

УДК 532.783

З. Ю. ГОТРА, З. М. МИКИТЮК, А. В. ФЕЧАН, О. Й. ЯСИНОВСЬКА, А. В. ВАРАНИЦЯ

ЛАЗЕРИ З РОЗПОДІЛЕНИМ ЗВОРОТНИМ ЗВ'ЯЗКОМ НА ОСНОВІ ХОЛЕСТЕРИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ ЯК ПЕРВИННІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ СЕНСОРІВ ПАРИ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Національний університет "Львівська політехніка",
79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12,
E-mail: zmykytyuk@polynet.lviv.ua

Анотація. В роботі досліджено вплив парів органічних речовин, таких як ацетон, етанол та аміак на крок холестеричної спіралі. Показано, що вплив парів таких речовин призводить до зміни кроку надмолекулярної спіральної структури, що дозволяє створити первинний перетворювач на основі РЗЗ-лазера для реєстрації таких речовин.

Аннотация. В работе исследовано влияние паров органических веществ, таких как ацетон, этанол и аммиак на шаг холестерической спирали. Показано, что влияние паров таких веществ ведет к изменению шага надмолекулярной спиральной структуры, что позволяет создать первичный преобразователь на основе РОС-лазера для регистрации таких веществ.

Abstract. In this work the influence of organic substances vapor, such as an acetone, ethanol and ammonia on the pitch of cholesteric spiral are investigated. It is shown, that influence vapor such substances leads to change of permolecular spiral structure pitch, that allows to create a initial transducer on the basis of DFB-lasers for registration of such substances.

Ключові слова: холестеричний рідкий кристал, крок спіралі, фотонна заборонена зона.

ВСТУП

Холестеричні рідкі кристали (ХРК) з домішкою барвника це самоорганізовані, активні середовища низькопорогових, бездзеркальних лазерів з розподіленим зворотним зв'язком. Ідея лазерної генерації в ХРК була вперше запропонована Goldberg і Schnur в 1973 [1]. Kukhtarev розробив теорію лазерів з розподіленим зворотним зв'язком на основі ХРК в 1978 [2]. Перше експериментальне підтвердження лазерної генерації в ХРК отримав Ільчишин та інші [3,4]. Оскільки довжина хвилі лазерної генерації залежить від властивостей холестеричних матеріалів, а ці властивості, своєю чергою залежать від зовнішніх чинників (температура, агресивне середовище, тиск, електромагнітні поля, ультрафіолетове випромінювання, рН хімічного середовища), система може використовуватися як первинний перетворювач сенсора, де довжина хвилі лазерної генерації забезпечує інформацію про зовнішні чинники [5-13].

Холестеричні рідкі кристали можна розцінювати як одновимірні фотонні кристали з фотонною забороненою зоною (ФЗЗ) [14]. Зворотний зв'язок виникає в результаті брегівського відбивання, розподіленого рівномірно по всій активній речовині. Суттєвою перевагою РЗЗ-лазера є те, що холестерик виконує роль резонатора і селектора. Для досягнення генерації лазера, спектр флуоресценції активуючого ХРК барвника повинен максимально перекриватися зі фотонною забороненою зоною ХРК [15].

Метою нашої роботи було експериментальне дослідження впливу пари органічних речовин на фотонну заборонену зону холестеричного рідкого кристала, і таким чином на частоту генерації РЗЗ-лазера. У практичному плані мета полягала у вивченні можливостей перестроювання ФЗЗ холестеричних рідких кристалів під дією пари шкідливих органічних речовин, таких, як ацетон, етанол та аміак.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Дослідження спектральних характеристик проводились на стандартних комірках типу "сендвіч" з товщиною шару рідкого кристала $d = 20$ мкм. Як РК матеріал використовували термоіндикатор РТІ "П" – суміш похідних олеїнової кислоти такого складу: 47% текон (холестерилолеат + інші подібні

