

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В.КИРЕНСКОГО

Препринт ИФСО - 104Ф

А.Н.Вторин, В.П.Ермаков, Б.И.Островский

В.Ф.Шабанов

ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ

ГАРМОНИКИ В  $C^*$  - СМЕКТИКЕ ДОВАМВО

Красноярск, 1979

В работе изучены нелинейные оптические свойства сегнетоэлектрического жидкого кристалла ДОВАМВС. Впервые экспериментально обнаружена генерация второй оптической гармоники в  $C^+$  фазе исследуемого вещества, что является прямым доказательством полярности его структуры в этой фазе. Установлена прямая связь между интенсивностью второй гармоники и спонтанной поляризацией в широком интервале температур.

При использовании традиционных методов расчета нелинейной восприимчивости не удается объяснить экспериментальные результаты не только количественно, но и качественно. Предложен новый метод расчета  $d_{ij}$ , позволяющий учесть флуктуации ориентации молекул жидкого кристалла. На его основе получено удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными.

Ответственный за выпуск Вятрин А.Н.

С

Институт физики, Красноярск, 1979г.

К настоящему времени получен целый ряд жидких кристаллов (ЖК), обладающих сегнетоэлектрическими свойствами в смектической  $C^+$  фазе [1] (Таблица I). Среди них наиболее изученным является *d,n*-децилоксибензилиден-*n'*-амино-2-метилбутилцинонат (ДОВАМВС). Структурная формула этого вещества приведена в таблице. Геометрические параметры молекулы ДОВАМВС в различных мезофазах точно не известны; характерной особенностью её строения является наличие группы  $CH_3$ , взятой в структурной формуле в скобки, которая не лежит на длинной оси молекулы и делает её, таким образом, хиральной. Согласно [1], смектические Н и С фазы, образованные хиральными молекулами, должны быть сегнетоэлектрическими, что в настоящее время подтверждено некоторыми экспериментальными методами [1,3-6,8,9]. Для твердых сегнетоэлектриков между величинами спонтанной поляризации ( $P_s$ ) и интенсивности ( $I(2\omega)$ ) генерации второй гармоники (ГВГ) установлена простая связь [13], что делает метод ГВГ одним из наиболее плодотворных при изучении сегнетоэлектрических фаз и фазовых переходов.

Однако ГВГ в жидких сегнетоэлектриках до [14] не была обнаружена. Для количественных измерений ГВГ в ЖК нами была собрана установка, показанная на рис.1. В качестве накачки использовались импульсы когерентного излучения  $ND^{20}$ , YAG (2) с длиной волны  $\lambda = 1,06$  мкм и частотой повторения 26 Гц. Пиковая мощность импульсов 1-3 МВт. После прохождения через фильтр первой гармоники (3) и светоделительные пластинки (4,7) излучение направляется в кювету с ЖК (11) и на эталонный кристалл кварца (13). Рассеянное излучение от образца, пройдя конденсор (3.) и анализатор (35), попадает на входную щель,

ТАБЛИЦА

Вещества, имеющие смектическую С<sup>+</sup> фазу.

Условное обозначение	П, X	Фазовые переходы				И	P <sub>g</sub> /g (Дебай)	Литература			
		К	Н <sup>+</sup>	С <sup>+</sup>	А						
РОВАМС	п=5, X=H	+	56	+	79	+	81	+	123	+	[2]
НОВАМС	п=6, X=H	+	63	+	76	+	86	+	123	+	[2]
7-ОВАМС	п=7, X=H	+	71	(+)	75	+	94	+	120	+	[2]
ООВАМС	п=8, X=H	+	68	(+)	75	+	93	+	119	+	[2]
НОВАМС	п=9, X=H	+	65	(+)	75	+	96	+	118	+	[2]
НОВАМС	п=10, X=H	+	63	(+)	75	+	92	+	117	+	[1, 2, 3, 4]
НОВАМС	п=12, X=H	+			58	+	84	+	110	+	[2, 5]
НОВАМС	п=14, X=H	+			73	+	86	+	112	+	[2]
НОВАМС	п=6, X=CH <sub>3</sub>	+			30	(+)	38	+	97	+	[2]
7-ОВАМС	п=7, X=CH <sub>3</sub>	+			46	+	53	+	96	+	[2]
ООВАМС	п=8, X=CH <sub>3</sub>	+			49	+	59	+	99	+	[2]
НОВАМС	п=9, X=CH <sub>3</sub>	+			43	+	66	+	98	+	[2]
НОВАМС	п=10, X=CH <sub>3</sub>	+			45	+	68	+	98	+	[2, 6]
НОВАМС	п=11, X=CH <sub>3</sub>	+			54	+	71	+	98	+	[2]
НОВАМС	п=12, X=CH <sub>3</sub>	+			58	+	72	+	99	+	[2]
НОВАМС	п=14, X=CH <sub>3</sub>	+			56	+	69	+	97	+	[2]
НОВАМС	п=7, X=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+			65	(+)	87	+	94	+	[2]
НОВАМС	п=8, X=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+			71	(+)	88	+	99	+	[2]

