти только о прохождении света через ЖК с заданной функцией $\varepsilon(x, y, z)$. Здесь мы обсудим общий подход к оптическим свойствам ЖК на основе рассмотрения ориентационного бесследового тензора, компоненты которого служат внутренними термодинамическими параметрами ЖК. Качественно эти вопросы обсуждались и выше, основное внимание теперь будет уделено математическому аппарату, позволяющему описать взаимодействие интенсивной световой волны с ЖК.

а) М а т е р и а л ь н ы е у р а в н е н и я

Общая схема расчета восприимчивостей НЖК развита в³ (см. также⁶⁵). ЖК описывается ориентационным тензором S_{ij} , компоненты которого — функции координат и времени. Он обладает определенной симметрией и нулевым следом (пять независимых компонент) и имеет смысл среднего:

$$S_{ij} = \langle v_i^{(\alpha)} v_j^{(\alpha)} \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij}, \quad (1)$$

где $v_i^{(\alpha)}$ — единичный вектор вдоль длинной оси α -й молекулы. По формулам

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 \delta_{ij} + N \varepsilon_a S_{ij}, \quad \mu_{ij} = \mu_0 \delta_{ij} + N \mu_a S_{ij}, \quad (2)$$

ориентационный тензор определяет тензоры диэлектрической и магнитной проницаемости; здесь N — число молекул в единице объема.

Решение уравнений, определяющих S_{ij} при наличии внешнего электрического поля, позволяет найти коэффициенты разложения:

$$S_{ij} = \alpha_{ij} + \alpha_{ijk} E_k + \alpha_{ijkl} E_k E_l \quad (3)$$

(сохраняем только линейные и квадратичные по полю члены).

Индукцию находим, дифференцируя плотность свободной энергии:

$$F = F(E=0) - \frac{1}{8\pi} \varepsilon_{ij} E_i E_j, \\ D_i = -4\pi \frac{\partial F}{\partial E_i} = \varepsilon_0 E_i + \varepsilon_a N S_{ij} E_j. \quad (4)$$

Тем самым найдены квадратичная и кубическая (статические) восприимчивости среды:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l.$$

Аналогично вычисляются и динамические восприимчивости — с учетом как временной, так и пространственной дисперсии.

Выражение для свободной энергии ЖК может быть получено методом среднего поля из гамильтониана, предложенного Майером и Заупе⁶⁶ (предполагается, что молекулы не имеют собственного дипольного момента *).

Для нематической фазы (δS_{ij} — отклонение от равновесного значения)

$$F = \frac{1}{2} \int \left[A (n_{ij}^0 \delta S_{ij})^2 + J (\nabla S_{ij})^2 - \frac{\varepsilon_a}{4\pi} N S_{ij} E_i E_j \right] dV \quad (5)$$

(интегрирование по объему образца), где $n_{ij}^0 = \sqrt{3/2} [n_i^0 n_j^0 - (\delta_{ij}/3)]$, \mathbf{n}^0 — директор, J — константа межмолекулярного взаимодействия; A зависит от температуры, плотности числа частиц, плотности энтропии (и ее производных по $S = S_{ij} S_{ji}$)³.

Для холестерической фазы выражение (5) обобщается добавлением членов типа $\varepsilon_{ijk} S_{il} \partial_k S_{jl}$ и введением периодической зависимости \mathbf{n}^0 от координаты.

Уравнение движения для S_{ij} имеет вид

$$m_{ijkl} \ddot{S}_{kl} + \eta_{ijkl} \dot{S}_{kl} = - \frac{\delta F}{\delta S_{ij}} + \partial_k \frac{\delta F}{\delta (\partial_k S_{ij})}, \quad (6)$$

где \hat{m} и $\hat{\eta}$ — тензоры масс и вязкости, обладающие свойствами: $m_{iikl} = m_{ijkk} = 0$, $m_{ijkl} = m_{klij}$ (аналогично — для $\hat{\eta}$), вытекающими из соотношений взаимности. Члены в правой части (6) описывают силы, действующие на S_{ij} . Совместный анализ (6), (4) и дает выражения для нелинейных восприимчивостей (подробней см.³).

В схеме, намеченной выше, использована модель Майера — Заупе для тензора внутреннего поля, связывающая средние значения макроскопических и микроскопических характеристик. Применение этой модели для анализа анизотропных свойств системы достаточно обосновано только в непосредственной близости к области ФП, когда анизотропия внутреннего поля мала. При оптических измерениях в мезофазе необходимо учитывать отличие локального поля световой волны от макроскопического; методика получения уравнений, связывающих двулучепреломление ЖК как ансамбля ориентационно упорядоченных молекул с анизотропными свойствами эффективной молекулярной поляризуемости, развита в²¹.

б) Волновые взаимодействия в средах с периодической спиральной структурой

1) **Линейная оптика ЖК.** Общие вопросы распространения световых волн в ЖК могут быть рассмотрены аналогично п. а) гл. 2. (см. также^{70, 122}). Здесь же мы кратко остановимся на некоторых

*) Последовательный анализ нелинейных восприимчивостей, в особенности четных порядков, требует сохранения в этом гамильтониане членов, описывающих взаимодействие высших мультиполей.

особенностях линейной оптики ХЖК (без учета статистики среды), которые необходимы при интерпретации экспериментов по нелинейному взаимодействию волн.

ХЖК проявляют ОА в изотропной фазе. Вклад в ОА дают в общем случае все виды взаимодействий²: электрический диполь — электрический диполь (d, d), электрический диполь — магнитный диполь (d, m), электрический диполь — электрический квадруполь (d, q) и т. д. При суммировании вкладов отдельных молекул оказывается, что при равновероятности всех ориентаций отличный от нуля вклад дает лишь тензор (d, m); если же среда упорядочена — становятся отличными от нуля и другие слагаемые, в результате ОА увеличивается.

В холестерической фазе ОА достигает высоких значений (10^4 — 10^5 град/мм), что удается объяснить именно закрученностью структуры ХЖК.

Линейные оптические свойства закрученной среды подробно изучены теоретически на модели⁶⁷, в которой среда рассматривается как двулучепреломляющий кристалл, закрученный вокруг одной из главных осей z в спираль с шагом p .

Тензор диэлектрической проницаемости при этом имеет вид

$$\varepsilon_{ij}(z) = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + \varepsilon_a \cos 2\theta & \varepsilon_a \sin 2\theta & 0 \\ \varepsilon_a \sin 2\theta & \varepsilon_0 - \varepsilon_a \cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{||} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $\theta = qz$ ($q = 2\pi/p$). При нормальном падении (вдоль оси холестерической спирали) световой волны на ХЖК распространение циркулярно поляризованных компонент $E_{\pm} = E_x \pm iE_y$ описывается уравнениями

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{\omega^2 \varepsilon_0}{c^2} \right) E_{\pm} + \frac{\omega^2 \varepsilon_a}{2c^2} E_{\mp} e^{\pm 2i\theta} = 0. \quad (8)$$

Решение (8) — суперпозиция четырех циркулярно поляризованных волн (правая и левая закрученность; прямая и обратная волны):

$$E_{\pm} = A \pm e^{i(q \pm \beta)z},$$

где

$$\beta^2 = k^2 + q^2 \pm k \sqrt{4q^2 + k^2 \varepsilon_a^2}, \quad k^2 = \frac{\omega^2 \varepsilon_0}{c^2}. \quad (9)$$

Анализ полученных решений приводит к следующим результатам⁶⁸: а) при $|k - q| < \frac{q\varepsilon_a}{2}$ одна из циркулярных компонент отражается от ХЖК; б) при $|k - q| \gg$

$\gg \frac{q\varepsilon_a}{2}$ основной эффект — вращение плоскости поляризации линейно поляризованной волны; поворот на единице длины равен $\Delta k = k^4/4q$ ($q^2 - k^2$); в) при $|k - q| \geq q\varepsilon_a/2$ в ХЖК устанавливается стоячая волна; г) при $k^2 - q^2 \geq q^2$ распространяются две плоскополяризованные волны, вектор поляризации каждой поворачивается с шагом qz . Условие резонансного отражения имеет вид $(2\pi/q) \cos \alpha = m\lambda$, где m — целое число (порядок отражения), α — угол падения. Для наклонного падения характерно появление высших порядков отражений (при нормальном падении они запрещены^{2,64,69}). В толстых образцах ХЖК, в которых существенно многократное рассеяние, при произвольном угле падения света на кристалл возможны, в зависимости от отклонения от условия Брэгга, три характерных случая:⁶⁴

- а) слабое дифракционное отражение;
- б) полное отражение света с определенной эллиптической поляризацией;
- в) полное отражение света с любой поляризацией.

Интересные особенности появляются в области дифракционного отражения при наличии поглощения в ХЖК. Здесь возможно подавление поглощения при определенном отклонении от условия Брэгга⁶⁹. Этот эффект очень чувствителен к степени молекулярного упорядочения ХЖК и может быть использован для непосредственного определения параметра порядка ХЖК⁶⁴.

Все сказанное относится к безграничным средам и об оптических свойствах реальных исследуемых ячеек ЖК дает лишь качественное представление. Для точных количественных оценок необходимо учитывать наличие диэлектрических границ^{64,71} *).

*) Подробные численные расчеты см. в¹³⁰.

2) Генерация третьей гармоники и условия синхронизма в ХЖК. Для анализа генерации третьей гармоники (ГТГ) в ХЖК удобно использовать одномерное *) волновое уравнение для амплитуды поля $E_T(z, 3\omega)$ во вращающейся системе координат ($\hat{\sigma}$ — оператор поворота) ¹⁶:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \left(\frac{2\pi}{p} \right)^2 + \frac{4\pi}{p} \hat{\sigma} \frac{\partial}{\partial z} + \left(\frac{3\omega}{c} \right)^2 \hat{\epsilon}_T^{\perp} \right] E_T(z, 3\omega) = -4\pi \left(\frac{3\omega}{c} \right)^2 P_T^{\text{нл}}(z, 3\omega). \quad (10)$$

ГТГ исследовалась для целого ряда ЖК ⁷². Мощность третьей гармоники в холестерил-наноате испытывает значительные изменения вблизи температурных ФП (рис. 4). Интенсивность третьей гармоники в твердой

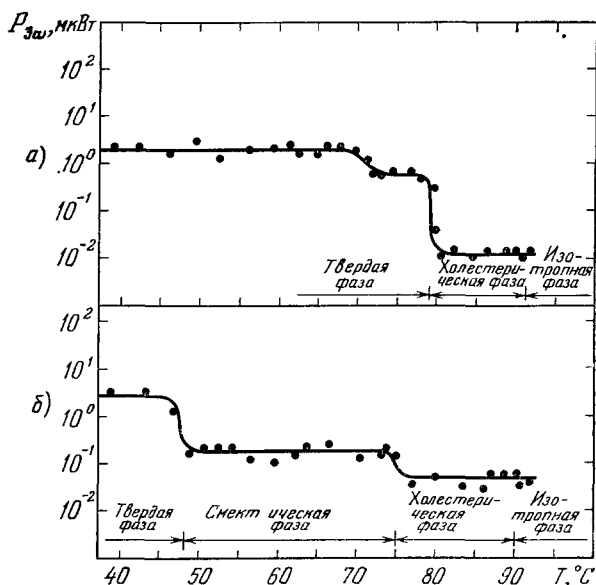


Рис. 4. Зависимость мощности ГТГ $P_{3\omega}$ от температуры при нагревании (а) и охлаждении (б) образца ХЖК холестерил-наноата толщиной 25 мкм ⁷².

фазе (образцы толщиной 25 мкм) почти в 100 раз выше, чем в изотропной; в толстых образцах мощность ее убывает из-за больших потерь на рассеяние. В образцах толщиной 25 мкм холестерической и изотропной фаз интенсивности гармоники сравнимы.

Интересный факт значительных изменений интенсивности гармоники в холестерил-наноате при ФП объясняется несколькими причинами ⁷². Во-первых, симметрия среды понижается с переходом от неупорядоченной изотропной жидкости — через мезоморфное состояние с более высокой степенью молекулярной упорядоченности — к кристаллической твердой фазе. В результате вклад в ГТГ дает большое число компонент тензора нелинейной восприимчивости; доказательством этого служат экспе-

*) Синхронизм накачки и третьей гармоники в ХЖК легко выполнить в коллинеарной геометрии (см. ниже), использование которой обеспечивает максимальность области взаимодействия.

риментально обнаруженные изменения вектора поляризации третьей гармоники в области ФП. Во-вторых, существует связь между длиной когерентности, зависящей от дисперсии и двулучепреломления среды, и эффективным размером «зерен» поликристаллической фазы; с большими размерами «зерен» при кристаллизации в твердую фазу может быть связано увеличение мощности ГТГ в твердой фазе холестерил-наноата по сравнению с холестерил-мирилатом и-пальматом. В-третьих, некоторого вклада в увеличение нелинейной восприимчивости можно ожидать от эффектов молекулярного взаимодействия в упорядоченных фазах.

Важным вопросом при нелинейных преобразованиях является возможность волнового синхронизма¹⁸. Выполнение условий синхронизма в ХЖК связано с присущей их структуре одномерной периодичностью свойств: синхронизм взаимодействующих волн обеспечивается передачей части импульса фотона решетке среды.

В работах^{16, 73} условия синхронизма выполнялись как раз благодаря компенсации расстройки $\Delta k = k^{3\omega} - 3k^\omega$ вектором обратной решетки с длиной $q = 2\pi/p$ (оптические процессы переброса). Период решетки ХЖК может быть довольно легко — и в широких пределах — изменен температурой или концентрацией раствора²; в определенном диапазоне температур и концентраций он принадлежит области оптических длин волн. Это включает в число осуществимых синхронных взаимодействий также и взаимодействия встречных волн, имеющих, как известно, ряд важных особенностей (для невырожденного по частоте взаимодействия это, например, возможность безрезонаторной генерации⁷⁴).