ненасичені естери), 38% холестерилпеларгонат, 15% холестерилкапринат, 0,3% агідол (антиоксидант). В експерименті вимірювали температурну залежність пропускання холестеричного зразка, змінюючи температуру від 30 до 45°C. Рисунок 1(а) показує спектри пропускання для різних температур зразка без впливу пари органічних речовин. Зі збільшенням температури ФЗЗ холестеричного зразка зміщується в напрямі блакитної довжини хвилі і заборонена зона стає вужчою. На рисунку 1(б) показано температурні залежності кроку ФЗЗ та величини анізотропії показника заломлення (Δn). Оскільки ширина смуги відбивання холестерика пропорційна до $\rho \Delta n$, фотонна заборонена зона зменшується зі збільшенням температури.

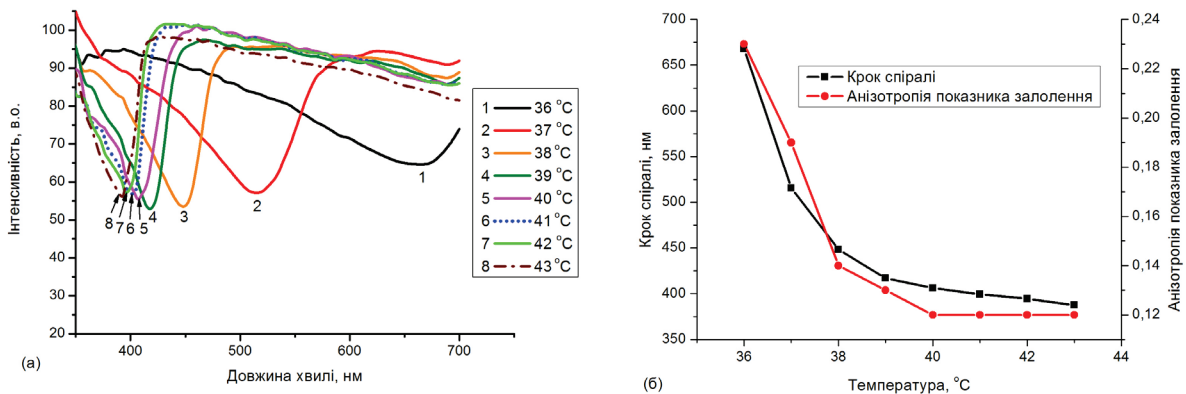


Рис. 1. Спектри пропускання зразка при різних температурах. Криві 1–8 відповідають $T=36\div 43^\circ\text{C}$, відповідно (а). Крок спіралі і анізотропія показника заломлення як функція температури (б)

Дослідження впливу парів шкідливих органічних речовин проводились за такою методикою. Рідкокристалічний матеріал, нанесений на скляну підкладку при кімнатній температурі, розташовувався в замкнутому об'ємі в атмосфері парів шкідливих речовин у режимі насиченої пари. Діапазон впливу шкідливих речовин становив 20-40с. Спектри оптичного пропускання отримувалися на спектрофотометрі СФ-26 в діапазоні довжин хвиль 350-700 нм, в температурному інтервалі 30-45°C. Залежність від температури кроку ХРК, що зазнавали дії пари шкідливих речовин, таких, як ацетон, аміак, етанол показано на рис.2.