Условное обозначение	П, X	Фазовые переходы				И	P <sub>g</sub> /g (Дебай)	Литература			
		К	Н <sup>+</sup>	С <sup>+</sup>	А						
НОВАМС	п=10, X=CN	+			70	(+)	92	+	104	+	[2, 4]
НОВАМС	п=14, X=CN	+			71	(+)	78	+	105	+	[2, 4]
НОВАМС	п=6, X=Cl	+			32	(+)	47	+	62	+	[2]
НОВАМС	п=8, X=Cl	+			38	(+)	41	+	64	+	[2, 4]
НОВАМС	п=10, X=Cl	+			45	(+)	51	+	71	+	[2]
НОВАМС	п=14, X=Cl	+			41	(+)	51	+	79	+	[2]



РОВАМС	п=5	+	65	+	80	(+)	83	+	135	+	[7]
НОВАМС	п=6	+	66	+	75	+	81	+	137	+	[1, 8, 7]
7-ОВАМС	п=7	+	69	(+)	79	(+)	80	+	135	+	[7]
НОВАМС	п=8	+	64	(+)	73	(+)	74	+	134	+	[7]



РОВАМС	+				44	+	54	+	67	+	0,002	[9]	
НОВАМС	+				70	(+)	81	(+)	83	+	114	+	[10]



монохроматора ДФС-12. Здесь излучение второй гармоники выделяется и затем фиксируется фотоумножителем I4ЭЛУ-4С (37). Излучение второй гармоники кристалла кварца выделяется фильтром (14) и регистрируется таким же фотоумножителем (18). Импульсные сигналы с ЭЛУ через усилители (22,39) поступают на блоки амплитудного преобразователя (25,38) входного устройства анализатора импульсов АИ-4096 (28). Работа БАП осуществляется в режиме совпадений с импульсом накачки. Для этого часть излучения от светоделительной пластинки (8) регистрируется фотодиодом ФД-6Г (19) и запускает генератор импульсов Г5-1Б (29). Стандартные импульсы генератора длительностью 0,6 мкс и амплитудой 5В являются управляющими импульсами БАП. Информация с амплитуде измеряемого импульса интегрируется и запоминается АИ-4096. Вывод информации может осуществляться как в аналоговой, так и в цифровой форме (ЦПУ (26), самписец (21), перфоратор (27), осциллоскоп). Мощность накачки контролируется в ходе эксперимента посредством ФЭУ (5), усилителя (9), БАП(15), интегратора (20) и самписца ЭПН-09 (23). Электрическое поле, ориентирующее образец, создается блоком высокого напряжения(10), который при толщине образца порядка 100 мкм создаёт поля до 150 кВ/см. Температура образца регулируется с помощью программного регулятора Р31М (17); измерение температуры со временем задаётся постоянным и не превышает 0,1 К/мин. Работа АИ-4096 производится в режиме "медленное Т" так, что при выводе информации на осциллоскоп получается зависимость  $I(t, T)$  от времени, а, следовательно, при заданном температурном ходе, и от температуры. Кроме того, программный регулятор температуры соединён с двухкоординатным самописцем ПДС-021, что также позволяет

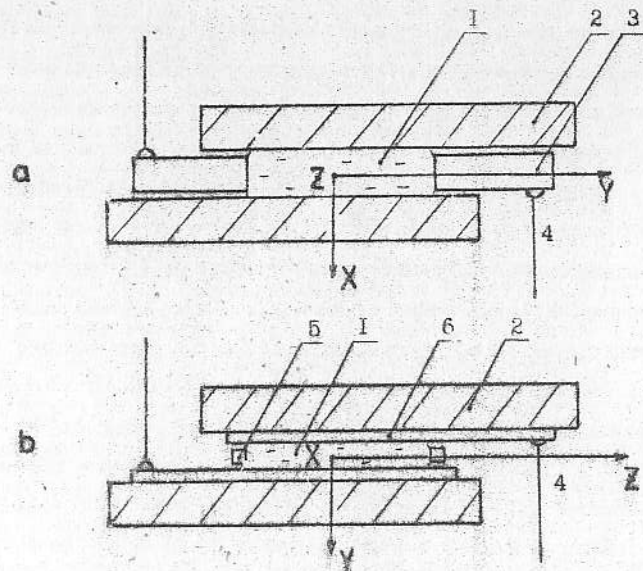


Рис. 2

Кюветы, предназначенные для изучения ГВГ в ЖК. 1-исследуемое вещество, 2-стеклянные пластины, 3-медные электроды (толщина 100мкм), 4-подводящие провода, 5-тефлоновая прокладка (толщина 100 мкм), 6-прозрачные электроды, образованные напылением  $\text{SnO}_2$  на поверхность стеклянных пластин 2.

записывать на нём температурные зависимости интенсивности ГВГ.

В жидкокристаллических образцах под действием лазерного излучения могут возникнуть области с иной ориентацией молекул, дисклинации и другие светоиндуцированные дефекты, образование которых зависит от мощности действующего излучения и имеет пороговый характер [15]. Границы этих областей достаточно велики и нецентросимметричны, поэтому на них возможна интенсивная ГВГ, независимо от типа ЖК. Возникновение вышеупомянутых дефектов сопровождается изменением прозрачности образца. Поэтому контроль его качества осуществляется с помощью слабого зондирующего излучения ( $\lambda = 0,63$  мкм, мощность порядка 1 мВт) (1). Пройдя через образец, это излучение выделяется призмой (16) и попадает на фотодиод ФД-6Г (30). Затем сигнал усиливается (31) и регистрируется самописцем ЭПН-09 (32). Качающееся зеркало (6) (период качаний порядка 1 мин.) позволяет перемещать зондирующий луч по поверхности кюветы с ЖК, проходя через точку попадания на неё излучения накачки. Если структура ЖК нарушена, то в этой точке фиксируется изменение прозрачности, и, следовательно, мощность излучения накачки необходимо уменьшить.

