

## СИСТЕМА ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ — КРАСИТЕЛЬ В ОБЛАСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Р. С. АКОПЯН, Р. Б. АЛАВЕРДЯН, Дж. Х. ГРИГОРЯН,  
Ю. С. ЧИЛИНГАРЯН

Исследованы люминесцентные и генерационные характеристики смеси красителя и жидкого кристалла на примере родамина 6Ж в холестерил пеларгонате. Для таких характеристик, как максимум интенсивности люминесценции, пороговая мощность накачки, длина волны и ширина линии генерации лазера на такой смеси получено критическое поведение вблизи точки термодинамического фазового перехода жидкого кристалла.

Использование ориентированных ячеек как упорядочивающих матриц для исследования анизотропных оптических свойств растворенных веществ хорошо известно. Групповая ориентация раствора в ориентированном жидкокристаллическом растворителе была названа эффектом гость-хозяин [1, 2], а такой раствор — системой гость-хозяин. В настоящее время имеется большое количество работ, в которых многосторонне исследуются системы гость-хозяин.

Еще в самых ранних работах была предсказана возможность использования таких систем в индикаторных устройствах [1, 3]. Эта идея далее была развита Уайтом и Тейлором [4].

Если молекулы растворенного красителя изоморфны молекулам жидкого кристалла (ЖК), то степень их упорядоченности приближается к упорядоченности ЖК [5]. Более того, если молекулы красителя более палочкообразные, чем молекулы ЖК, то это в некоторой степени приводит к усреднению термических флуктуаций ориентации молекул хозяина, и поэтому краситель может обладать более высоким параметром порядка, чем ЖК.

Вследствие ориентации молекул красителя жидкокристаллический раствор обладает дихроизмом оптического поглощения в видимой области спектра. Исследование дихроизма позволяет определить степень упорядоченности красителя. Если к тому же направление дипольного момента линейных молекул совпадает с направлением их длинной оси, то параметр упорядочения определяется из простого соотношения

$$S_1 = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}$$

Из описанного ясно, что и флуоресценция системы гость-хозяин будет обладать дихроизмом. В работах [6—8] с помощью измерения такого дихроизма определены степени ориентационного порядка  $S_1$  и  $S_2$  нематических жидких кристаллов.

Система гость-хозяин сравнительно мало исследована как лазерная среда. Экспериментально такие исследования начаты тремя группами [9—11]. В работе [10] исследовались поляризационные характеристики лазерной среды в глубоко нематической фазе ЖК, тогда как в работах [9, 11] исследовался лазер на смеси красителя и ЖК вблизи точек термодинамических фазовых переходов жидкого кристалла и наблюдалось критическое поведение пороговой мощности накачки и длины волны генерации в этих областях. Имеются также предварительные модели их теоретического описания [12—14]. В частности, теория, развитая на основе рассмотрения диполь-дипольного взаимодействия молекул ЖК и красителя, качественно объясняет наблюдаемое критическое поведение порога генерации в области фазового перехода. Детальный анализ указывает на необходимость проведения дальнейших, как экспериментальных, так и теоретических, исследований. Одно из естественных направлений здесь — изучение изменения спектров люминесценции и ширины линии генерации красителя в ЖК при подходе к критическим точкам ЖК. Настоящая работа и посвящена таким исследованиям.

Эксперимент по изучению генерации лазера на красителе в ЖК проводился по поперечной схеме накачки. Излучение второй гармоники лазера на стекле с неодимом ( $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ , ширина пучка — 7 мм, длительность импульса — 20 нс) с помощью цилиндрической линзы (фокусное расстояние — 5 см) фокусировалось в кювету с раствором родамина 6Ж (с концентрацией  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/литр) в холестерил пеларгонате с добавлением подходящей кислоты. Генерируемое излучение выходило через 99% зеркала перпендикулярно к пучку накачки. Длина волны и ширина линии генерации измерялись с помощью спектрографа ИСП-51 с камерой УФ-90. Холестерил пеларгонат имеет область холестерической фазы от  $T_{IM} = 90^\circ \text{ C}$  до  $T_{MS} = 79^\circ \text{ C}$ . Твердая фаза ниже смектической ( $78\text{—}79^\circ \text{ C}$ ). При концентрации родамина 6Ж  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/литр  $T_{IM}$  и  $T_{MS}$  падают соответственно до 73 и  $55^\circ \text{ C}$ . Примесь не только снижает температуру фазового перехода, но и увеличивает шаг спирали. Оптическая ячейка с лазерно-активным раствором имела толщину 7 мм. Температура ячейки контролировалась в области от 0 до  $100^\circ \text{ C}$  с точностью  $\pm 0,2^\circ$ . Холестерил пеларгонат прозрачен в мезофазе, поэтому исследования проводились как в изотропной, так и в холестерической фазах.