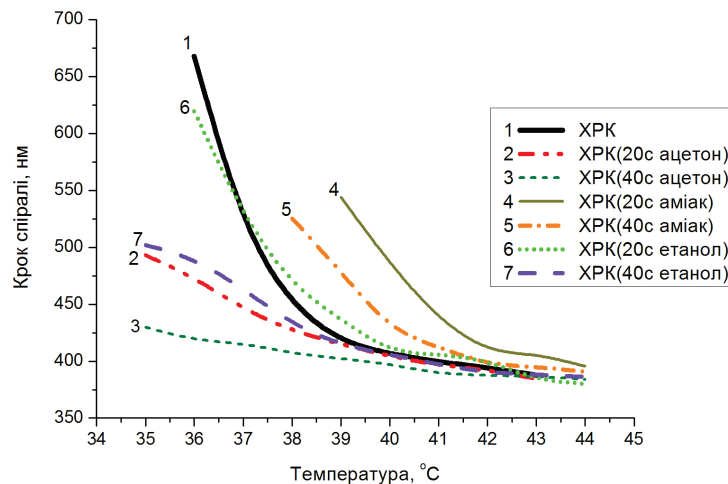


Рис. 2. Залежність кроку спіралі від температури без впливу шкідливих речовин (1) і при перебуванні зразка в шкідливих речовинах: (2,3) – ацетон, (4,5) – аміак, (6,7) – етанол

Як видно з рис.2, взаємодія зразка з паром ацетону чи етанолу призводить до зменшення кроку спіралі при постійній температурі, що супроводжується зміщенням ФЗЗ в короткохвильову область. Контакткування зразка з паром аміаку призводить до зміщення ФЗЗ в довгохвильову область. Зі

збільшенням температури для всіх зразків спостерігається зменшення кроку ХРК і звуження фотонної забороненої зони.

Часові характеристики впливу пари шкідливих речовин на холестеричний зразок наведено на рис.3-5.

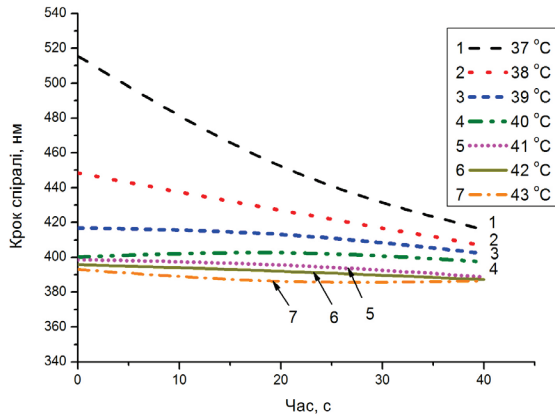


Рис. 3. Залежність кроку спіралі ХРК від часу перебування зразка в парі ацетону для різних температур

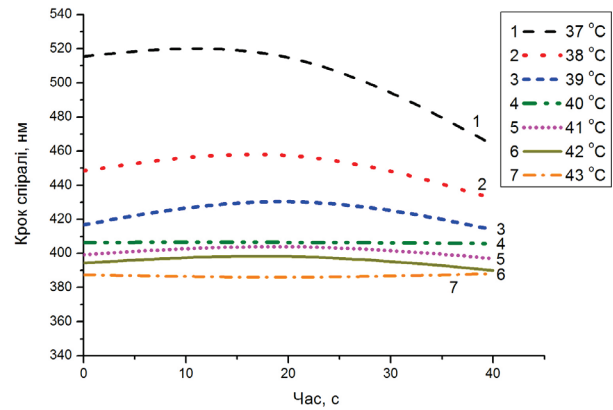


Рис. 4. Залежність кроку спіралі ХРК від часу перебування зразка в парі етанолу для різних температур