Чувствительность этой установки определена на уровне  $10^{-6}$  относительно интенсивности ГВГ в компоненте  $d_{111}$  кристалла кварца ( $d_{111} = 2 \cdot 10^{-9}$  ГГСЕ).

Для определения различных компонент тензора нелинейной диэлектрической восприимчивости второго порядка  $d_{ijk}$  были использованы образцы двух типов. В первом случае (рис. 2а) ориентирующее внешнее поле  $E$ , направленное вдоль оси  $Y$ , перпендикулярно оси геликоида  $Z$  и параллельно плоскости

пластин, между которыми находится вещество (случай а).

Во втором случае (рис. 2б)  $E$  параллельно  $Y$  и перпендикулярно плоскости этих пластин (случай б). Таким образом, луч, прошедший перпендикулярно плоскости пластин, будет распространяться в первом случае перпендикулярно полю (вдоль оси  $X$ ) и во втором – параллельно ему (вдоль оси  $Y$ ). Техника приготовления образцов описана в [3].

Согласно [1], в свободном сегнетоэлектрическом ЖК симметрия среднего положения молекул в каждом слое описывается точечной группой 2. Друг относительно друга слои повернуты на некоторый малый угол, так что направление осей второго порядка образует геликоид, ось которого перпендикулярна смектическим слоям (ось  $Z$  на рис. 2). Таким образом, хотя в каждом слое имеется спонтанный дипольный момент, однако макроскопическая спонтанная поляризация отсутствует. При приложении ориентирующего поля молекулы поворачиваются так, чтобы их дипольные моменты стали параллельны этому полю, что приводит к появлению макроскопической поляризации и, при некотором критическом значении поля  $E_c$ , к полной раскрутке геликоида. Согласно [3],  $E_c$  зависит от температуры и во всём интервале существования смектической фазы  $C^*$  не превышает 5 кВ/см. Если ориентирующее поле больше или равно  $E_c$ , то симметрия ориентации молекул, после усреднения по всему объёму образца, будет описываться точечной группой 2- в осью второго порядка, параллельной полю (ось  $Y$  рис. 2). Для этой точечной группы тензор нелинейной диэлектрической восприимчивости второго порядка имеет вид:

$$d_{ijk} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{120} & 0 & d_{110} \\ d_{211} & d_{222} & d_{231} & 0 & d_{212} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{320} & 0 & d_{311} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Для кюветы, показанной на рис. 2а, вектор поля накачки  $E'''$  может лежать только в плоскости  $YZ$ , т.е. возможны его компоненты  $E_Y'''$  и  $E_Z'''$ . Для случая  $b$  возможны ненулевые компоненты  $E_X'''$  и  $E_Z'''$ . Тогда, согласно (1), в данной геометрии эксперимента ГВГ возможна только в случае  $a$ , в компонентах  $d_{222}$ ,  $d_{233}$  или  $d_{323}$ , что определяется поляризациями полей накачки и второй гармонички. Действительно, при

$$E''' = (0, 0, E'''),$$

т.е. в компоненте  $d_{233}$ , наблюдалась достаточно интенсивная генерация. Температурная зависимость интенсивности при  $E = 5 \text{ кВ/см}$  приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, интенсивность заметно возрастает при переходе из смектической А в  $S^B$  фазу (температура перехода обозначена  $T_c$ ). При уменьшении поля раскрутки вдали от точки перехода наблюдается понижение интенсивности, что, видимо, связано с частичным восстановлением геликоида, т.к. величина  $E$  недостаточна для его полной раскрутки при этих температурах. Вид температурной зависимости  $I(2\omega)$  при  $E = 1 \text{ кВ/см}$  приведен на рис. 4.

Несмотря на то, что все соответствующие компоненты  $d_{4l}$ , согласно (1), должны быть равны нулю, в случае  $b$  также наблюдалась ГВГ, хотя и с несколько меньшей интенсивностью. Вид температурной зависимости её интенсивности приведен на рис. 5. При этом

$$E''' = (0, 0, E''').$$

Как видно из рисунка, она несколько отличается от зависимости, приведенной на рис. 3, особенно вблизи фазового перехода смектик  $S^B$ -смектик А.

Изменение  $I(2\omega)$  в зависимости от внешнего поля  $E$  при  $T = 87^\circ\text{C}$  показано на рис. 6. Отметим, что в этом случае с ростом поля первоначально наблюдается увеличение генерации, как и в случае  $a$ , а затем интенсивность уменьшается, чего не наблюдалось ранее. Кроме того, в отличие от случая  $a$ , не наблюдались характерных осцилляций  $I(2\omega)$  при повороте кюветы с образцом вокруг оси  $Z$  (см. например [19]).