Зависимость пороговой мощности накачки  $P_{\text{пор}}$  от температуры показана на рис. 1. Две критические точки на них, соответствующие спадам  $P_{\text{пор}}$ , — это точки перехода (справа налево) из изотропной фазы в холестерическую и из холестерической в смектическую. Наблюдается семикратное снижение порога в критических точках по сравнению с областями наибольшей устойчивости фаз. Измерения проводились в нескольких растворах, и во всех четко проявлялась тенденция  $P_{\text{пор}} \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow T_k$ .

В процессе проведения эксперимента под действием лазерного излучения и из-за многократного нагревания и охлаждения раствор стареет. Поэтому либо в экспериментальных результатах нужно учитывать старение, либо в систему нужно вводить стабилизирующее вещество.

При измерении длины волны генерации наблюдаются такие же критические спады, какие для пороговой мощности накачки (рис. 2). Спад в изотропной фазе составляет приблизительно 150 Å. Такое поведение длины волны генерации дает возможность перестраивать лазер изменением температуры.

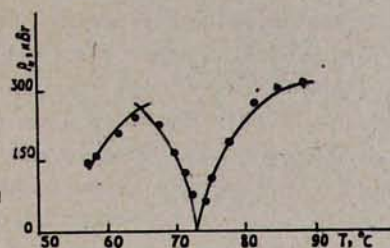


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость пороговой мощности накачки от температуры.

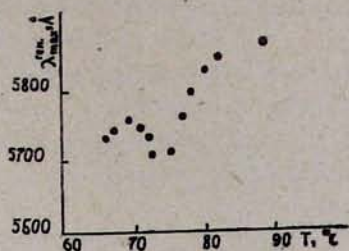


Рис. 2.

Рис. 2. Температурная зависимость длины волны генерации.

Значительные снижения порога, длины волны, а также ширины линий генерации (рис. 3) представляют несомненный физический и практический интерес. Физический интерес заключается в том, что мы имеем дело со взаимодействием фазовых переходов различной природы: термодинамическим фазовым переходом между фазами ЖК и излучательным фазовым переходом. В связи с этим привлекательным представляется экспериментальное исследование ориентированной системы краситель — ЖК и

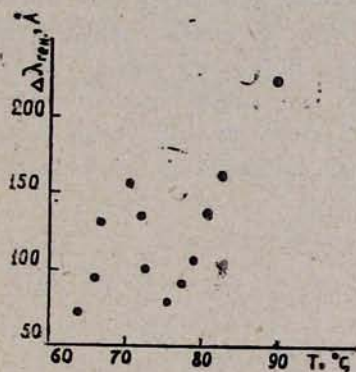


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость ширины линии генерации от температуры.

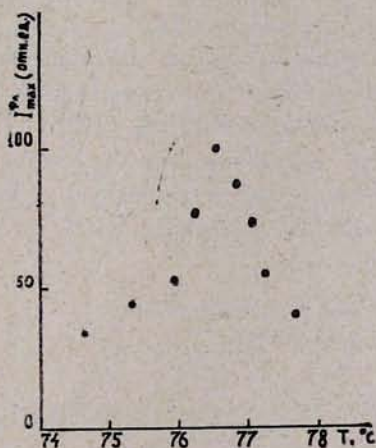


Рис. 4.

Рис. 4. Поведение спектра люминесценции смеси жидкий кристалл-краситель вблизи точки фазового перехода.

описание ее с помощью двух параметров порядка (параметра ориентированного упорядочения ЖК и средней величины электромагнитного поля),

причем «температуры» здесь также различной природы — обычная температура и параметр, описывающий лазерные потери.

В этой аналогии между термодинамическим и лазерным фазовыми переходами критической температуре  $T_k$  соответствует пороговая мощность накачки  $P_{\text{пор}}$ .

Существенное продвижение в понимании вышеописанных механизмов дает изучение спектров поглощения и люминесценции при изменении температуры, так как с их помощью можно определять сечения поглощения и люминесценции, время жизни в возбужденном синглетном состоянии, коэффициенты усиления и, следовательно, пороговую интенсивность накачки, обратно пропорциональную сечению излучения. Из спектров поглощения видно, что сечения поглощения накачки и генерации слабо зависят от температуры.