При коллинеарном взаимодействии (вдоль оси z спирали ХЖК) имеются различные возможности фазового синхронизма¹⁶:

$$\pm |k_{\pm}^{3\omega}| = \pm |k_{\pm}^{\omega}| \pm |k_{\pm}^{\omega}| \pm |k_{\pm}^{\omega}|, \quad (14)$$

где $(+|k|)$ соответствует прямой волне, $(-|k|)$ — обратной волне. Знаки \pm , записанные в виде индексов при волновом векторе, отмечают противоположные циркулярные поляризации волн. В¹⁶ исследованы двенадцать вариантов (табл. III; \bar{k} соответствует обратной волне) коллинеарного синхронного взаимодействия в ХЖК, состоящем из смеси холестерил-хлорида и холестерил-мирилата (в весовом соотношении 1,75 : 1), толщиной 130 мкм при накачке неодимовым лазером ($\lambda = 1,06$ мкм) с синхронизацией мод. Обеспечение фазового синхронизма достигалось подбором соответствующей величины шага спирали — как за счет изменения температуры образца, так и варьированием концентрационного состава исследуемого ХЖК. На рис. 5 показаны пики температурного синхронизма для взаимодействия $3k_{\pm}^{\omega} = k_{\pm}^{3\omega}$, в котором была получена наибольшая эффективность преобразования — 10^{-14} от энергии падающего излучения. При фокусировке излучения в пучок диаметром 0,1 мм эффективность преобразования возрастала в 400 раз.

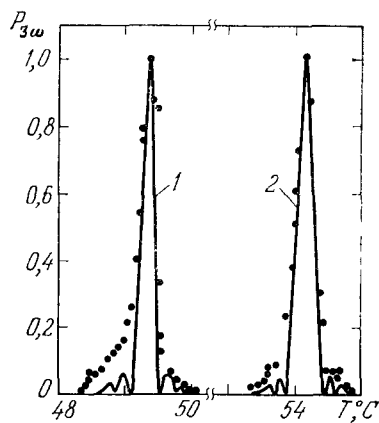


Рис. 5. Мощность ГТГ $P_{3\omega}$ (в отн. ед.) в зависимости от температуры в смеси ХЖК¹⁶.

Толщина ячейки 130 мкм; кривая 1 соответствует левозакрученной спирали, кривая 2 — правозакрученной.

Таблица III

Генерация третьей гармоники в смеси холестерил хлорида и холестерил миристата¹⁶

Условия синхронизма	Шаг спирали p (мкм) для синхронной ГТГ	Расчетная температура для синхронного взаимодействия, °C	dp/dT , нм/°C	Наблюдаемая температура синхронизма, °C	Относительные интенсивности при ГТГ
$k_+^\omega + 2k_-^\omega = \bar{k}_-^{3\omega}$	0,24	$3k_0^\omega = \bar{k}_0^{3\omega} + q$	0,7	39,5	$2 \cdot 10^{-4}$
$3k_-^\omega = \bar{k}_+^{3\omega}$					
$\bar{k}_+^\omega + 2k_-^\omega = \bar{k}_+^{3\omega}$	0,35	$2k_0^\omega + \bar{k}_0^\omega = \bar{k}_0^{3\omega} + q$	1,3	30,5	$1 \cdot 10^{-2}$
$k_+^\omega + \bar{k}_+^\omega + k_-^\omega = \bar{k}_-^{3\omega}$					
$2k_-^\omega + k_-^\omega = \bar{k}_-^{3\omega}$					
$3k_-^\omega = \bar{k}_-^{3\omega}$	0,47	$3k_0^\omega = \bar{k}_0^{3\omega} + 2q$	3,6	38,4	$1 \cdot 10^{-4}$
$2k_+^\omega + \bar{k}_-^\omega = k_+^{3\omega}$	0,69	$2k_0^\omega + \bar{k}_0^\omega = k_0^{3\omega} - q$	8,5	29,9	$3 \cdot 10^{-1}$
$k_+^\omega + k_-^\omega + \bar{k}_-^\omega = k_-^{3\omega}$	0,69				
$2k_+^\omega + \bar{k}_+^\omega = k_+^{3\omega}$	0,69				
$\bar{k}_+^\omega + 2k_-^\omega = \bar{k}_-^{3\omega}$	0,70	$2k_0^\omega + \bar{k}_0^\omega = \bar{k}_0^{3\omega} + 2q$	8,5	31,2	$3 \cdot 10^{-2}$
$2k_+^\omega + \bar{k}_-^\omega = k_-^{3\omega}$	1,4	$2k_0^\omega + \bar{k}_0^\omega = k_0^{3\omega} - 2q$	39	33,6	$4 \cdot 10^{-4}$
$3k_+^\omega = k_+^{3\omega}$	17	$3k_0^\omega = k_0^{3\omega} - q$	6400	49,3	1
				54,1	1

$$k_{\pm} = k_0 \pm 2\pi/p, \quad k_0^\omega = \omega \sqrt{\varepsilon_0}/c, \quad \varepsilon_0 = (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp})/2.$$

в) Генерация третьей гармоники в полиобразцах ХЖК

Из вышесказанного следует, что эффективность ГТГ в ХЖК зависит от степени циркулярной поляризации излучения накачки и от качества приготовления монокристалла ХЖК, т. е. от однородности текстуры ХЖК в исследуемой ячейке. Первое условие тривиально: нетрудно получить циркулярно поляризационную волну с точностью не хуже одного процента. При этом существенно, что в изотропных средах ГТГ при циркулярной поляризации падающей волны невозможна⁷⁵, поэтому не возникает вопроса об исключении фонового излучения (генерация в подложках, воздухе и т. д.).

Второе условие требует отдельного обсуждения. Дело в том, что получение монокристалла ХЖК сравнительно большой толщины (порядка нескольких сотен микрон) представляет собой непростую задачу^{2,4}. В толстых слоях ХЖК не удастся получить однородную спираль; здесь текстура ХЖК состоит из случайно ориентированных отрезков спирали, что снижает эффективность преобразования при ГТГ. С другой стороны, мощность гармоники увеличивается, при прочих равных условиях, с ростом толщины образца, поэтому представляет интерес нахождение оптимальной по мощности преобразования толщины слоя ХЖК.

Этот вопрос экспериментально исследован в⁷³, где наблюдалось температурное синхронное взаимодействие $3k_+^\omega = k_+^{3\omega}$ в смеси того же состава

ва, что и в ¹⁶. ГТГ получена в ячейках с ХЖК толщиной 130, 60, 20 и 8 мкм (помещаемых в термостат). Термостабилизация была не хуже 0,01°. Накачкой служило одномодовое излучение лазера на YAlG ($\lambda = 1,06$ мкм) с модуляцией добротности (энергия в импульсе — $7 \cdot 10^{-4}$ Дж).

Сложная зависимость (рис. 6) $P_{3\omega}$ от l^* может быть объяснена изменением степени закрученности ХЖК с толщиной слоя (нарушение однородности спирали); ширина температурной кривой синхронизма увеличивается с ростом l .

Наилучшей однородности ХЖК удалось добиться при $l = 8$ мкм. В более толстых слоях качество спирали в общем ухудшается, оставаясь при $l = 20$ и 60 мкм почти неизменным. В ячейке с $l = 130$ мкм ухудшение однородности спирали ХЖК приводит уже к заметному уменьшению излучаемой мощности гармоники. Таким образом, наиболее эффективно преобразование при ГТГ в слоях ХЖК толщиной порядка десяти микронов; наименее критичной к изменению толщины является текстура ХЖК в ячейках толщиной в несколько десятков микронов. В слое с $l = 8$ мкм коэффициент преобразования в излучение гармоники (по энергии) составлял $1,4 \cdot 10^{-9}$; эффективная нелинейная восприимчивость при этом $\hat{\chi}_{\text{эфф}}^{(3)} = 3,3 \cdot 10^{-15}$ CGSE.

Для теоретического анализа взаимодействия волн в полидоменных ЖК необходимо учитывать, что случайной величиной является и величина шага спирали и направление ее оси. Для линейной оптики ХЖК соответствующие расчеты приведены в ⁷⁰. Можно показать, что случайность распределения величины шага при малых l ($l < \Delta p$, где Δp — дисперсия шага спирали) не оказывает существенного влияния, и $P_{3\omega} \sim l^2$ (в очень тонких ячейках, $l \sim p$, необходимо поэтому учесть граничные эффекты). Для толстых ячеек $P_{3\omega} \sim l$ (ср. с ⁵⁵) при постоянной величине Δp ; насыщение же (возможно, даже спад) в зависимости $P_{3\omega}(l)$ объясняется увеличением Δp с ростом l .

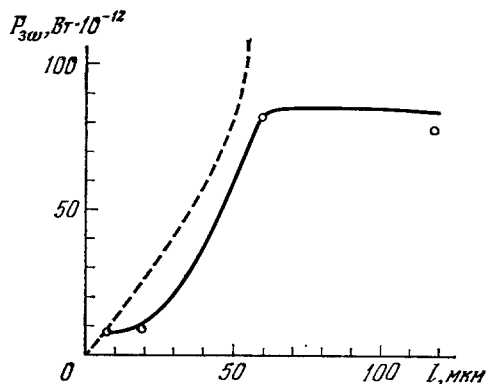


Рис. 6. Зависимость мощности третьей гармоники $P_{3\omega}$ в ХЖК от толщины слоя l ⁷³. Штриховой линией показана зависимость $P_{3\omega} \sim l^2$.

г) Параметрические взаимодействия световых волн в ЖК

Экспериментальное и подробное теоретическое исследование невырожденных по частоте взаимодействий в ЖК еще не проводилось; в то же время такие исследования имеют очевидную перспективу, связанную в первую очередь с неоднократно обсуждавшейся ^{76-78, 17} возможностью реализации синхронного преобразования встречных волн.

Практическая возможность осуществления взаимодействий встречных волн в ЖК связана с обсужденной компенсацией волновой расстройки за счет вектора обратной решетки ЖК-структуры, т. е. с использованием распределенной обратной связи (РОС) ⁷⁶ волн несовпадающих частот. РОС в квантовых генераторах позволяет обходиться без зеркального резонатора и, если возможно плавное изменение

*) В идеальном монообразце должно быть ¹⁸ $P_{3\omega} \sim l^2$.

параметров, осуществлять перестройку частоты в пределах контура усиления. Генератор с РОС, обеспечиваемой параметрическим взаимодействием волн с использованием волны накачки на суммарной или разностной частотах, может работать и без лазерного усиления⁷⁶. Главная проблема при его реализации состоит в выполнении условия фазового синхронизма. Для трехфотонного взаимодействия $\omega_1 + \omega_2 = \omega_H$ (волна накачки ω_H и холостая волна ω_1 распространяются навстречу сигнальной волне ω_2) это условие имеет вид $\omega_2/\omega_H = (n_1 - n_H)/(n_1 + n_2)$, где $n_{1,2,H}$ — показатели преломления на соответствующих частотах; для четырехфотонного взаимодействия $2\omega_H = \omega_1 + \omega_2$, $\omega_2/2\omega_H = (n_1 - n_H)/(n_1 + n_2)$. Отмеченные условия выполняются, только если $n_1 > n_H$; следовательно, трехфотонное взаимодействие осуществимо в средах с аномальной дисперсией или в двулучепреломляющих средах (четырефотонное взаимодействие возможно и в области нормальной дисперсии). В изотропных средах разность $n_1 - n_H$ может быть увеличена введением примесей, однако отношение ω_2/ω_H при этом получается малым. Использование периодически неоднородных в пространстве сред для обеспечения фазового синхронизма (в частности, ХЖК) позволяет обойти жесткие частотные ограничения. Если \mathbf{q} — вектор обратной решетки такой среды, α — угол между \mathbf{q} и волновым вектором накачки \mathbf{k}_H , условие синхронизма приобретает вид

$$\omega_2 = n_1\omega_1 - \sqrt{n_H^2\omega_H^2 + c^2q^2 - 2n_H\omega_Hcq \cos \alpha} \frac{1}{n_1 + n_2}; \quad (12)$$

для трехфотонного взаимодействия (для четырехфотонного ω_H заменяется на $2\omega_H$) неравенства $\omega_2 \ll \omega_H$ и $n_1 > n_H$ становятся необязательными. Другой способ выполнения условия синхронизма — использование волноводных пленок⁷⁹; здесь естественно обращение к НЖК.

Наряду с такими преимуществами, как отсутствие зеркального резонатора и возможность перестраивать выходную частоту при перестройке частоты накачки или при изменении условий синхронизма (изменяя α или $n_1 - n_2$ за счет добавления примесей, изменения температуры или поворота ячейки с ЖК), генератор описанной схемы дает возможность использовать широкополосную накачку при значительном сужении спектра сигнальной (обратной) (ω_2) волны⁷⁷.

Дополнительные возможности связаны с применением нелинейных сред, в которых на холостой или сигнальной частоте созданы условия для усиления (инверсия населенности на соответствующих уровнях). Такие среды могут быть получены введением в ХЖК различных лазерных красителей. Осуществление лазерного усиления и параметрического взаимодействия в одной среде⁷⁹ (супергетеродинное усиление) — по сравнению со схемой последовательного усиления и параметрического преобразования — уменьшает влияние эффектов насыщения усиления⁸⁰. Кроме того, последняя схема не допускает эффективного использования широкополосной накачки.

Теоретически использование принципа супергетеродинного усиления проанализировано в^{79,80,17}. Показано, что создание инверсии на сигнальной или холостой частотах: 1) снижает порог генерации; 2) позволяет получить практически предельный квантовый выход при более низких уровнях накачки; 3) дает возможность осуществить генерацию с преобразованием частоты вверх.

Учитывая сравнительно просто осуществимое изменение величины шага спирали ХЖК и уже продемонстрированную эффективность лазеров на красителях²⁵⁻²⁷ в жидкокристаллических матрицах, можно полагать, что описываемый принцип перспективен для создания перестраиваемых параметрических генераторов с широкополосной накачкой и перестраиваемых беззеркальных лазеров, управляемых параметрической накачкой; особый интерес эти малоэнергоемкие системы представляют для интегральной оптики.

3. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ. ИЗМЕРЕНИЕ ВЫСШИХ МОМЕНТОВ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Остановимся теперь на втором аспекте нелинейной оптики ЖК — получении новой информации о структуре ЖК методами нелинейной спектроскопии. В области ФП нелинейные оптические преобразования дают возможность измерять высшие моменты функций распределения молекул ЖК. В гл. 1 уже обсуждались выводы о симметрии ЖК, получаемые из измерений ГВГ. Здесь же будет идти речь об эффектах на нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка.

а) Специфика ориентационных эффектов в ЖК. Эффект Керра

Оптический эффект Керра был использован для исследования предпереходных явлений в НЖК при ФП из изотропной в нематическую фазу^{8-10, 14, 87}. Аналогичные исследования для пластических кристаллов проведены в⁸¹. Взаимодействие света с ЖК должно осуществляться посредством механизма типа высокочастотного эффекта Керра, так как их тяжелые молекулы не могут следить за возмущением оптической частоты. Силы межмолекулярного взаимодействия, обуславливающие ориентационный порядок в НЖК, затрудняют вращение молекул вокруг их короткой оси⁴, нематическая упаковка при этом может улучшать условия для вращения молекул вокруг продольных осей по сравнению с изотропной фазой, что фактически уменьшает время релаксации поперечной составляющей диэлектрической проницаемости⁸². При заметной оптической двуосности молекул ЖК, которая обсуждалась выше, может быть затруднено и вращение вокруг длинных осей; это особенно существенно в экспериментах с ориентированными ячейками ЖК.

В ориентационную поляризацию могут давать вклад различные групповые моменты молекул (диполи метокси-групп и азокси-мостика¹¹⁻¹³). Время релаксации, характеризующее вращение метокси-группы в НЖК ПАА, например, составляет $3 \cdot 10^{-12}$ с¹²³, отклик таких молекул даже на короткие лазерные импульсы заметен; поэтому в НЖК многие черты низкочастотного эффекта Керра могут проявляться и в оптической области. Кроме того, для ЖК с сегнетоэлектрическими^{36, 44, 51, 54} и парамагнитными¹¹ (см. также⁸³) свойствами интерпретация ориентационных эффектов усложняется.

Рассмотрим особенности керр-эффекта в предпереходной области изотропной фазы НЖК^{2, 4 *}). При температурах, существенно превышающих температуру T_K ФП в изотропную фазу, вещества, образующие ЖК, в электрическом поле обнаруживают обычный эффект Керра. По мере приближения к T_K постоянная Керра ЖК веществ в одних случаях изменяет знак⁸⁴, в других — резко возрастает⁸⁵, достигая значений в 200 раз превышающих постоянную Керра нитробензола. Эти аномалии объясняются наличием в изотропной жидкости зародышей ЖК фазы — молекулярных агрегатов с ближним ориентационным порядком, которые одновременно снижают быстродействие эффекта Керра до $10^{-7} - 10^{-6}$ с⁴ (см. также⁸⁶).

Параметр порядка S для эффекта Керра может быть определен соотношением (ниже мы следуем результатам^{10, 14, 87})

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = S \Delta \varepsilon, \quad (13)$$

где ε_{\parallel} и ε_{\perp} — соответственно параллельная и перпендикулярная к приложенному линейно поляризованному полю E компоненты оптической восприимчивости, $\Delta \varepsilon$ — анизотропия при полном выстраивании молекул.

Минимизация плотности свободной энергии по S дает следующее выражение для анизотропии показателя преломления δn , индуцированной молекулярным упорядочением:

$$\delta n = \frac{\pi (\Delta \varepsilon)^2 |E|^2}{3 \alpha n (T - T_K)}, \quad (14)$$

где α — константа.

*) В нематической фазе эффект Керра маскируется другими, более сильными ориентационными эффектами^{2, 4}.

Динамические свойства светоиндуцированной анизотропии описываются соотношением

$$S(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\Delta \varepsilon |E|^2}{6\eta} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) dt', \quad (15)$$

где $\tau = \eta/A = \eta/a(T - T_K)$ — время релаксации параметра порядка (η — коэффициент вязкости).

Если длительность светового импульса меньше τ , параметр порядка S и, следовательно, индуцированная оптическая анизотропия δn уменьшается по экспоненциальному закону с постоянной времени τ , причем

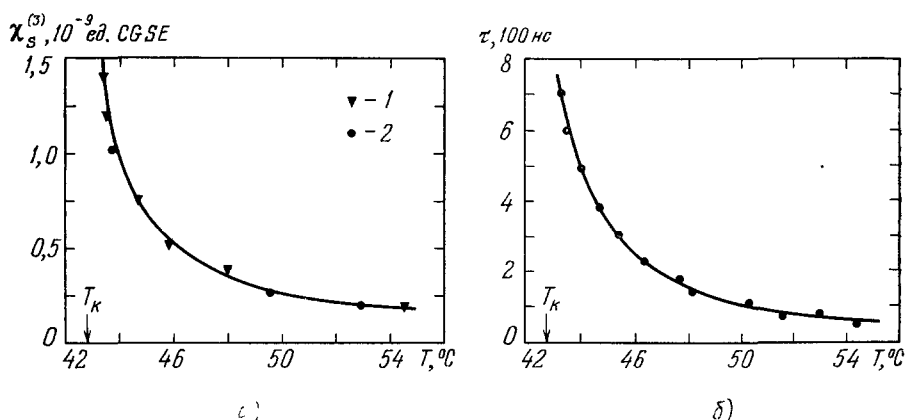


Рис. 7. а) Зависимость нелинейной восприимчивости третьего порядка в МБА от температуры (1 — экспериментальные данные из измерений оптического эффекта Керра, 2 — из измерений вращения эллипса поляризации. Сплошная кривая — теоретическая); б) время релаксации τ как функция температуры МБА (сплошная кривая — теоретическая, кружками отмечены экспериментальные данные) ⁸⁻¹⁰.

время релаксации изменяется при $T \rightarrow T_K$ по закону $(T - T_K)^{-1}$. Этот факт аналогичен хорошо известному критическому замедлению индуцированного намагничивания в парамагнитном кристалле вблизи точки перехода парамагнетик — ферромагнетик.

Измеряя нестационарный отклик $\delta n(t)$, индуцированный импульсом $|E|^2$ заданной формы, можно найти τ и нелинейную восприимчивость третьего порядка

$$\chi_S^{(3)} \equiv \frac{(\Delta \varepsilon)^2}{6a(T - T_K)}. \quad (16)$$

Их критическая расходимость ($T \rightarrow T_K$) приводит к тому, что значения анизотропии δn и времени ее установления в изотропной фазе ЖК вещества много больше, особенно вблизи точки ФП, чем в обычной жидкости. Экспериментально эти зависимости исследованы в работах ^{10, 14, 87}. Для наведения оптической анизотропии ($S \neq 0$) используется мощный лазерный импульс; для зондирования же наведенной оптической анизотропии — слабый пучок лазера непрерывного действия. Так как для ЖК величина $\tau \gtrsim 10^{-8}$ с, необходимые в эксперименте параметры импульсного лазерного излучения обеспечиваются либо модуляцией добротности, либо в режиме слабо связанных мод. Такого рода эксперименты проведены с большим числом нематических веществ. Кривые рис. 7 наглядно демонстрируют критическую расходимость $\chi_S^{(3)}$ и τ для ЖК МБА; значения

$\chi_S^{(3)}$ и τ , показанные на рис. 7, намного превосходят соответствующие значения для обычных жидкостей. При $T - T_K = 5^\circ\text{C}$ величина $\chi_S^{(3)}$ (МББА) $= 2,7 \cdot 10^{-10}$ CGSE — почти в 100 раз больше кубической восприимчивости хорошо известной керровской жидкости CS_2 при комнатной температуре, а τ (МББА) ≈ 100 нс — в $5 \cdot 10^4$ раз больше τ (CS_2). Такие большие значения $\chi_S^{(3)}$ и τ , по-видимому, характерны для ЖК (табл. IV

Таблица IV

Параметры эффекта Керра в нематических жидких кристаллах¹⁰

Соединение	R	$T_K, ^\circ\text{C}$	$\tau(T - T_K), 10^{-8}, \text{с} \cdot \text{K}$	$\chi_S^{(3)}(T - T_K), 10^{-10} \text{ CGSE} \cdot \text{K}$
$\text{C}_4\text{H}_9 - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{CH} : \text{N} - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{R}$	$\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	$\begin{cases} 41,7 \\ 67,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 67 \\ 21 \end{cases}$	$\begin{cases} 13,2 \\ 7,8 \end{cases}$
	$\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{C}_7\text{H}_{15} \end{cases}$	$\begin{cases} 130,7 \\ 161,0 \\ 115,0 \\ 126,0 \\ 121,3 \end{cases}$	$\begin{cases} 8,5 \\ 7,5 \\ 25 \\ 15 \\ 15 \end{cases}$	$\begin{cases} 15 \\ 10,2 \\ 5,6 \\ 4,7 \\ 5,4 \end{cases}$
$\text{RO} - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{N}_2\text{O} - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{OR}$				

и рис. 8). Благодаря большим значениям оптических керровских констант и констант релаксации, ЖК в изотропной фазе оказываются идеальными системами для исследования самофокусировки света.

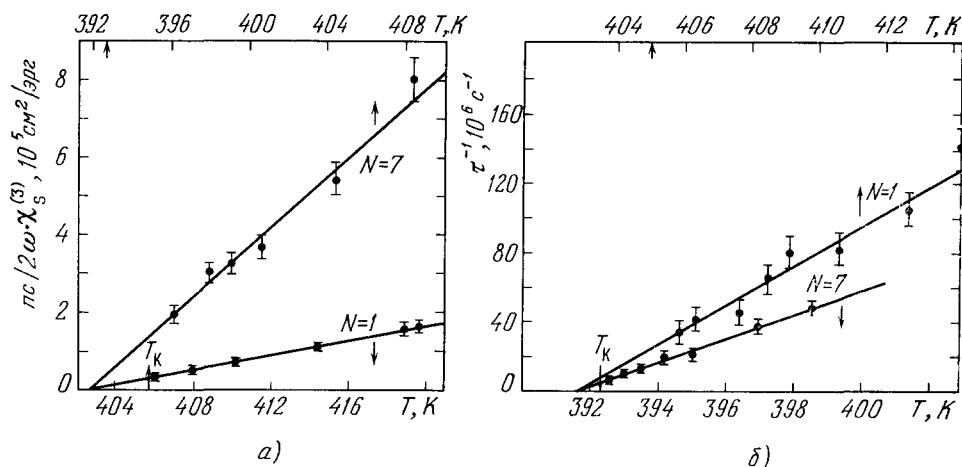


Рис. 8. Экспериментальная зависимость $\chi_S^{(3)}$ (а) и τ (б) от температуры для гомологического ряда $\text{C}_N\text{H}_{2N+1} - \text{O} - \text{C}_4\text{H}_6 - \text{N}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_N\text{H}_{2N+1}$ при $N = 1$ и $N = 7$. Сплошные линии — теоретические.

Эффект Керра в постоянном поле характеризуется температурной зависимостью, отличной от $((T - T_K)^{-1})$ ^{84, 85}. Как показано в⁸⁷, где исследовался гомологический ряд ЖК с различным числом метиленовых групп, это связано с влиянием поправки на локальное поле; при этом температурная зависимость эффекта Керра позволяет разделить вклад постоянного и индуцированного диполей в константу Керра.

Интересный результат получен в¹⁰: присоединение групп CH_2 к цепи алкилов в гомологическом ряду НЖК увеличивает среднюю поляризуемость намного больше, чем анизотропию поляризуемости.

Нелинейные оптические измерения позволяют проводить количественную оценку не только нелинейных восприимчивостей, но и других параметров среды; наряду с параметром порядка и анизотропией показателя преломления можно получить значения T^* — фиктивной температуры ФП второго рода, η — коэффициента вязкости, a , b и d — коэффициентов разложения Ландау для свободной энергии. Измерения этих параметров для однородной серии ЖК проведены в ⁸; по измерениям температуры T_K ФП, макроскопического параметра порядка S_K при $T = T_K$, анизотропии показателя преломления δn и скрытой теплоты перехода $\Delta H_{\text{экс}}$ рассчитаны остальные параметры табл. V. Изменение параметров Ландау в сме-

Таблица V

Параметры, характеризующие фазовый переход, для гомологической серии НЖК⁸ со структурой $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{N-1}-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}_2\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{O}-(\text{CH}_2)_{N-1}-(\text{CH}_3)$

N	1	2	3	4	5	6	7
$T_K, ^\circ\text{C}$	132,7	163,1	119,95	129,9	118,6	123,9	119,3
S_K	0,400	0,571	0,395	0,475	0,358	0,437	0,431
δn	108,9	97,1	87,2	79,0	74,9	64,5	60,9
$\Delta H_{\text{экс}}, 10^6 \text{ эрг/см}^3$	25,4	52,5	22,8	31,4	19,9	26,2	23,5
$T_K - T^*, K$	3,0	3,8	2,75	4,9	4,4	0,9	0,7
$\tau \Delta T, 10^{-9} \text{ с} \cdot \text{K}$	90	80	180	155	240	150	140
$B \Delta T, 10^{-5} \text{ CGSE}^*)$	10,5	9,2	9,0	8,9	6,4	3,9	2,2
$\eta, 10^{-3} \text{ П}$	62,6	52,1	95,9	68,9	135,4	105,1	151,3
$\alpha, 10^5 \text{ эрг/см}^3 \cdot \text{K}$	6,69	6,52	5,33	4,45	5,57	7,00	10,81
$b, 10^7 \text{ эрг/см}^3$	21,0	19,4	15,0	17,9	24,1	4,4	6,0
$d, 10^7 \text{ эрг/см}^3$	41,1	27,3	29,7	29,1	49,4	6,9	10,1
$\Delta H_{\text{теор}}, 10^6 \text{ эрг/см}^3$	33,9	56,9	24,6	30,3	20,9	39,8	59,0

*) Константа $B = 2\omega\chi_S^{(3)}/nc$.

сях говорит о том, что теория среднего поля не является хорошей аппроксимацией для описания в них перехода «изотропная жидкость — нематик». Отметим также, что скрытая теплота ΔH , рассчитанная по формуле $\Delta H = 3aT_K S_K^2/4$, заметно отличается от экспериментальных значений, особенно в высших членах гомологической серии.