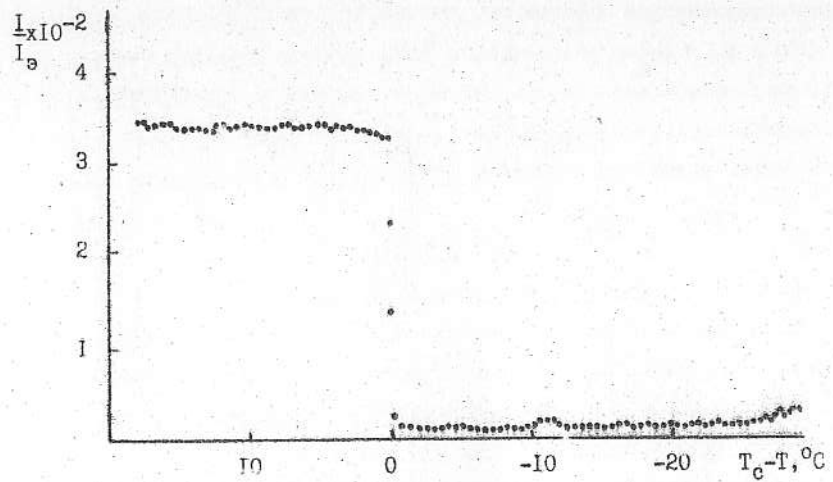


Рис.3.

Температурная зависимость интенсивности ГВГ для случая а.  
Ориентирующее внешнее поле  $E=5$  кВ/см.

*0,05 В/μ*

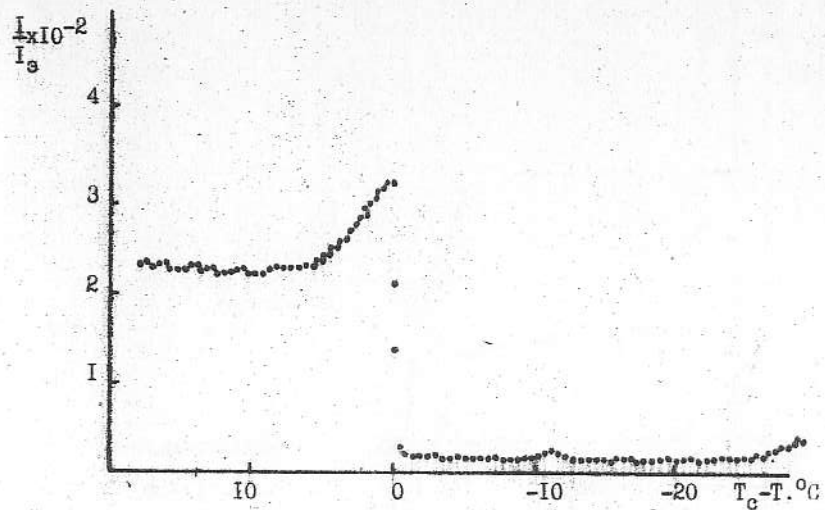


Рис.4.

Температурная зависимость интенсивности ГВГ для случая а.  
Ориентирующее внешнее поле  $E=1$  кВ/см.



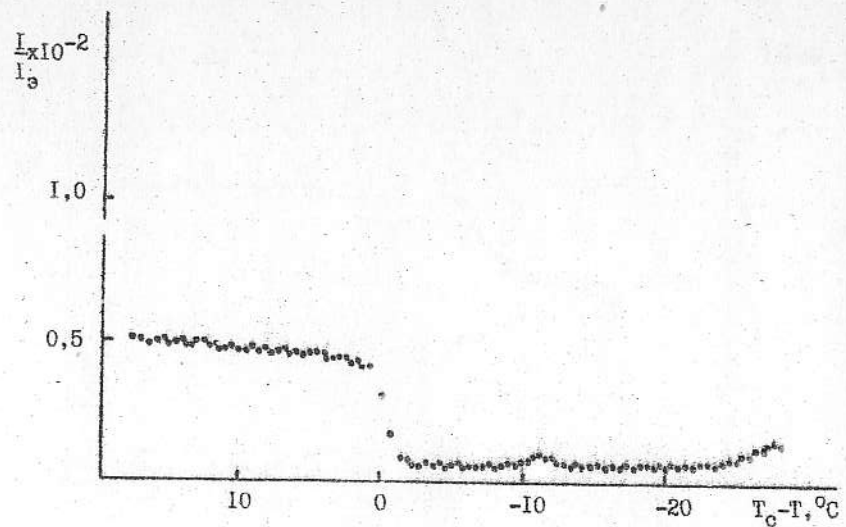


Рис.5.

Температурная зависимость интенсивности ГВГ для случая **б**.  
Ориентирующее внешнее поле  $E=5$  кВ/см.