Из спектров люминесценции родамина 6Ж (концентрация  $5 \times 10^{-4}$  моль/литр в холестерил пеларгонате с 10% пелагоновой кислотой) видно, что ширина линии люминесценции слабо зависит от температуры, а максимум линий резко увеличивается вблизи точки фазового перехода  $T_{IM}$  (рис. 4). Это может служить косвенным экспериментальным выявлением причины снижения порога вблизи точки фазового перехода.

На рис. 1 также показана аппроксимация (сплошные линии) экспериментальных данных по зависимости пороговой мощности от температуры. Она соответствует зависимости  $P_{\text{пор}} = a |\Delta T / T_k|^{1/2}$ . Выбор параметра  $a$ , удовлетворяющий экспериментальной кривой как в изотропной, так и в холестерической фазах, дает значение  $a \cdot T_k^{-1/2} \approx 87$  кВт/град<sup>1/2</sup>. Теоретическая модель, рассмотренная в работе [12], дает такую же зависимость для пороговой мощности накачки от температуры вдали от точек фазовых переходов ЖК.

В рамках модели шестиуровневой системы красителя, учитывающей триплет-триплетное поглощение и флуктуации параметра порядка, получается зависимость  $P_{\text{пор}} \sim |\Delta T|$ . Но вблизи точки фазового перехода ЖК, где верна эта модель, аппроксимация экспериментальных точек может давать любую степенную функцию. Поэтому вблизи точки фазового перехода ЖК сравнение экспериментальных данных с теорией затруднительно.

Ереванский государственный  
университет

Поступила 23.IX.1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hellmeter, L. Zanoni. Appl. Phys. Lett., 13, 91 (1968).
2. G. Heilmeter, J. Castelano, L. Zanoni. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 8, 293 (1969).
3. J. J. Wysocki, J. Adams, W. Haas. Phys. Rev. Lett., 20, 1024 (1968).
4. D. L. White, G. N. Taylor. J. Appl. Phys., 45, 4718 (1974).
5. В. Г. Румянцев, А. М. Блинов, В. А. Кизель. Кристаллография, 18, 1101 (1973).
6. V. Dolganov. Fis. Tverd. Tela, 18, 1786 (1976).
7. E. Cehelnik, K. Mielenz, R. Cundall. J. of Resea of the National Bureau of Standards, 80A, 15 (1976).

8. V. Dolganov, B. Bolotin. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 47, 179 (1978).
9. S. Kuroda, K. Kubota. Appl. Phys. Lett., 29, 737 (1976).
10. И. П. Ильчишин и др. Письма ЖЭТФ, 24, 336 (1976).
11. С. А. Акопян, Г. А. Варданян, Ю. С. Чилингарян. Тезисы Всесоюзного НТС «Взаимодействие лазерного излучения с жидкими кристаллами», г. Дилижан, 1978, стр. 30.
12. В. И. Емельянов, Ю. А. Климонтович. Там же, стр. 5.
13. С. А. Акопян и др. Письма ЖТФ, 5, 531 (1979).
14. Р. С. Акопян и др. Препринт ЕГУ КО-79-01Б, 1979.

**ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂ-ՆԵՐԿԱՆՅՈՒՔ ՍԻՍՏԵՄԸ ՔԵՐՄՈ-  
ԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՖԱԶԱՅԻՆ ԱՆՑՄԱՆ ՏԻՐՈՒՅՔՈՒՄ**

Ռ. Ս. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ռ. Բ. ԱԼԱՎԵՐԴՅԱՆ, Զ. Խ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
ՅՈՒ. Ս. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ

*Աշխատանքում հետազոտվել են հեղուկ-բյուրեղական մատրիցայում ներկանյութի վրա հիմնված լազերի (խուլնատերիկը որպես հեղուկ բյուրեղ) գեներացիոն բնութագրերը: Այս ախտի լազերի համար հեղուկ բյուրեղի ֆազային անցման կետերին մոտենալիս մզման շեմային հզորության, գեներացիայի ալիքի երկարության ու դծի լայնության և ֆլուորեսցենցիայի դծի մաքսիմումի համար դիտվել է կրիտիկական վարք:*

**LIQUID CRYSTAL-DYE SYSTEM IN THE REGION  
OF THERMODYNAMIC PHASE TRANSITION**

R. S. HAKOPYAN, R. B. ALAVERDYAN, G. Kh. GRIGORYAN,  
Yu. S. CHILINGARYAN

The fluorescence and generation characteristics of a dye laser in liquid crystalline matrix are investigated. For such a laser the critical reduction in the threshold pump power, the bandwidth and wavelength of generation and maximum of fluorescence band have been observed, when the points of phase transitions of the liquid crystal are approached.