б) Комбинационные спектры и активная спектроскопия комбинационного рассеяния

Комбинационная спектроскопия и активная спектроскопия комбинационного рассеяния (АСКР), интенсивно развивающиеся в последние годы ⁸⁸, служат удобным методом количественного исследования вращательных и других кинетических свойств молекул, а также колебательной динамики веществ в мезофазе ^{20-23, 89}. Они позволяют находить высшие моменты функции распределения ЖК для любых валентных связей в молекуле, в том числе и для концевых групп. Последнее обстоятельство важно в связи с выяснением роли отдельных групп молекул в образовании мезофазы.

Кроме того, изучение комбинационных спектров и их температурной зависимости позволяет проследить за структурными изменениями ЖК при ФП ⁹⁰. Методом АСКР удается прозондировать процессы локального зародышеобразования новой фазы при ФП, а также довольно просто изме-

речь резонансные и нерезонансные восприимчивости третьего порядка²²⁻²³; особую ценность здесь представляют поляризационные измерения⁸⁹. Структурные изменения и упорядоченность, возникающие при ФП, отражаются в первую очередь в низкочастотном спектре и слабее — в высокочастотном⁹⁰⁻⁹¹.

1) Определение моментов функции распределения. В простейшей модели молекулы ЖК считаются жесткими стержнями, поэтому ориентационное упорядочение молекул описывается функцией $f(\theta)$, зависящей от угла θ между осью молекулы и направлением директора \mathbf{n} ^{2, 4}. В качестве коэффициентов в разложении $f(\theta)$ по полиномам Лежандра $P_{2m}(\cos \theta)$ выступают средние величины $S_{2m} \sim \langle P_{2m}(\cos \theta) \rangle$, которые, будучи отличны от нуля только в анизотропной системе, могут рассматриваться как ориентационные параметры порядка ЖК². Здесь необходимо сделать несколько замечаний. Во-первых, разложение $f(\theta)$ только по четным полиномам Лежандра эквивалентно предположению о неразличимости направлений $(+\mathbf{n})$ и $(-\mathbf{n})$ в ЖК. Поэтому для ЖК, проявляющих сегнетоэлектрические свойства, его надо видоизменить (при этом модифицируется механизм межмолекулярного взаимодействия).

Во-вторых, предположение о том, что молекулы ЖК — это аксиально-симметричные жесткие стержни, является достаточно грубым. В общем случае функция углового распределения молекул должна зависеть от трех эйлеровых углов $f(\varphi, \theta, \psi)$ (двуосность ЖК). Это приводит к появлению дополнительных членов в выражении для параметра порядка^{20, 46}. Однако такая двуосность все же мала и должна проявляться лишь в специальных случаях: ЯМР³⁴⁻³⁶, ОА и линейный электрооптический эффект³²⁻³³, ГВГ¹⁵. Исследования же ориентационного порядка ЖК методом поляризационного КР слабо чувствительны к такой локальной двуосности²⁰.

В-третьих, для количественного совпадения теоретических расчетов с результатами экспериментов необходима коррекция расчетов, выполненных по теории Майера — Заупе, связанная с учетом анизотропии локального поля световой волны в ЖК и с влиянием ближнего порядка, определяющего корреляцию ориентированных пар²⁰⁻²¹.

Наконец, в-четвертых, необходимо учитывать, что типичные молекулы ЖК имеют жесткую центральную часть с подвижными концевыми группами (обычно гидрокарбоксильными), наличие которых может изменять времена релаксации различных ориентационных эффектов¹¹⁻¹³.

Таким образом, для выяснения физики ЖК представляется необходимым исследование высших моментов ориентационной функции распределения молекул ЖК.

Первыми экспериментальными работами, посвященными этому вопросу, являются работы^{20-21, 89}. В работе²⁰ проведены поляризационные измерения спонтанного КР в ориентированных образцах НЖК и СЖК. Измерялись коэффициенты деполаризации (отношения соответствующих интенсивностей рассеянного света: $R_1 = I_{zy}/I_{zz}$; $R_2 = I_{zy}/I_{yy}$, $R_3 = I_{yx}/I_{xx}$) в разных геометриях эксперимента при гомеотропной и гомогенной ориентации образца, а также R_i — коэффициент деполаризации в изотропной фазе. Расчет связывает четыре измеряемые величины с параметрами порядка S_2 и S_4 , а также с компонентами тензора спонтанного КР исследуемого колебания.

В эксперименте была исследована смесь МББА — ББСА. Пробная молекула ББСА (до 20% в смеси) по структуре подобна МББА и имеет концевую группу CN с осью, параллельной главной оси молекулы. Группа имеет сильную узкую анизотропную комбинационную полосу около

2225 см⁻¹, спектрально-изолированную от других полос ББСА и МББА. Можно предполагать, что ориентация молекул ББСА следует ориентации молекул МББА (эффект «гость — хозяин») ⁴, поэтому исследования колебаний ББСА давали информацию о параметре порядка МББА. Количественные данные по ориентационной статистике были получены в данной работе и для чистого МББА, а также в смеси смектических жидких кристаллов.

Сравнение теории с экспериментом обнаружило значительное их расхождение: если для S_2 получено совпадение с исправленными вариантами теории Майера — Заупе, то экспериментальное значение S_4 существенно

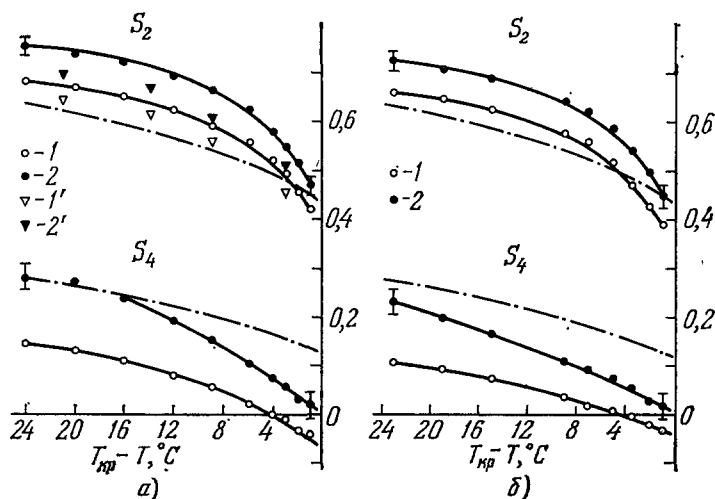


Рис. 9. Температурное изменение параметров порядка S_2 и S_4 в НЖК Э06Т (а) и Э08Т (б) по данным различных методов.

1, 2 — комбинационное рассеяние света; 1', 2' — оптическое зондирование. Расчет проведен в приближении изотропного локального поля (1, 1') и с учетом анизотропии локального поля (2, 2'). Штрих-пунктирные линии соответствуют расчету по теории Майера — Заупе.

отличалось от теоретического. Возможные объяснения такого несовпадения могут быть даны в рамках вышеприведенных замечаний; главное значение, по-видимому, имеет учет анизотропии локального поля ²¹.

С приближением к точке ФП в различных ЖК (рис. 9) наблюдается монотонное уменьшение степени ориентационного порядка ²⁰⁻²². Значения S_2 и S_4 возрастают при учете анизотропии локального поля; относительные изменения особенно существенны для S_4 и вблизи ФП достигают 100—150%. Без учета анизотропии локального поля вблизи T_k параметр S_4 мог бы быть отрицательным ²⁰; учет анизотропии исключает это. Относительные значения S_4/S_2 не малы, поэтому при экспериментальном определении функции распределения учет моментов высших порядков необходим.

2) Измерение нелинейных восприимчивостей третьего порядка. В ²² кривые дисперсии нелинейной восприимчивости третьего порядка НЖК МББА были измерены методом амплитудной АСКР. Измерения, проведенные как в нематической, так и в изотропной фазах, позволили определить и величины, и знаки электронной (нерезонансной) $\hat{\chi}^{np}$ и комбинационной (резонансной) $\hat{\chi}^p$ восприимчивостей в окрестности интенсивной линии спонтанного КР МББА с частотой $\nu = 1164$ см⁻¹. В ²³ измерены отдельные компоненты этих тензоров

(табл. VI) в ориентированном образце МББА. Экспериментальные кривые дисперсии $|\chi^{(3)}|$ показаны на рис. 10. В ²² было получено также, что отношение $\hat{\chi}^p/\hat{\chi}^{np} > 0$, и его знак не изменяется при ФП; нерезонансная

Таблица VI

Нелинейные восприимчивости третьего порядка в изотропной и нематической фазах ^{22, 23}

	$\hat{\chi}^{(3)p}_{\text{МББА}}/\hat{\chi}^{(3)np}_{\text{МББА}}$	$\hat{\chi}^{(3)p}_{\text{МББА}}/\hat{\chi}^{(3)np}_{\text{стекло}}$	$\hat{\chi}^{(3)np}_{\text{МББА}}/\hat{\chi}^{(3)np}_{\text{стекло}}$	$\hat{\chi}^{(3)p}_{\text{МББА}}, 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрг}$	$\hat{\chi}^{(3)np}_{\text{МББА}}, 10^{-14} \text{ см}^3/\text{эрг}$
Изотропная фаза $ \chi $	$4 \pm 0,5$	21 ± 2	$5,4 \pm 0,5$	19 ± 5	5 ± 1
Нематическая фаза $ \chi $	$6,5 \pm 1$	31 ± 3	5 ± 1	29 ± 8	5 ± 2
χ_{1111}	$5,1 \pm 0,5$	$30,1 \pm 2$	$5,9 \pm 1$	—	—
χ_{3333}	$10,8 \pm 2$	$24,1 \pm 3$	$2,3 \pm 2$	—	—
χ_{3113}	$6,20 \pm 0,5$	$28,9 \pm 1$	$4,65 \pm 1$	—	—
χ_{1331}	$37,5 \pm 5$	$112,8 \pm 1$	$4,7 \pm 1$	—	—

часть компоненты χ^{np}_{1111} не изменялась — в пределах ошибки эксперимента — при ФП, а резонансная часть χ^p_{1111} в нематической фазе в 1,5 раза больше, чем в изотропной.

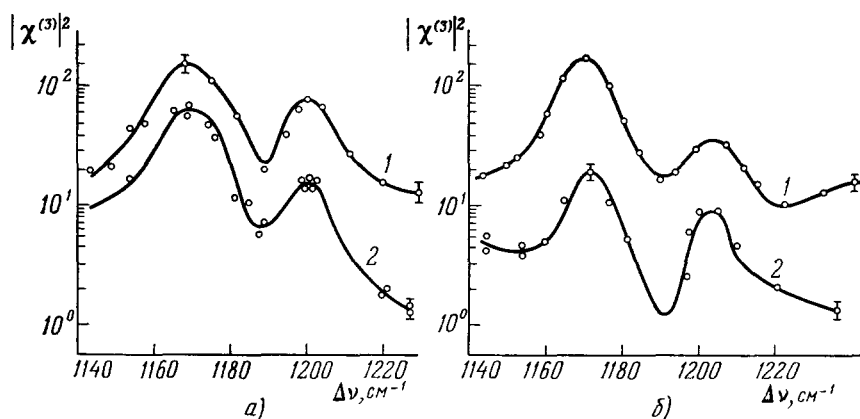


Рис. 10. Дисперсия кубической восприимчивости МББА ²².

а) Изотропная фаза, длина кюветы 2 см; $T - T_K = 0,2^\circ\text{C}$ (1), 28°C (2). б) нематическая фаза, толщина слоя НЖК — 70 мкм, $T_K - T = 14,4^\circ\text{C}$; толщина стеклянной подложки $l_1 = 320$ мкм (1), 480 мкм (2).

Следует отметить, что при интерпретации результатов по измерению нелинейных восприимчивостей третьего порядка в ²²⁻²³ не принята во внимание возможность ГВГ в ориентированных ячейках НЖК, т. е. не учтен возможно заметный вклад каскадных процессов; кроме того, в сильных лазерных полях необходимо учитывать их влияние на структуру ЖК.

в) Вынужденное рассеяние

Систематические исследования вынужденного рассеяния (ВР) в ЖК не проводились. Из уже полученных результатов можно отметить характерные зависимости порогов ВР от температуры в области ФП⁹². Порог ВКР понижается с приближением T к T_K сверху (возможно, в непосредственной близости к T_K он снова повышается); порог ВРМБ, наоборот, растет (рис. 11, а). Наблюдение за поперечной структурой проходящего через ЖК пучка позволило сделать вывод о влиянии на пороги ВР самофокусировки лазерного излучения.

Связаны с самофокусировкой и нестационарные характеристики ВР; это иллюстрирует рис. 11, б, где показана выходная мощность ВРМБ

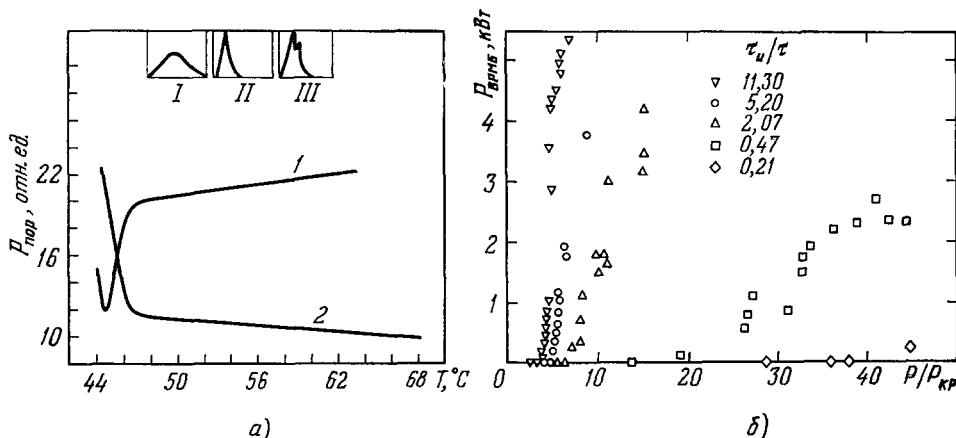


Рис. 11. а) Пороговая мощность ВКР (1) и ВРМБ (2)⁹² (вверху показаны импульсы лазерной накачки (I), импульсы рассеянного излучения при $T = 44,8^\circ\text{C}$ (III) и $45,1^\circ\text{C}$ (II)); б) выходная мощность ВРМБ назад в зависимости от мощности накачки при различных значениях τ_u/τ (НЖК ЕББА)⁸.