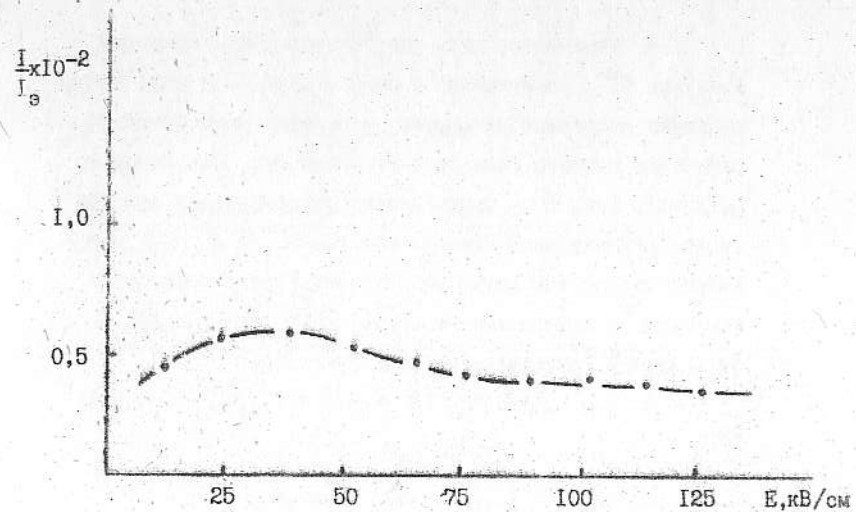


Рис.6.

Зависимость интенсивности ГВГ в случае **б** от величины ориентирующего внешнего поля  $E$ .  $T=87^\circ\text{C}$ .

Для объяснения этих результатов рассмотрим слой смектика  $C^*$ , помещенного в поле  $F \gg k_c$ . В этом случае геликонд полностью раскручен, и система осей эллипсоида рефракции каждого слоя ориентирована так, как показано на рис. 7. Угол  $\theta$ , определяющий её ориентацию относительно лабораторной системы координат  $(X, Y, Z)$ , совпадает со средним углом между длинной осью молекулы и нормалью к смектическим слоям. Связь  $(X, Y, Z)$  и  $(x, y, z)$  определяется соотношением:

$$(X, Y, Z) = A_1 (x, y, z), \quad (2)$$

где

$$A_1 = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Молекулы вещества статистически распределены около их среднего положения. Ориентация молекулярной системы координат  $(a, b, c)$  относительно  $(x, y, z)$  определяется углами Эйлера  $\alpha, \beta, \gamma$  (рис. 8), причём эти углы являются случайными функциями координат данной молекулы:

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha(F), \\ \beta &= \beta(F), \\ \gamma &= \gamma(F). \end{aligned} \quad (4)$$

Системы координат  $(x, y, z)$  и  $(a, b, c)$  связаны соотношением, аналогичным (2). Так как углы отклонения молекулы от её среднего положения достаточно малы и, согласно [16, 17], не превышают 0,1 рад, то для упрощения дальнейших расчётов ограничимся линейным по  $\alpha, \beta$  и  $\gamma$  приближением. Тогда матрица перехода от  $(a, b, c)$  к  $(x, y, z)$  имеет вид:

$$A_2 = \begin{pmatrix} 1 & \alpha & \beta \\ -\sin \gamma & 1 & \gamma \\ \cos \gamma & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

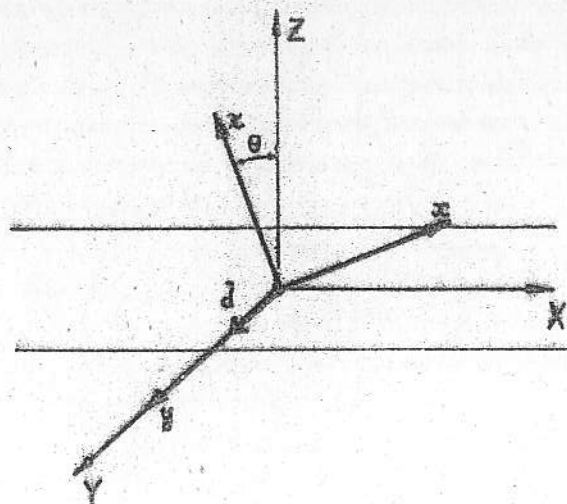


Рис. 7.

Система осей координат  $x, y, z$  — оси эллипсоида рефракции.  $\vec{d}$  — средний дипольный момент смектического слоя.

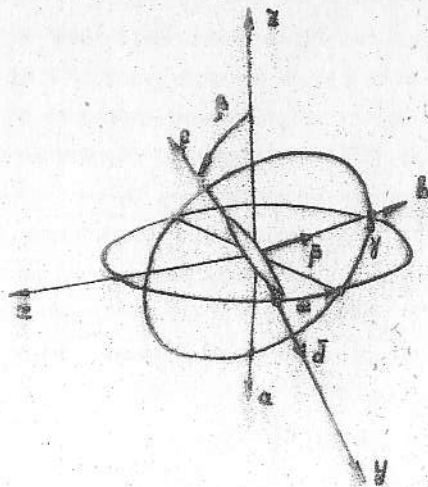


Рис.8.

Ориентация молекулярной системы координат  $\{a, b, c\}$  относительно осей эллипсоида рефракции  $\{x, y, z\}$ .  
 $\alpha, \beta, \gamma$  - углы Эйлера.  $\beta$  - составляющая дипольного момента молекулы, перпендикулярная ее длинной оси  $c$ .

Большинство физических свойств смектических ЖЖ описываются моделью [18], где симметрия молекулы принимается  $2/m$ . Если учесть наличие у молекулы составляющей дипольного момента, перпендикулярной длинной оси, то её симметрия понижается до 2. Тогда для  $d_{ijl}$  в системе координат  $\{a, b, c\}$  имеем

$$d_{ijl} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{111} & 0 & d_{111} \\ d_{211} & d_{212} & d_{213} & 0 & d_{213} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{311} & 0 & d_{311} \end{pmatrix} \quad (6)$$

В системе  $\{x, y, z\}$ , используя (5), для тензора нелинейной восприимчивости получим

$$D_{ijl} = d_{ijl} + \delta_{ijl} \quad (7)$$

где



Как было показано в [20], наличие пространственно модулированного вклада в  $D_{ij}$  приводит к тому, что условие синхронизма для ГВГ в модулированной компоненте приобретает вид:

$$\Delta \vec{R}(i, j, \ell, \omega, 2\omega) = \pm \vec{q}, \quad (12)$$

где

$$\Delta \vec{R}(i, j, \ell, \omega, 2\omega) = \vec{R}(j, \omega) + \vec{R}(\ell, \omega) - \vec{R}(i, 2\omega),$$

$\vec{R}(i, \omega)$  — волновой вектор поля с поляризацией по оси  $i$  и частотой  $\omega$ . Так как согласно оценкам, сделанным в [21], величины  $\Delta \vec{R}$  в МК удовлетворяют условию (II), то в спектре флуктуаций всегда найдется  $\vec{q}$ , удовлетворяющий (12). Это приводит к тому, что вклад  $\delta_{ij\ell}(\vec{q} = \pm \Delta \vec{R})$  в интенсивность будет наибольшим [19] и остальными можно пренебречь. Так как трудно ожидать, что спектр флуктуаций будет иметь резкие максимумы при каких-либо  $\vec{q}$ , то зависимость  $I(\omega)$  от  $\Delta \vec{R}$  в основном определяется членами, обусловленными немодулированным вкладом в  $D_{ij\ell}$ , а там, где соответствующие компоненты  $d_{ij\ell} = 0$ , зависимость будет весьма слабой, что и наблюдалось экспериментально.

Для того, чтобы оценить вклад в ГВГ, обусловленный флуктуациями ориентации молекул, найдем выражение для напряженности поля второй гармоники  $\vec{E}^{(2)}$  в  $C^{\infty}$ -среднике. Согласно [19]:

$$\vec{E}_i^{(2)} = \frac{32\pi i \omega^2}{3n(i, 2\omega)c^2} E_j^{(1)} E_\ell^{(1)} \int d^3r D_{ij\ell} \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}), \quad (13)$$

где  $S$  — площадь сечения луча накачки,  $V$  — объем МК, в котором происходит нелинейное взаимодействие. Предполагается, что поле накачки постоянно во всем объеме  $V$ :

Подставляя (7) и (10) в (13), имеем:

$$\vec{E}_i^{(2)} = \vec{E}_{i0}^{(2)} - \frac{32\pi i \omega^2}{3n(i, 2\omega)c^2} E_j^{(1)} E_\ell^{(1)} \int d^3r \delta_{ij\ell}(\vec{q}) \int d^3r' \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}'), \quad (14)$$

где  $\vec{E}_{i0}^{(2)}$  — пол. второй гармоники при отсутствии флуктуаций ориентации. При  $V \rightarrow \infty$  объемный интеграл, стоящий в (14), обращается в трёхмерную  $\delta$ -функцию:

$$\int d^3r \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}) = \delta(\Delta \vec{R} - \vec{q}). \quad (15)$$

Учитывая (II), можно считать, что это равенство выполняется и в нашем случае. Сделанное приближение эквивалентно тому, что мы опускаем все  $\vec{q}$ , для которых не выполняется модифицированное условие синхронизма (12). Подставляя (15) в (14), находим:

$$\vec{E}_i^{(2)} = - \frac{32\pi i \omega^2 L}{n(i, 2\omega)c^2} E_j^{(1)} E_\ell^{(1)} \left\{ d_{ij\ell} \frac{1 + \exp(i\vec{q}\cdot\vec{L})}{\Delta n L} + i \frac{\delta_{ij\ell}(\Delta \vec{R})}{V} \right\}. \quad (16)$$

Для конкретных экспериментальных ситуаций, из (16), используя (3,5,6), в случае  $b$  получаем:

$$\begin{aligned} E_x^{(2)} = & - \frac{32\pi i \omega^2}{3c^2} E^{(1)2} \left\{ \frac{1}{n(1, 2\omega)} [2\delta_{112}(\Delta \vec{R}_{112}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \right. \\ & \left. + \delta_{111}(\Delta \vec{R}_{111}) \sin^2 \theta \cos \theta + \delta_{122}(\Delta \vec{R}_{122}) \cos^2 \theta \right] + \\ & \left. + \frac{1}{n(2, 2\omega)} [2\delta_{123}(\Delta \vec{R}_{123}) \sin^2 \theta \cos \theta + \delta_{122}(\Delta \vec{R}_{122}) \sin^2 \theta] \right\}, \quad (17a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_z^{(2)} = & - \frac{32\pi i \omega^2}{3c^2} E^{(1)2} \left\{ \frac{1}{n(1, 2\omega)} [2\delta_{112}(\Delta \vec{R}_{112}) \sin^2 \theta \cos \theta - \right. \\ & \left. - \delta_{111}(\Delta \vec{R}_{111}) \sin^2 \theta - \delta_{122}(\Delta \vec{R}_{122}) \sin \theta \cos^2 \theta \right] + \\ & \left. + \frac{1}{n(2, 2\omega)} [-2\delta_{123}(\Delta \vec{R}_{123}) \sin \theta \cos^2 \theta + \delta_{122}(\Delta \vec{R}_{122}) \sin^2 \theta \cos \theta] \right\}, \quad (17b) \end{aligned}$$