при разных соотношениях длительности τ_u импульса накачки и времени релаксации τ НЖК ЕББА⁸ — в функции отношения мощности накачки P к критической мощности P_{Kr} самофокусировки.

Спектры ВКР в изотропной фазе МББА, активированного красителями, исследовались в⁹³.

Следует подчеркнуть возможности ВКР при исследовании влияния строения молекул на величину $\hat{\chi}^{(3)}$: можно ожидать существенного снижения порога ВКР при увеличении протяженности систем сопряженных связей в молекулах ЖК.

Вынужденное рэлеевское рассеяние (ВРР) изучалось в⁹⁴, где впервые удалось измерить скорость гидродинамической релаксации неоднородностей в ориентированных воднолипидных смектиках.

Представляет интерес обсуждение спектра рассеяния света в ЖК^{14,95-97}. Как известно, во всех жидкостях, состоящих из анизотропных молекул, наблюдается крыло линии Рэлея, обусловленное рассеянием света на флуктуациях ориентаций отдельных молекул. В ЖК — это флуктуации параметра порядка. Спектр рассеяния света в ЖК содержит, кроме относительно слабой, но широкой линии, с центром на лазерной частоте, интенсивную узкую линию с полушириной ~ 100 МГц⁹⁸. Возможное объяснение этому дает учет поправки на временную и пространственную неоднородность локального поля. Приближение среднего поля описывает ориентационные флуктуации в сглаженном локальном поле и предсказывает для рассеянного излучения лоренцеву форму линии с критическим поведением ее ширины. В более точном описании задача о переизлучении N взаимодействующими молекулами сводится к задаче

с N связанными осцилляторами (описывающими ориентационное движение). В пределе большого затухания система N связанных осцилляторов имеет большое число резонансных линий, частоты которых пренебрежимо малы в сравнении с их ширинами. Таким образом, в спектре рассеяния складывается ряд лоренцевых линий различной ширины с центром на нулевой частоте. Ширина самой узкой из них критически зависит от температуры через сглаженное локальное поле. Остальные линии гораздо шире; они слабо изменяются с температурой и в основном характеризуют ориентационные флуктуации отдельных молекул ⁹⁸.

Высокая точность и оперативность нелинейных оптических методов исследования предпереходных эффектов в ЖК уже продемонстрированы. Перспектива их использования помимо расширения круга ЖК веществ, лежит теперь в обращении к анализу переходов между различными мезофазами, а также к анализу гетероструктур, с привлечением хорошо разработанных статистических методов обработки результатов.

4. ЭФФЕКТЫ САМОВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЖК

Исследование эффектов самовоздействия света в ЖК, в особенности в области ФП, где специфические свойства ЖК проявляются наиболее резко, является примером того, как привлечение новых материалов дает существенно новую информацию о протекании классических нелинейных эффектов. Прежде всего речь здесь идет о таком важном для нелинейной оптики эффекте, как самофокусировка света (СФ). Проблема количественного описания СФ и сопоставления эксперимента с теорией стоит весьма остро; при этом для нестационарной СФ практически нет надежных экспериментальных данных. Эта задача решена для ЖК, где получены единственные пока количественные экспериментальные результаты по нестационарной СФ в жидкости *); более того, удается на одном образце ЖК, варьируя его температуру, исследовать СФ во всех режимах: от стационарного ($\tau_n \gg \tau$) через промежуточную область ($\tau_n \sim \tau$) до нестационарного ($\tau_n < \tau$). ЖК, к тому же, могут дать первый пример среды, на характер СФ в которой существенно влияет ПД нелинейного отклика.

а) Самофокусировка света

1) Экспериментальное наблюдение. Стационарный и нестационарный режимы. Первые данные по СФ в ЖК были получены в ⁹² при исследовании порогов ВКР и ВРМБ в области ФП. В последовавшей затем работе ⁹⁹ сообщалось о результатах первых непосредственных наблюдений СФ; в ней проведены исследования СФ в зависимости от длины и температуры кюветы с МББА в изотропной фазе. Экспериментальные результаты в основном соответствовали теоретическим предсказаниям ¹⁰⁰: вследствие сильной молекулярной анизотропии сравнительно слабые лазерные поля способны вызывать заметное упорядочение изотропной фазы ЖК.

Работа была выполнена с НЖК МББА (температура ФП около 46,8 °C). Пороговая мощность СФ пучка изучена в зависимости от температуры в кювете длиной $l = 30$ см; выполнены также измерения $P_{\text{пор}}$ в функции длины кюветы при разных температурах (рис. 12). Зависимости $\sqrt{P_{\text{пор}}}$ от $1/l$ линейны, в согласии с теоретическими данными. Существенно, что пороговая мощность СФ в МББА почти на два порядка меньше, чем соответствующее значение для CS_2 .

Наибольший интерес представляют собой измерения нестационарной СФ ^{9, 103}. Варьируя температуру подходящего ЖК-вещества, можно изме-

*) Для обычных жидкостей значения τ лежат в пикосекундном диапазоне, поэтому для наблюдения нестационарной СФ должны быть использованы пикосекундные лазерные импульсы, современная техника получения которых развита недостаточно.

нять времена релаксации τ в диапазоне от $\tau \gg \tau_n$ до $\tau \ll \tau_n$; это означает, что с одним и тем же импульсом лазера с модулированной добротностью

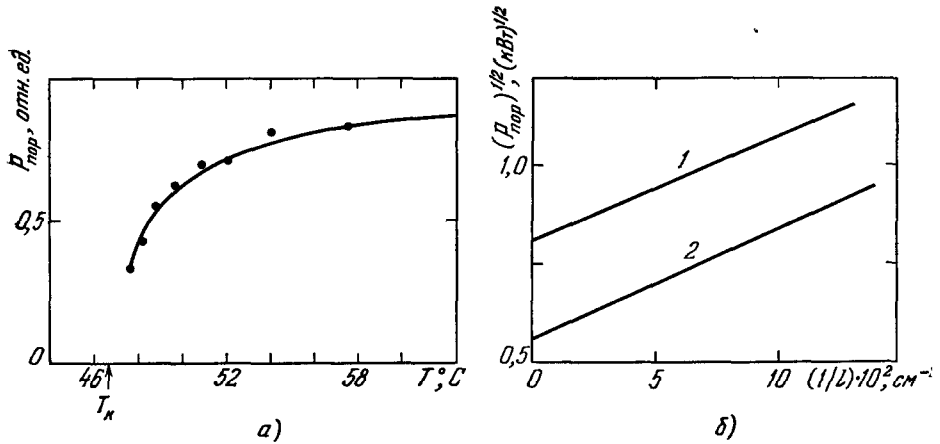


Рис. 12. Зависимость пороговой мощности $P_{\text{пор}}$ самофокусировки от температуры МББА в изотропной фазе (а) и от длины кюветы (б) при $T = 53^\circ\text{C}$ (1) и $47,8^\circ\text{C}$ (2) ⁹⁹.

можно изучать и квазистационарную и нестационарную СФ. Индуцированная лазерным полем E добавка δn к показателю преломления ($n = n_0 + \delta n |E|^2$) определяется выражением ¹⁰¹:

$$\delta n(t) = \frac{n_2}{\tau} \int_{-\infty}^t |E(t')|^2 \times \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) dt', \quad (17)$$

где n_2 — параметр среды. При $\tau_n \gg \tau$

$$\delta n(t) = n^2 |E(t)|^2, \quad (18)$$

при $\tau_n \ll \tau$

$$\delta n(t) = \frac{n_2}{\tau} \int_{-\infty}^t |E(t')|^2 dt'. \quad (19)$$

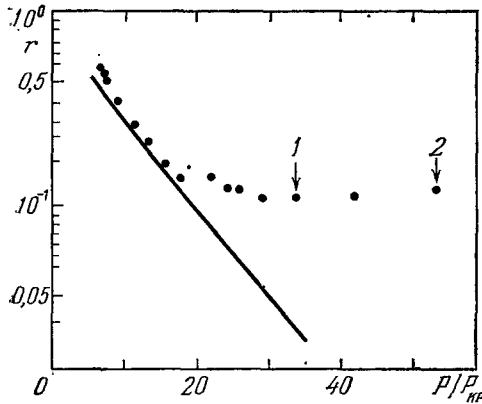


Рис. 13. Радиус самофокусирующегося пучка в зависимости от мощности. Стрелками отмечены пороговые мощности ВРМБ (1) и ВКР (2) ¹⁰.

нарной СФ удастся провести в основном численными методами ¹⁰².

Результаты экспериментальных исследований по нестационарной СФ в изотропной фазе НЖК МББА ⁹ (использовался одномодовый рубиновый лазер с $\tau_n = 10$ нс и пиковой мощностью 50 кВт) находятся в хорошем согласии с соответствующими расчетами ¹⁰². Получено почти экспоненциальное убывание радиуса самофокусирующегося пучка при увеличении мощности (рис. 13); при $P/P_{\text{кр}} = 20$ ($P_{\text{кр}} = 0,12$ кВт) минимальный размер пучка ограничивался, что, по мнению авторов, связано с двухфотонным поглощением.

Систематические и полные измерения проведены для НЖК ЕББА в изотропной фазе ¹⁰³. По их результатам найдены зависимости от T

Теоретический анализ СФ для первого случая продвинул достаточно далеко ¹⁰¹; анализ нестационарной СФ

параметров нелинейности:

$$n_2 = 6,35 \cdot 10^{-9} (\text{CGSE} \cdot \text{K}) (T - T^*)^{-1}, \quad (20)$$

$$\tau = e^{(2800\text{K}/T)} \cdot 7,0 \cdot 10^{-11} (\text{нс} \cdot \text{K}) (T - T^*)^{-1},$$

где $T^* = T_K - 1,0\text{K}$, а также критической мощности $P_{\text{кр}}$ (табл. VII).

Таблица VII

Параметры самофокусировки в ЕББА ¹⁰³

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{нс}$	τ_H/τ	$10^{-11} n_2, \text{CGSE}$	$P_{\text{кр}}, \text{кВт}$
79,7	72,5	0,21	237	0,071
96,0	7,25	2,07	33,4	0,503
112,0	2,87	5,2	18,2	0,926
130,8	1,33	11,3	11,8	1,420

Проведение полного количественного сопоставления теории и эксперимента во всей области параметров ограничивается отсутствием подробных численных расчетов. Требуют дальнейшего исследования также факторы, ограничивающие диаметр пучка при СФ, и поляризационные эффекты, с учетом которых нестационарность процесса может приводить к резкой анизотропии пучка ¹⁰⁴.

2) Самофокусировка вблизи фазового перехода. Влияние ПД нелинейной восприимчивости. Наряду с резкой зависимостью от температуры релаксационных времен, для области ФП характерно возрастание относительного вклада эффектов пространственной нелокальности нелинейного установления ориентации ¹⁰⁵. В ЖК эффекты ПД заметнее, чем в обычных жидкостях; тем не менее она остается слабой, поэтому ее влияние на пороговые характеристики СФ может сказываться лишь в непосредственной, трудно достижимой в эксперименте, близости к точке ФП. В то же время с ПД нелинейности связаны некоторые качественно новые черты СФ.

Пространственная нелокальность нелинейной восприимчивости, связанная с лазерным нагревом, и собственная ПД параметра порядка могут приводить к возникновению квазиволноводных режимов СФ; ПД нелинейности дает также объяснение зафиксированному в экспериментах эффекту насыщения минимального радиуса пучка при больших мощностях и редкой для обычных жидкостей устойчивости относительно расслоения пучка на отдельные нити — даже при заметных превышениях порога.

Изменение медленной комплексной амплитуды A линейно поляризованной волны описывается уравнением ¹⁰¹

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{i}{2k} \Delta_{\perp} + \frac{1}{v_{\text{гр}}} \frac{\partial}{\partial t} + \delta \right) A = \frac{4\pi\omega i \epsilon_a S A}{3nc}; \quad (21)$$

здесь z — координата распространения, k — волновое число, $\Delta_{\perp} = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$, $v_{\text{гр}}$ — групповая скорость. Установление параметра порядка описывается уравнением

$$\eta \frac{\partial S}{\partial t} + a(T - T^*) S = L \Delta_{\perp} S + \frac{2\epsilon_a |A|^2}{9}, \quad (22)$$

где $L = a(T - T^*) L_{\text{ор}}/4$, $L_{\text{ор}}$ — радиус молекулярной корреляции, δ — коэффициент поглощения, η — коэффициент вязкости. Вблизи ФП время релаксации $\tau \sim \eta/\alpha (T - T^*)$ резко изменяется с температурой,

поэтому влияние лазерного нагрева среды может оказаться решающим, особенно в квазистационарном режиме. Изменение температуры среды описывается уравнением теплопроводности ¹⁰⁵

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta_{\perp} T + \frac{\delta c n |A|^2}{8\pi}; \quad (23)$$

κ — коэффициент теплопроводности, C — теплоемкость, ρ — плотность.

Система (21) — (23) была проанализирована в приосевом приближении; проведен также ее детальный численный анализ ¹⁰⁵. «Расталкивающие силы», обусловленные ПД параметра порядка и нагревом среды, препятствуют СФ и на малых пространственных масштабах становятся преобладающими — диаметр пучка осциллирует, причем максимальное значение его сечения равно входному. С ростом мощности и ослаблением ПД параметра порядка глубина биений ширины пучка при малом превышении порога резко уменьшается. Слабый нагрев среды при малом превышении порога не влияет на стабилизацию минимального сечения, однако нелокальность нагрева заметно сказывается при больших мощностях, препятствуя схлопыванию пучка — глубина биений увеличивается. Взаимная компенсация этих эффектов приводит к зафиксированной в ¹⁰³ стабилизации минимального сечения лазерного пучка.