где введено:

$$\Delta \bar{N}_{ij} = \Delta \bar{N}(L, j, l, \omega, 2\omega).$$

Аналогично для случая  $\omega$ :

$$E_I^{(2)} = -\frac{3\epsilon \bar{n} i \omega^2}{8\kappa(3, 2\omega) c^2} \left[ -\bar{A}_{113}(\Delta \bar{N}_{113}) \sin^2 \theta \cos \theta - \bar{A}_{131}(\Delta \bar{N}_{131}) \sin \theta \cos^2 \theta + \bar{A}_{111}(\Delta \bar{N}_{111}) \sin^3 \theta \right], \quad (18a)$$

$$E_V^{(2)} = -\frac{3\epsilon \bar{n} \omega^2}{8\kappa(3, 2\omega) c^2} \left[ \frac{-1 + \exp i \alpha \bar{N}_{113} L}{4\kappa_{103} L} (\alpha_{123} \sin^2 \theta + \alpha_{132} \cos^2 \theta - 2\alpha_{133} \sin \theta \cos \theta) + \frac{1}{V} [\bar{E}_{044}(\Delta \bar{N}_{113}) \sin^2 \theta + \bar{A}_{233}(\Delta \bar{N}_{113}) \cos^2 \theta - 2\bar{A}_{133}(\Delta \bar{N}_{113}) \sin \theta \cos \theta] \right], \quad (18b)$$

Как и следовало ожидать, только в одной из компонент имеется вклад в поле второй гармоники, обусловленный величинами  $d_{ijl}$ . В остальных компонентах ГВГ возникает флуктуациями ориентации молекул МК. Для оценки порядков величины относительных интенсивностей в "разрешённой" и "запрещённых" компонентах сделаем следующие допущения:

- 1)  $d_{ijl} = d$ ;
- 2)  $\bar{N}(i, \omega) \approx \bar{N}(\omega)$ ,  $\omega$  , следовательно,  $\Delta \bar{N}_{ijl} \approx \Delta \bar{N}$ ;
- 3)  $-1 + \exp i \alpha \bar{N} L \approx i$ ;
- 4)  $\bar{D}_{ijl}(\Delta \bar{N}) \approx \alpha d \alpha'$  , где  $\alpha'$  - дисперсия величин  $\alpha, \beta, \gamma$  , которую будем считать одинаковой для всех углов Эйлера;
- 5)  $\sin \theta \approx \cos \theta \approx 0,5$ .

Учтём, что толщина образцов  $L = 10^{-4}$  м;  $\Delta \bar{N}$  , согласно оценкам, проведенным в [21] , имеет порядок  $10^5 \text{ м}^{-1}$ ;  $\alpha'$  , согласно [16, 17] , порядка 0,1;  $I(2\omega) \sim \sum |E_i^{(2)}|^2$ . Тогда

$$\frac{I(2\omega)}{I(2\omega)_{\text{ра}}} \approx \frac{2\alpha'^2}{\alpha'^2 + \left(\frac{1}{\Delta \kappa L} + \alpha'\right)^2} \approx \frac{2}{5}.$$

Экспериментально полученное соотношение равно  $\frac{4}{5}$  , что по порядку величины согласуется со сделанной оценкой. Так как наши допущения достаточно грубы, то имеющееся согласие следует считать очень хорошим. Таким образом, можно заключить, что формула (16) достаточно хорошо описывает процесс ГВГ в хиральном смектике. В отличие от ГВГ в упорядоченных твёрдых кристаллах, (19) содержит второе слагаемое, связанное с пространственными флуктуациями ориентации молекул. В связи с этим эффективный тензор нелинейной диэлектрической восприимчивости второго порядка  $D_{ijl}$  отличается по виду от упорядоченных кристаллов той же макроскопической симметрии (см. (6), (7)). В смектическом МК в ГВГ основной вклад даёт те величины  $\bar{D}_{ijl}(\bar{q})$  и, следовательно,  $\alpha(\bar{q}), \beta(\bar{q}), \gamma(\bar{q})$ , для которых  $\bar{q} = \Delta \bar{N}$ . Вкладом остальных  $\bar{q}$  можно пренебречь. Между первым и вторым слагаемыми (19) существует принципиальное различие: если для первого зависимость от  $\Delta \bar{N}$  имеет резкий максимум при  $\Delta \bar{N} = 0$  (случай синхронизма), то для второго она определяется спектром  $\bar{D}_{ijl}(\bar{q})$  или, согласно (6), спектром  $\alpha(\bar{q}), \beta(\bar{q}), \gamma(\bar{q})$ . Если этот спектр достаточно гладкий, то, как уже указывалось ранее, зависимость  $I(2\omega)$  от  $\Delta \bar{N}$  будет слабой, что наблюдалось нами экспериментально.

Температурная зависимость интенсивности ГВГ определяется в основном величинами  $\theta$ ,  $d_{ijl}(T)$  и  $\delta_{ijl}(T)$ . Последняя, согласно (8), зависит не только от  $d_{ijl}$ , но и от  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Величины флуктуаций ориентации заметно зависят от температуры, особенно вблизи фазовых переходов [16,17], чем и объясняется некоторое различие температурных зависимостей  $I(2\omega)$  для различных ориентации образца вблизи перехода смектик  $C^*$  - смектик А (рис.3,5). Понижение интенсивности ГВГ с ростом ориентирующего поля (рис.6) может быть вызвано как подавлением флуктуаций ориентации, так и возникновением электрогидродинамических неустойчивостей, нарушающих структуру ИД [22].

Таким образом, проведенное исследование ГВГ в смектической  $C^*$  фазе ДОВАМС показало, что, как и следовало ожидать, структура  $C^*$ -смектика является нецентросимметричной. Интенсивность ГВГ зависит от нелинейных свойств молекулы и величины флуктуаций её ориентации. Последнее является основной отличительной чертой ГВГ в ЖК от твердого кристалла. Если в упорядоченных твердых структурах интенсивность генерации полностью определяется видом локального тензора нелинейной диэлектрической восприимчивости второго порядка, то здесь флуктуации ориентации, которые в общем случае асимметричны, могут привести к возникновению ГВГ в "запрещенных" компонентах со сравнимой по величине интенсивностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Meyer. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **40**, 88, 1977.
2. P. Keller, L. Liebert, L. Strzelecki. *J. Phys. (Fr.)*, **37**, 3C-27, 1976.
3. Б. И. Островский, А. З. Рабинович, А. С. Сонин, В. А. Струков. *ЖЭТФ*, **74**, 1748, 1978.
4. Ph. Martinot-Lagarde. *J. Phys. (Fr.)*, **37**, C3-129, 1976.
5. H. Yoshino, T. Uemoto, K. G. Balakrishnan, S. Yanagida, Y. Inuishi. *Technol. Repts. Osaka Univ.*, **27**, 427, 1977.
6. Л. В. Роголдыко, Н. В. Последович, Н. Н. Шершовец. *Изв. АН БССР, Сер. физ.-мат.*, **3**, 78, 1978.
7. P. Keller, S. Juge, L. Liebert, L. Strzelecki. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **282**, 639, 1976.
8. Ph. Martinot-Lagarde. *J. Phys. (Fr.) Lett.*, **38**, 217, 1977.
9. М. В. Лосева, Б. И. Островский, А. З. Рабинович, А. С. Сонин, В. А. Струков, Л. И. Чернова. *Письма в ЖЭТФ*, **28**, 404, 1978.
10. J. W. Goodby, G. W. Gray, D. G. McDannell. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Lett.*, **34**, 103, 1977.
11. W. Z. Urbach, J. C. Billard. *C. R. Hebd. Seon. Acad. Sci.*, **274**, 1287, 1972.
12. P. Keller. *Ann. Phys. (Fr.)*, **3**, 120, 1978.
13. J. Jerphagnon. *Phys. Rev.*, **92**, 1091, 1970.
14. В. Ф. Шабанов, В. П. Ермаков, Е. М. Аверьянов, Б. И. Островский. Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания "Взаимодействие лазерного излучения с жидкими кристаллами" 1978, Ереван, ЕрГУ, 1978, стр. 59.

15. А. А. Ковалев, Г. Л. Некрасов, Ю. В. Развин, С. В. Серак,  
ДАН БССР, сер. физ.-мат., 22, 234, 1978.  
А. А. Ковалев, Г. Л. Некрасов, В. А. Пилипович, Ю. В. Развин,  
С. В. Серак, Письма в ЖЭФ, 5, 159, 1979.
16. *S. Jen, H. A. Clark, P. S. Pershan. J. Chem. Phys.,*  
*60, 4625, 1974.*
17. Е. М. Аверьянов, А. Вайткявичус, А. Я. Корец, Р. Сирутнайтис,  
А. В. Сорокин, В. Ф. Шабанов. "Изучение ориентационно-статисти-  
ческих свойств жидких кристаллов ряда толанов оптическими  
методами". Препринт ИФСО-88Ф, Красноярск, 1978.
18. *R. J. Meyer, W. L. McMillan. Phys. Rev., 29, 829,*  
*1974.*
19. Ф. Чернике, Дж. Мидвинтер. "Прикладная нелинейная оптика".  
"Мир", М., 1976.
20. В. Ф. Шабанов, А. Н. Втюрин, С. Я. Ветров. "Применение теории  
симметрии к изучению оптических свойств несоизмерных  
структур сегнетоэлектрических кристаллов". Препринт  
ИФСО-103Ф, Красноярск, 1979.
21. С. М. Аракелян, Г. Л. Григорян, С. Ц. Нерсисян, М. А. Нисанян,  
Ю. С. Чилингарян. Письма в ЖЭФ, 29, 202, 1978.
22. Л. М. Блинов. "Электро- и магнитооптика жидких кристаллов".  
"Наука", М., 1978.

660036, г. Красноярск, Академгородок  
Институт физики им. Л. В. Киренского СО АН СССР  
Заказ № 314 Объем п. л. 1,3 Тираж 200  
Подписано к печати 16.IV.79 АЛО4792