б) Дефокусировка света. Эффект тепловой линзы

Впервые эффект тепловой линзы (ЭТЛ) экспериментально наблюдался в работе ¹⁰⁶; впоследствии он был объектом многих теоретических исследований (см. ¹⁰¹). ЭТЛ является следствием изменения показателя

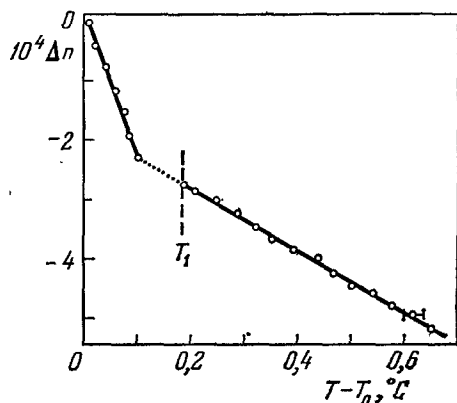


Рис. 14. Зависимость Δn от температуры в ЭТЛ ¹⁰⁹.

T_1 — температура просветления образца. T_0 — температура, при которой кольцевая структура из-за мутности среды размывается.

преломления при лазерном нагреве среды; СФ наблюдается в материалах с $dn/dT > 0$, а дефокусировка — при $dn/dT < 0$. Картина в дальнем поле обнаруживает интерференцию с характерной кольцевой структурой ¹⁰⁷.

В ¹⁰⁸ был исследован ЭТЛ в тонком слое НЖК МББА; благодаря двулучепреломлению ЖК наблюдалась как СФ, так и дефокусировка — в зависимости от поляризации лазерного пучка. Эксперимент был выполнен с 30 мкм ячейкой МББА при температуре 10—43 °С. Лазерное излучение (аргоновый лазер мощностью до 180 мВт в пучке с $\varnothing = 100$ мкм) падало перпендикулярно к плоскости ячейки и могло быть поляризовано либо параллельно (E_{\parallel}), либо перпендикулярно (E_{\perp}) директору. Авторы

наблюдали появление кольцевой структуры, причем при одной и той же мощности лазера поляризации E_{\perp} соответствовало пятно меньшего диаметра, чем для E_{\parallel} . В ¹⁰⁹ с помощью ЭТЛ были измерены теплоемкость C_p и теплопроводность Λ изотропной фазы МББА вблизи $T = T_K$. В эксперименте использовалась микро-ЭВМ, которая позволяла контролировать флуктуации измеряемых параметров и многократно повторять эксперимент в одном и том же температурном интервале. Оптическая длина кюветы с ЖК МББА составляла 1 см; стабильность температуры $\pm 0,01$ °С.

Легко наблюдаемые тепловые линзы образовывались при мощности 50 мВт.

С помощью модифицированного интерферометра Жамена снята зависимость изменения показателя преломления Δn от температуры (рис. 14). Соответствующая обработка результатов дала зависимость C_p , Λ и коэффициента диффузии от температуры (см. также ¹²⁵).

в) Светоиндуцированное изменение структуры ЖК

Изменение структуры ЖК под действием магнитных и электрических полей, статических и низкочастотных, подробно изучены как теоретически, так и экспериментально ^{2, 4}. Расширяющиеся в последнее время исследования нелинейных оптических эффектов делают актуальным анализ деформации ЖК электромагнитными полями большой интенсивности. Пример такой деформации — увеличение шага холестерической структуры в поле бегущей волны ¹¹⁰ с частотой, лежащей вне полосы кругового дихроизма ⁶⁸. Такая структура может быть наведена в жидкости спиральной стоячей волной ¹¹¹. Показатель дихроизма при этом пропорционален интенсивности, вращательная способность квадратична по интенсивности, и величина ее, по оценкам, сравнима с таковой для обычных оптически активных кристаллов ¹¹².

В последнее время значительный интерес проявляется к изучению характеристик различных физических систем методом измерения времен распада периодических решеток, наведенных в таких средах с помощью лазерных полей. Такие решетки исследуются в голографических и лазерных системах (РОС-лазеры ^{76, 74}), а также в резонансных средах ^{113, 114}. С этой точки зрения перспективны ЖК, высокая чувствительность которых к влиянию внешних полей позволяет легко создавать такие периодические структуры ^{5, 94, 115}. Особенно ценными здесь представляются структуры, наведенные внутри лазерных резонаторов ^{116, 117}.

1) Наведение линейных решеток в ЖК. В ⁵ сообщается о наблюдении переориентаций ЖК в поле лазерного излучения. В слое ЖК образуются области с нестабильной ориентацией, отличной от исходной планарной; переориентация устойчива при плотности энергии $\geq 0,1$ Дж/см². На облучаемом слое ЖК удалось осуществить реверсивную запись с высоким пространственным разрешением.

Исследование ЖК решеток по методу активной спектроскопии рэлеевского рассеяния проведено в ⁹⁴ для определения скоростей релаксации флуктуаций локальной концентрации воды в ориентированных водно-липидных смектиках (ВЛС). (ВЛС хорошо моделируют биологические мембраны.) Решетка в ⁹⁴ создавалась совмещением в образце пучков аргонного лазера ($\lambda = 5145$ Å); распределение интенсивности в образце имеет вид

$$I = F(x, y, z) [1 + \cos(q_0 x + \psi)], \quad (24)$$

где $q_0 = 4\pi/\lambda \cdot \sin(\theta/2)$, θ — угол между пучками, функция $F(x, y, z)$ описывает профили пучков, ψ — разность их фаз. Образование дифракционной решетки вызывает локальный нагрев в максимумах интерференции, приводящий к изменению показателя преломления. С помощью зондирующего He — Ne-лазера наблюдают исчезновение брэгговских максимумов дифракции на наведенной решетке при выключении одного из пучков аргонного лазера, что позволяет определить время релаксации. Основная причина неточности — это наличие, помимо брэгговской дифрак-

ции на периодической части (24), дифракции на неоднородностях слабо изменяющейся функции $F(x, y, z)$. С использованием гетеродинамирования удается устранить этот эффект; типичная эффективность брэгговского сигнала при этом порядка 10^{-3} . В эксперименте наблюдается и релаксация

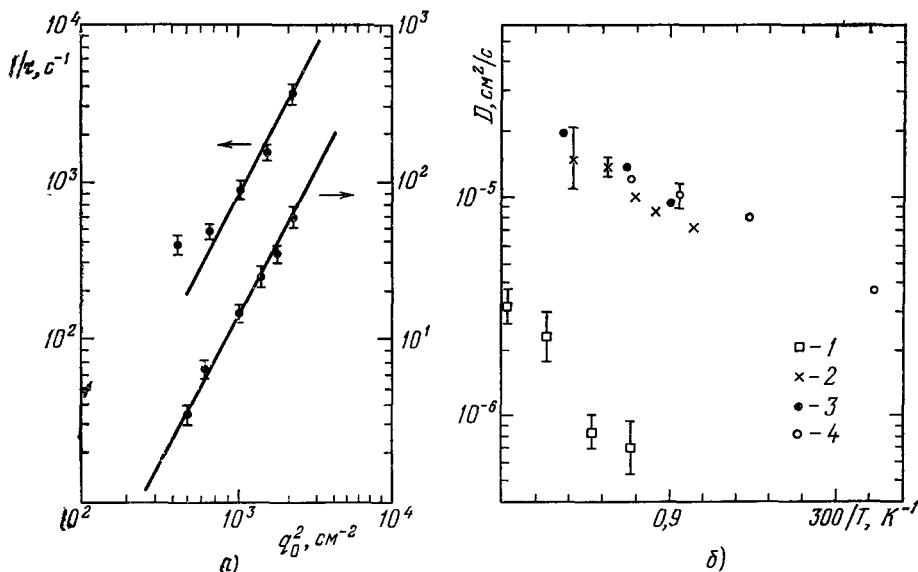


Рис. 15. а) Скорости релаксации флуктуаций при ВРР в зависимости от периода решетки $2\pi/q_0$ (верхние кружки — термодиффузия, нижние — флуктуации концентрации воды; сплошные линии — теоретические)⁹⁴; б) температурная зависимость D для образцов ВЛС, содержащих различное количество воды⁹⁴ (1 — 10%; 2 — 17%; 3 — 21%, 4 — 24%).

флуктуаций концентрации воды в ВЛС с постоянной времени $\tau_b^{-1}(q_0) = Dq_0^2$ и тепловой распад с $\tau_T^{-1}(q_0) = \chi q_0^2$ (D и χ — коэффициенты пропорциональности).

Результаты, полученные в⁹⁴ (рис. 15), позволили впервые экспериментально доказать важную роль концентрационной релаксации и тем самым подтвердить обоснованность гидродинамической модели ВЛС.

2) Изменение шага холестерической структуры в поле бегущей волны. При распространении интенсивной циркулярно поляризованной волны вдоль оси ХЖК его период должен увеличиваться¹¹⁰, и, следовательно, должна сдвигаться область длин волн, в которой происходит брэгговское отражение. При малой анизотропии $|\varepsilon_a/\varepsilon_0| \ll 1$ изменение обратного периода описывается формулой

$$K_{22}(q - q_0) = -\frac{\varepsilon_a^2 E_0^2}{32} \frac{\omega^2}{c^2} \left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon} + 2q_0 \right) \left[\varepsilon q_0^2 \left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon} + q_0 \right)^2 \right]^{-1}, \quad (25)$$

где E_0 — амплитуда световой волны, K_{22} — константа упругости. Область применимости этого результата ограничивается достаточно большими полями, при которых может стать существенной зависимость $\varepsilon(E)$. Затруднять наблюдение эффекта может поглощение (и связанный с ним лазерный нагрев среды), а также, в тонких образцах, — влияние границ.

3) Наведение холестерической структуры в НЖК полем спиральной стоячей волны (ССВ). Приведем основные результаты расчета нового эффекта — светиндуцированного перехода из нематической в холестерическую фазу ЖК в поле лазерной ССВ¹¹⁸.

Изменения медленных амплитуд циркулярно поляризованных компонент поля в ЖК описывается уравнениями ⁶⁸:

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{\omega^2 \epsilon_0}{c^2} \right) A_{\pm} + \frac{\omega^2 \epsilon_a}{2c^2} A_{\mp} e^{\pm 2i\theta} = 0. \quad (26)$$

Здесь световая волна считается плоской; θ — определяющая компоненты директора угловая переменная. Влияние на θ светового поля учитывается уравнением Эйлера—Лагранжа:

$$\frac{d^2\theta}{dz^2} = \epsilon_a [\operatorname{Re}(A_+ A_-^*) \sin 2\theta + i \operatorname{Im}(A_+ A_-^*) \cos 2\theta] \frac{1}{4K_{22}}. \quad (27)$$

Из (27) следует, что в среде устанавливается холестерическая структура, если поле — суперпозиция двух встречных циркулярно поляризованных волн:

$$\theta = kz, \quad A_{\pm} = 2E_0 e^{\pm ikz}, \quad k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_0 + \frac{\epsilon_a}{2}}. \quad (28)$$

Решение (28) справедливо для безграничной среды; учет граничных условий приводит, как и в переходе Фредерикса ^{2,4}, к появлению пороговой зависимости поля от толщины образца.

В ЖК конечной толщины при произвольных граничных условиях наведенная структура искажается вблизи границ. Размер области неоднородности L_H можно найти в предположении о малости искажений ССВ. Р рассматривая наименее благоприятное граничное условие $\theta(0) = \pi/2$, $\theta(z > l/2) \approx kz$ (l — толщина), можно получить

$$\theta = kz + \arcsin \left(\operatorname{sch} \frac{z}{\tilde{z}} \right). \quad (29)$$

где $\tilde{z}^2 = K_{22}/2\epsilon_a E_0^2$. Таким образом, размер области неоднородности уменьшается с ростом интенсивности, и требуемая для выполнения неравенства $L_H < l/2$ пороговая интенсивность равна

$$I_{\text{пор}} = \frac{81cK_{22}\sqrt{\epsilon_0}}{4\pi\epsilon_a l^2}. \quad (30)$$

При рассмотрении коротких лазерных импульсов необходимо дополнить (27) членом, учитывающим вязкость:

$$\eta \frac{\partial \theta}{\partial t} = K_{22} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} - \epsilon_a E_0^2(t) \sin [2(\theta - kz)]. \quad (31)$$

Это уравнение справедливо, если длительность импульса $\tau_H > l/c$; $l > L_H$. Его приближенное решение, имеющее хорошую точность при всех z для коротких импульсов и правильно описывающее установление стационарного режима, таково:

$$\theta = kz - \arctg e^{-W/W_1} \operatorname{tg} kz; \quad (32)$$

здесь

$$W(t) = \frac{c\sqrt{\epsilon_0}}{4\pi} \int E_0^2(t) dt, \quad W_1 = \frac{\eta I_{\text{пор}}}{k^2 K_{22}}.$$

При использовании импульсного лазерного источника основная характеристика, требующая оценки — время установления структуры, которое определяется из (32): $\tau_y = \eta c \sqrt{\epsilon_0}/8\pi\epsilon_a I$. Она устанавливается за время порядка τ_H при

$$W \gg \frac{\eta c \sqrt{\epsilon_0}}{8\pi\epsilon_a}. \quad (33)$$

Численные оценки для МББА по формулам (30), (33) дают пороговую мощность $P_{\text{пор}} \approx 5$ мВт и энергию $W_{\text{пор}} \approx 30$ Дж/см² ($l = 100$ мкм, радиус пучка — 30 мкм). Таким образом, эффект должен быть наблюдаем не только в поле мощных импульсных лазеров (нестационарный режим), но и в поле газовых лазеров (стационарный режим).

Основная трудность в эксперименте, по-видимому, связана с возможностью получения ССВ в ЖК (ср. с ¹²⁴). Необходимо учитывать и другие возможные эффекты (тепловые, например) воздействия лазерной волны на ЖК, приводящие к переориентации ЖК. Большие трудности возникают и при обнаружении наведенной структуры. Даже для наведенных линейных решеток они значительны ⁹⁴; лучшим методом для обнаружения холестерической структуры является наблюдение отраженной вол-

ны с волновым вектором \mathbf{k}' , удовлетворяющей резонансному условию Брэгга $\mathbf{k}' = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_p$, где \mathbf{k}_0 — волновой вектор слабой зондирующей волны, $\mathbf{k}_p \equiv \mathbf{q}$. При этом угловая ширина резонанса определяется формулой $\Delta\varphi = 1/kl_0$, где l_0 — длина экстинкции, $l_0 = 4 \sin \alpha \varepsilon_0 \lambda / (1 + \cos \alpha) \cdot 2\pi \varepsilon_a$. Она составляет несколько градусов, и для регистрации отраженной волны необходимо, чтобы $l \gg l_0$.

г) Внутрирезонаторные нелинейные элементы на ЖК

Недавно было предложено и продемонстрировано действие нового оптического устройства — бистабильного резонатора Фабри — Перо (РФП); он проявляет резко нелинейные свойства (например, обладает гистерезисом) и может работать как оптический затвор, дискриминатор, формирователь фронтов, элемент оптической памяти¹¹⁷. Устройства такого типа содержат внутри РФП, в который помещается насыщающийся поглотитель, электрооптический фазовый модулятор с обратной связью или среду с нелинейностью показателя преломления. В этом последнем случае особо интересны НЖК.

Такие системы с «искусственно» созданной нелинейностью обладают рядом преимуществ: могут работать при низких оптических уровнях, свободны от ограничений мощности или времени срабатывания, работают в широком диапазоне длин волн, который ограничен только отражением зеркал и поглощением; кроме того, включение между стабильными рабочими точками может осуществляться как по электрической, так и по оптической схеме.

Первые исследования нелинейного РФП, использующего эффект Керра в изотропной фазе МББА, проведены в¹¹⁸. В предположении, что наведенные полем изменения показателя преломления влияют только на фазовый сдвиг $\Delta\Phi$, получено хорошее совпадение теории с экспериментом.

Если на РФП падает плоская волна $E_{\text{вх}}(t) = \mathcal{E}_i(t) e^{-i\omega t}$, поле на выходе имеет вид

$$E_{\text{вых}}(t) = T \exp \left[i\omega \left(\frac{n_0 d}{c} - t \right) \right] \int_{-\infty}^t \left(\frac{d\mathcal{E}_i(t')}{dt'} \right) \frac{1 - R_\alpha \exp [i\Phi(t') - (t - t')/\tau_c]}{1 - R_\alpha \exp [i\Phi(t')]} dt', \quad (34)$$

где $\tau_c = t_R / |1 - R_\alpha \exp(i\Phi)|$ — время нарастания поля в резонаторе, T и R — коэффициенты пропускания и отражения зеркал РФП, d — его длина, $R_\alpha = R \exp(-\alpha d)$, α — коэффициент затухания, включающий все потери, $t_R = 2dn_0/c$. Наведенный оптическим полем фазовый сдвиг $\Delta\Phi$ удовлетворяет релаксационному уравнению Дебая

$$\tau_D \frac{\partial \Delta\Phi}{\partial t} + \Delta\Phi = \frac{3d\omega}{c} n_2 (|E_{\text{пр}}|^2 + |E_{\text{обр}}|^2) \quad (35)$$

(здесь τ_D — время дебаевской релаксации, $E_{\text{пр}}$, $E_{\text{обр}}$ — соответственно прямая и обратная волны внутри РФП, $|E_{\text{вых}}|^2 = n_0 T |E_{\text{пр}}|^2$). Уравнения (34) и (35) полностью описывают динамические свойства РФП и могут быть решены численно.

Для МББА при $T = 45^\circ\text{C}$: $n_0 = 1,5 \cdot 10^{-9}$ CGSE, $\tau_0 = 174$ нс, $\alpha = 0,22 \text{ см}^{-1}$; в эксперименте $\tau_c = 0,55$ нс ($d = 1$ см, $R = 0,98$). Для наведения δn использовался рубиновый лазер с модулированной добротностью ($\tau_{\text{и}} \sim 12$ нс, $I = 10$ МВт/см², $r_0 = 0,13$ см), фазовый сдвиг измерялся He — Ne-лазером. Измерения проводились при расстройках $\Delta\Phi_0 = 0$; $-0,1\pi$; $-0,2\pi$, каждая из которых соответствовала определенной моде нелинейного РФП в устойчивом состоянии (рис. 16).

При $\tau_c \ll \tau_n \ll \tau_D$ зависимость $|E_{\text{ВЫХ}}(t_{\text{макс}})|^2$ от $|E_{\text{ВХ}}(t_{\text{макс}})|^2$, где моменту $t = t_{\text{макс}}$ соответствует максимальная величина $\Delta\Phi$, выходит на характеристическую кривую для стационарного состояния нелинейного РФП (рис. 17). При этом возможны три различных режима работы: ограничения мощности (а), дифференциального усиления (б) и бистабильный (в). При уменьшении τ_D вид зависимости изменяется. В случае (в) это изменение

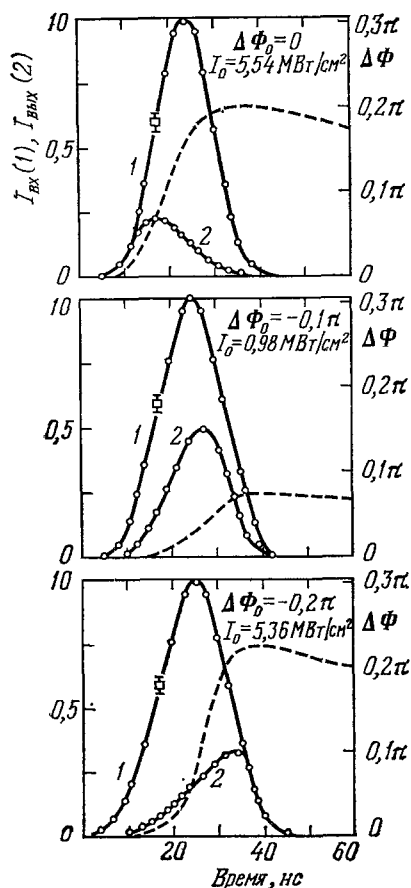


Рис. 16. Входная $I_{\text{вх}}(t)$ (1) и выходная $I_{\text{вых}}(t)$ (2) интенсивности нелинейного РФП в зависимости от времени при трех значениях задержки $\Delta\Phi_0$ ¹¹⁶.

Сплошные кривые рассчитаны из уравнений (34) — (35), штриховые — индуцированная полем задержка фазы $\Delta\Phi(t)$; I_0 — пиковая интенсивность входного сигнала.

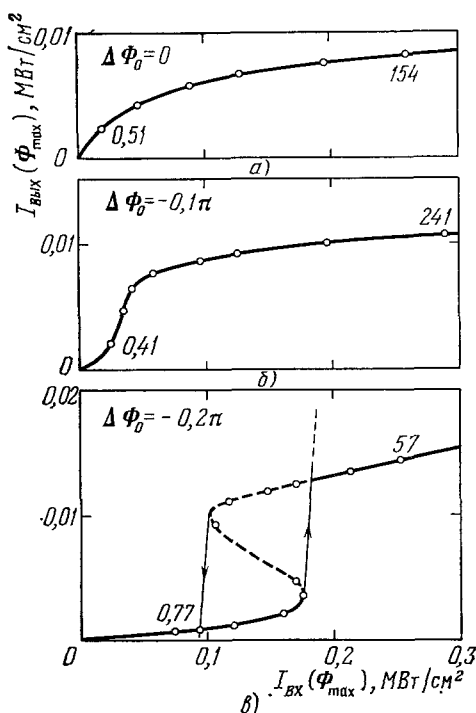


Рис. 17. Зависимость $I_{\text{вых}}$ от $I_{\text{вх}}$ при максимальной задержке фазы $\Delta\Phi_{\text{макс}}$ для трех значений $\Delta\Phi_0$ ¹¹⁶.

Штриховые линии — стационарные характеристические кривые нелинейного РФП. Сплошные кривые рассчитаны на ЭВМ для квазистационарного режима ($\tau = 2$ нс, пиковая интенсивность $0,3$ МВт/см²).

проявляется главным образом в области отрицательной кривизны. В пределе очень малых τ_0 получаются картины, подобные переключательной характеристической кривой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящем обзоре результаты демонстрируют перспективность нелинейных оптических преобразований в ЖК как с точки зрения физики ЖК, так и с точки зрения самой нелинейной оптики *).

*) Подтверждением этому служат итоги недавно проведенного Всесоюзного научно-технического совещания «Взаимодействие лазерного излучения с жидкими кристаллами» (Дилижан, 23—27 октября 1978 г.).

ождается и практический выход — создание на основе ЖК малогабаритных, малоэнергоёмких элементов и систем лазерной техники. Возможность исследования критических явлений методами нелинейной оптики открывает новый подход к изучению ФП, и здесь можно ожидать получения важной физической информации. Особо следует отметить метод АСКР, позволяющий проводить локальные измерения зародышеобразования в новой фазе и эффекты сложения частот (генерация гармоник, параметрические процессы), которые определяют высшие моменты функций распределения ЖК, а также исследовать времена релаксации в периодических структурах, наводимых лазерным полем в ЖК. Большой интерес представляют также возможности внутрирезонаторной модуляции параметров ЖК.

Хотя эффективность нелинейных преобразований, полученная в настоящее время в ЖК, не очень велика (исключая самофокусировку света), это связано скорее не с общими свойствами ЖК, а с тем, что до настоящего времени изучались «случайные» ЖК и целенаправленного поиска наиболее эффективных ЖК не велось. Учитывая уже намеченные пути синтеза жидкокристаллических материалов с большой нелинейностью, можно надеяться на широкое практическое использование ЖК-элементов в нелинейных оптических системах (нелинейные зеркала, затворы и т. п., включая и управляемые лазерным излучением). Естественным развитием указанных подходов является исследование генерационных характеристик лазеров на красителях в ЖК-матрицах. Понижение порога генерации таких лазеров в области ФП и широкий диапазон перестройки, уже обнаруженные в эксперименте, несомненно, имеют как практический, так и чисто научный интерес.

Из нелинейных эффектов, которые еще ждут своего исследования в ЖК, следует отметить нелинейную ОА и другие электро- и магнитооптические эффекты; на большую величину их указывает обычно сильная ПД нелинейных восприимчивостей ЖК. Кроме того, отметим перспективность эффектов обращения волнового фронта ¹²⁶ в ЖК на основе четырехфотонного взаимодействия ¹²⁷ *).

Авторы благодарны С. А. Ахманову за поддержку написания настоящей статьи и полезные обсуждения.

Ереванский государственный
университет
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Коренева Л. Г., Золин В. Ф., Давыдов Б. Л. Молекулярные кристаллы в нелинейной оптике. — М.: Наука, 1975.
2. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. — М.: Мир, 1977.
3. Стратонович Р. Л. — ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 1290; 1977, т. 73, с. 1061.
4. Блинов Л. М. — УФН, 1974, т. 114, с. 67; Электрооптика и магнитооптика жидких кристаллов. — М.: Наука, 1978.
5. Пилипович В. А., Ковалев А. А., Некрасов Г. Л., Развин Ю. В., Серак С. В. — ДАН БССР, 1978, т. 22, с. 36, 234.
6. Felber F. S., Marburger J. H. — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, p. 731.
7. Wong G. K. L., Shen Y. R. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 30, p. 895; Physica, 1973, v. 59, p. 2068; Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 10, p. 1277.
8. Hanson E. G., Shen Y. R., Wong G. K. L. — Ibid., 1976, v. 14, p. 1281; J. Appl. Phys., 1977, v. 14, p. 65.
9. Wong G. K. L., Shen Y. R. — Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 527.
10. Hanson E. G., Shen Y. R. — Mol. Cryst. — Liquid Cryst., 1976, v. 36, p. 193.

*) На это наше внимание обратил Б. Я. Зельдович.

11. De Jeu W. H. — In: Solid State Physics/Ed. H. Erenreich, F. Seitz, D. Turnbull. — N. Y.: Academic Press, 1978. — V. 34.
12. L a l a n n e J. R., M a r t i n B., P o u l g u j B., K e l i c h. — Mol. Cryst. — Liquid Cryst., 1977, v. 42, p. 351.
13. J a n i k J. A. et al. — Physica Ser. BC, 1977, p. B92.
14. S h e n Y. R. — In: Proc. of the Intern. School of Physics «Enrico Fermi». Course LXIV: Nonlinear Spectroscopy/Ed. N. Bloembergen. — Bologna, Italy: Societa Italiana di Fisica, 1977. — P. 210; См. перевод: Нелинейная спектроскопия/Под ред. Н. Бломбергена. Перевод с англ.; под ред. С. А. Ахманова. — М.: Мир, 1979. — С. 259.
15. А р а к е л я н С. М., Г р и г о р я н Г. Л., Н е р с и с я н С. Ц., Н ш а н я н М. А., Ч и л и н г а р я н Ю. С. — Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 202; в кн. Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания «Взаимодействие лазерного излучения с жидкими кристаллами». — Ереван, 1978. — С. 7.
16. S h e l t o n Y. W., S h e n Y. R. — Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 23; 1971, v. 26, p. 538; Phys. Rev. Ser. A 1972, v. 5, p. 1867.
17. А х м а н о в С. А., Л я х о в Г. А., С у я з о в Н. В. — Квант. электрон., 1977, т. 4, с. 556.
18. А х м а н о в С. А., Х о х л о в Р. В. Проблемы нелинейной оптики — М.: ВИНТИ, 1964.
19. Ш и г о р и н В. Д. — Тр. ФИАН СССР, 1977, т. 98, с. 78.
20. S h e n J e n, C l a r k N. A., P e r s h a n P. S., P r i e s t l e y E. B. — Phys. Rev. Lett., 1973, v. 34, p. 1552; J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4635; Mol. Cryst. — Liquid Cryst., v. 23, p. 369.
21. А в е р ь я н о в Е. М., Ш а б а н о в В. Ф. — Кристаллография, 1978, т. 23, с. 320; Опт. и спектр., 1978, т. 44, с. 703. Ш а б а н о в В. Ф., А в е р ь я н о в Е. М., А д о м е н а с П., С и п р и д о н о в В. П. — Препринт ИФ СО АН СССР ИФСО-79Ф. — Красноярск, 1978.
22. Б у н к и н А. Ф., И в а н о в С. Г., К о р о т е е в Н. И., Р е з о в А. В., С ы б е в а М. Л. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. «Физика, астрономия», 1977, т. 18, с. 35.
23. А в е т и с я н В. М., Б а д а л я н Н. Н., Х у р ш у д я н М. А. — В кн. Тезисы докладов на IX Всесоюз. конфер. по когерентной и нелинейной оптике — М.: 1978. — Ч. I, с. 156.
24. А н и с и м о в М. А. — УФН, 1974, т. 114, с. 249.
25. И л ь ч и ш и н И. П., Т и х о н о в Е. Л., Ш п а к М. Т., Д о р о ш к и н А. А. — Письма ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 336.
26. K u g o d a S., K u b o t a K. — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 737.
27. А к о п я н Р. С., Л я х о в Г. А., С в и р к о Ю. П., Ч и л и н г а р я н Ю. С. — Цитир. в ¹⁵ сб. — С. 30.
28. Ч и с т я к о в И. Г. — УФН, 1976, т. 89, с. 563; Жидкие кристаллы. — М.: Наука, 1966.
29. К а п у с т и н А. П. Электрооптические и акустические свойства жидких кристаллов. — М.: Наука, 1973; Экспериментальные исследования жидких кристаллов. — М.: Наука, 1978.
30. S t e p h e n M. J., S t r a l e y J. P. — Rev. Mod. Phys., 1974, v. 46, p. 617.
31. C h a n d r a s e k h a r Y. — Rept. Progr. Phys., 1976, v. 39, p. 613.
32. W i l l i a m s R. — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21; p. 342; J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1324.
33. K i m u r a H. J. J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 30, p. 1273.
34. A l b e n R., M c C o l l J. R., S h i n S. — Sol. State Comm., 1972, v. 11, p. 1081.
35. L u c k h u r s t G. R., Z a n n o n i C., N o r d i o P. L., S e r g e U. — Mol. Phys., 1975, v. 30, p. 1345.
- Fl o r y P. J., L e o n a r d J. — Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 2102.
- W u l f A., D e R o s s o A. G. — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 12.
36. B o s P. I., P i r s l., U k l y a P., D o a n i I. W., N e u b e r t M. E. — Mol. Cryst. — Liquid Cryst., 1977, v. 40, p. 773.
37. K h a c h a t u r y a n A. G. — Phys. Lett. Ser. A, 1975, v. 51, p. 103; J. Phys. and Chem. Soc., 1975, v. 36, p. 1055.
38. З е л ь д о в и ч Я. Б. — ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 2357.
39. А р а к е л я н С. М., А р у ш а н я н Л. Е., Н ш а н я н М. А., Ч и л и н г а р я н Ю. С. — ФТТ, 1978, т. 20, с. 3131.
40. Ч и с т я к о в И. Г., В и с т и н ь Л. Г. — Кристаллография, 1974, т. 19, с. 195.
41. А г р а н о в и ч В. М., Г и н з б у р г В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов. — М.: Наука, 1975.
42. О в а н д е р Л. Н. — УФН, 1965, т. 86, с. 1.
43. Ф а й н В. М. — Квантовая радиофизика. Т. 1: Фотоны и нелинейные среды. — М.: Наука, 1972.

44. Пикин С. А., Инденбом В. Л.— УФН, 1978, т. 125, с. 251.
45. Giordmain Y.— Phys. Rev., 1965, v. 138, p. A 1599.
46. Straley S. P.— Ibid. Ser. A, 1974, v. 10, p. 1881.
47. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1957.
48. Barron L. D.— Nature, 1972, v. 238, p. 17.
49. Meyer R. B.— Mol. Cryst.— Liquid Cryst., 1977, v. 40, p. 33.
50. Meyerhofer D., Sussman A., Williams R. J.— Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 3685.
51. Островский Б. И., Рабинович А. З., Сонин А. С., Струков Б. А., Чернова Н. И.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 80.
52. Freund J., Rentzepis P. M.— Phys. Rev. Lett., 1967, v. 18, p. 393.
53. Durand G., Lee C. H.— C. R. Ac. Sci., 1967, t. 264, p. 1397; Mol. Cryst.— Liquid Cryst., 1968, v. 5, p. 171.
54. Блинц Р., Жэкш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки.— М.: Мир, 1975.
55. Ахманов С. А., Чиркин А. С. Статистические явления в нелинейной оптике.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971.
56. Баранова Н. Б., Богданов Ю. В., Зельдович Б. Я.— УФН, 1977, т. 123, с. 349.
57. Levine B. F., Bethé C. G.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 445. Hauchecorne G., Kerhervé Mayer G.— J. de Phys., 1971, t. 32, p. 47.
58. Dusing J.— Цитир. в ¹⁴ сб.— Р. 276.
59. Miller R. C.— Appl. Phys. Lett., 1964, v. 5, p. 17.
60. Hermann J. P., Ricard D., Dusing J.— Ibid., 1973, v. 23, p. 178.
61. Борткевич А. В., Бобович Я. С.— Опт. и спект., 1970, т. 29, с. 895.
62. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы — М.: Наука, 1971.
63. Гуревич Л. Г., Хронопуло Ю. Г.— ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 1499.
64. Беляков В. А., Дмитриенко В. Е.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 2724, 3540; 1975, т. 17, с. 491.
65. Покровский В. Л., Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 774.
66. Maier W., Saure A.— Zs. Naturforsch, 1958, Bd. 13, S. 564; 1959, Bd. 14, S. 882; 1960, Bd. 15, p. 287.
67. De Vries H. N.— Act. Cryst., 1951, v. 4, p. 219.
68. Кац Е. И.— ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 1854.
69. Drenner R., Meier G., Saure A.— Mol. Cryst.—Liquid Cryst., 1971, v. 33, p. 17.
70. Suresh K. A.— Ibid., 1973, v. 35, p. 267.
71. Дмитриенко В. Е., Беляков В. А.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 681.
72. Ерицян О. С.— Изв. АН Арм. ССР. Сер. «Физика», 1977, т. 12, с. 118.
73. Goldberg L. S., Shnur J. H.— Appl. Phys. Lett., 1969, v. 14, p. 306, Radio Electr. Eng., 1970, v. 39, p. 279.
74. Акопян С. А., Аракелян С. М., Кочикян Р. В., Нерсисян С. Ц., Чилингарян Ю. С.— Квант. электр., 1977, т. 4, с. 1441; цит. в ¹⁵ сб.— С. 63.
75. Ахманов С. А., Ляхов Г. А.— ЖЭТФ, 1974, т. 66, с. 96.
76. Terhune R. W., Maker P. D., Savage C. M.— Phys. Rev. Lett., 1962, v. 8, p. 404.
77. Kogelnik H., Shank C. V.— Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 2327. Harris S.— Appl. Phys. Lett., 1966, v. 9, p. 114.
78. Воляк К. И., Горшков А. С.— Изв. вузов. Сер. «Радиофизика», 1973, т. 16, с. 635.
79. Горшков А. С., Марченко В. Ф.— Ibid., 1967, т. 10, с. 825.
80. Дерюгин Л. Н., Реутов А. Т., Тарашенко П. П.— Микроэлектроника, 1974, т. 3, с. 317.
81. Вышкинд С. Я., Рабинович М. И.— Изв. ВУЗов. Сер. «Радиофизика», 1972, т. 15, с. 1502.
82. Bischofberger T., Courtens E.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 163.
83. Martin A. J., Meier G., Saure A.— Symp. Far. Soc., 1971, v. 5, p. 115. Schadt M. J.— Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1494.
84. Kesler J. O.— In: Liquid crystals and Ordered Fluids: Proc. of American Chemical Society Symposium on Ordered Fluids and Liquid Crystals — 1969/Ed. J. F. Jonsonand, R. S. Porter, M. Morita, S. Imanura, R. Yatabe.— J. Phys. Soc. Japan, 1974, v. 37, p. 1740.
85. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И.— Кристаллография, 1968, т. 13, с. 290. Coler H. J., Jennings B. R.— Mol. Cryst.— Liquid Cryst., 1976, v. 31, p. 571.
86. Filippini J. C.— C. R. Ac. Sci. Ser. B, 1972, t. 275, p. 349; J. de Phys., 1975, t. 36, p. Cl-137.

- Tohnslon A. R.— J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 2971.
 Schadt M., Helfrich W.— Mol. Cryst. Liquid. Cryst., 1972, v. 17, p. 355.
86. Покровский В. Л.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1880.
 Prost P., Lalanne B.— Phys. Rev., 1973, v. 8, p. 2090.
 87. Bischofberger T., Shen Y. R.— Prepr. Univer. of Calif. LBL-6096.— 1977.
 88. Ахманов С. А., Коротеев Н. И.— УФН, 1977, т. 123, с. 405.
 89. Priestley E. B., Pershan P. S.— Mol. Cryst.—Liquid Cryst., 1973, v. 23, p. 369.
 Heger J. P.— J. de Phys. Lett., 1975, t. 36, p. PL-209.
 Miyano K.— Phys. Lett. Ser. A, 1977, v. 63, p. 37.
 90. Fontana M. P., Bini S.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 1555. Dvorjetski D., Volterra V., Wiener-Avneer E.— Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 12, p. 681.
 Sakamoto A., Yoshino K., Kubo U., Inuishi Y.— Japan J. Appl. Phys., 1974, v. 13, p. 1691.
 91. Crooker P. P.— Mol. Cryst.—Liquid Cryst., 1977, v. 42, p. 283.
 92. Narasimha Rao D. V. G. L., Agrawal D. K.— Phys. Lett. Ser. A, 1971, v. 37, p. 383.
 93. Ильчишин И. П., Тихонов Е. А., Шпак М. Т.— Укр. физ. ж., 1977, т. 22, с. 1915.
 94. Winston Chan, Pershan P. S.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 1368.
 95. Miyano K., Shen Y. R.— Rev. Ser. A, 1977, v. 15, p. 2471.
 96. Amer N. M., Lin Y. S., Shen Y. R.— Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 115.
 97. Stinson T. W., Litster J. D.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 503.
 98. Flytzanis C., Shen Y. R.— Ibid., 1974, v. 33, p. 14.
 99. Narasimha Rao D. V. G. L., Yayaraman S.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 539.
 100. De Gennes P. G.— Phys. Lett. Ser. A, 1969, v. 30, p. 454.
 101. Ахманов С. А., Сухоруков А. П., Хохлов Р. В.— УФН, 1967, т. 93, с. 19.
 102. Flec Y. A., Carman R. L.— Appl. Lett., 1968, v. 21, p. 267;
 Shimizu F.— IBM J. Res. and Develop, 1973, v. 17, p. 286.
 103. Hanson E. G., Shen Y. R., Wong G. K. L.— Appl. Phys., 1977, v. 14, p. 65.
 104. Акопян С. А. и др. Доклад на VIII Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике.— Тбилиси, 1976.
 105. Ляхов Г. А., Макаров В. А.— Вестн. Моск. ун-та. Сер. «Физика, астрономия», 1979, т. 20, с. 3;
 Аракелян С. М. и др.— Изв. вузов. Сер. «Радиофизика», 1979, т. 22, с. 55.
 106. Gordon Y. P. et al.— J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 3.
 107. Dabby F. W. et al.— Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 362.
 108. Volterra V., Wiener-Avneer E.— Opt. Comm., 1974, v. 12, p. 194.
 109. Koren G.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 13, p. 1177.
 110. Дмитриев С. Г.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 2466.
 111. Kastler A.— C. R. Ac. Sci. Ser. B, 1970, v. 271, p. 999.
 112. Ляхов Г. А.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 768.
 113. Heiman D., Helwarth R. W., Levenson M. D., Martin G.— Phys. Lett., 1976, v. 36, p. 189.
 114. Арутюнян В. М., Мурадян А. Ж.— Цит в²³ сб.— Ч. 2, с. 41.
 115. Herman R. M., Serinko R. J., Wiggins T. A.— Post-Ded. Session of XX Intern. Quantum Electronics Conference, Atlanta, USA, 1978.
 116. Bischofberger T., Shen Y. R.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 156.
 117. Smith P. W., Turner E. H.— Ibid, 1977, v. 30, p. 280.
 Venkatesan T. N. C., McCall S. L.— Appl. Phys. Lett. 1977, v. 30, p. 282.
 Lуговой V. N.— Opt. Acta, 1977, v. 24, p. 243.
 118. Ляхов Г. А., Макаров В. А.— Вестн. Моск. ун-та. Сер. «Физика, астрономия», 1977, т. 18, с. 106.
 119. Емельянов В. И., Климонтович Ю. Л.— Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 180; цит. в¹⁵ сб., с. 5.
 120. Шабанов В. Ф., Ермаков В. П., Аверьянов Е. М., Островский Б. И.— Ibid.— С. 59.
 121. Poldy F., Dvolaitzky W., Tawpin C.— J. de Phys., 1976, t. 37, Colloq. C3, p. C3-77.
 122. Беляков В. А., Дмитриенко В. Е., Орлов В. П.— УФН, 1979, т. 127, с. 221.
 123. Janik J. A. et al.— Pramana Suppl., 1975, No. 1, p. 253.
 124. Evtuhov V., Siegman A. E.— Appl. Optics, 1965, v. 4, p. 142.

125. Kuroda S., Kimura M., Kubota K.— Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1976, v. 33, p. 235.
126. Зельдович Б. Я., Поповичев В. И., Рагульский В. В., Файзуллов Ф. С.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 160.
127. Hellwarth R. W.— JOSA, 1977, v. 67 (1), p. 1.
128. Лосева М. В. и др.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 80; 1978, т. 28, с. 404.
129. Береснев Л. А., Блинов Л. М., Элашвили З. М.— Ibid., с. 390.
130. Аракелян С. М., Ерицян О. С., Караян А. С., Чилингарян Ю. С.— Доклад на III совещании по холестерическим жидким кристаллам. Киев — Борзель, 1979.