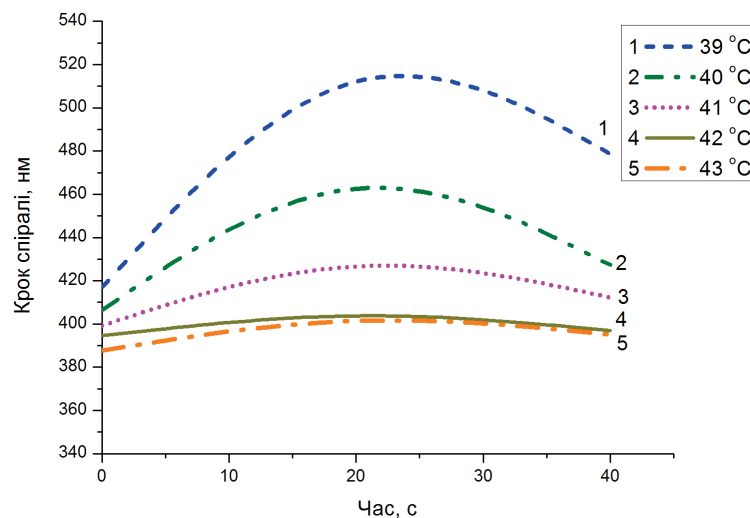


Рис. 5. Залежність кроку спіралі ХРК від часу перебування зразка в парі аміаку для різних температур

Як видно з рис.3-5, збільшення часу контактування зразків з парою шкідливих речовин переважно зумовлює зменшення кроку спіралі. Проте для пари етанолу і аміаку перебування зразків у парі до 20с викликає збільшення кроку спіралі, а подальше збільшення часу експозиції веде до зменшення кроку ХРК.

Релаксація зразків досягалася шляхом витримування рідкокристалічної суміші на повітрі протягом певного часу після дії пари шкідливих речовин. Після чого відбувалася реєстрація кроку спіралі і відповідно довжини хвилі ФЗЗ холестеричного зразка (Рис.6-8).

Процес десорбції шкідливих речовин повільніший, ніж процес адсорбції, і складає приблизно 20 хвилин для температури 37 °С. Однак, тривалість десорбції шкідливих речовин суттєво залежить від температури матеріалу первинного перетворювача, тому підвищення температури матеріалу може суттєво зменшити час релаксації (рис.8). Для багаторазового використання сенсорів органічних шкідливих речовин на базі запропонованого принципу дії доцільно передбачити два температурних режими роботи:

- робочий температурний режим, в якому температура середовища визначається в основному матеріалом первинного перетворювача та необхідним ступенем селективності його роботи;

- режим відновлення, значення температури в якому є суттєво вищим ніж в робочому режимі і визначається мінімально необхідним часом готовності приладу до наступного вимірювання.

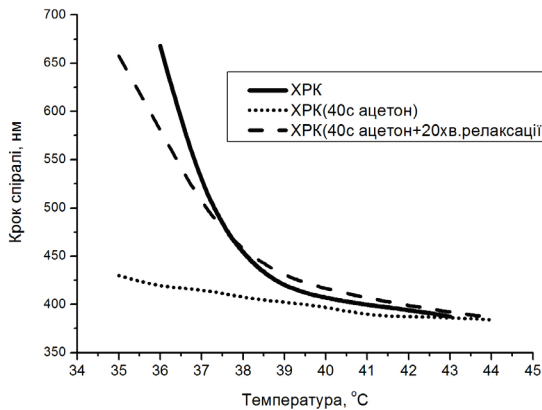


Рис. 6. Температурна релаксація кроку спіралі ХРК після контактування з паром ацетону

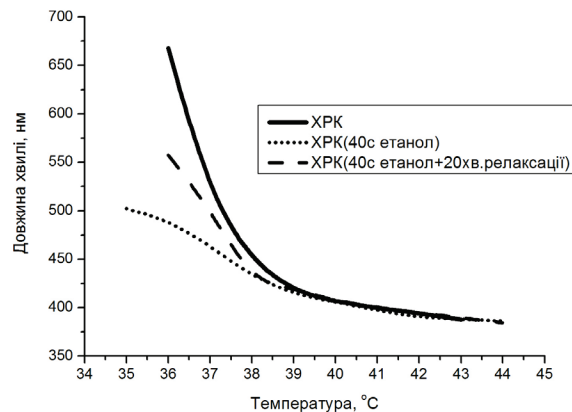


Рис. 7. Температурна релаксація кроку спіралі ХРК після контактування з паром етанолу

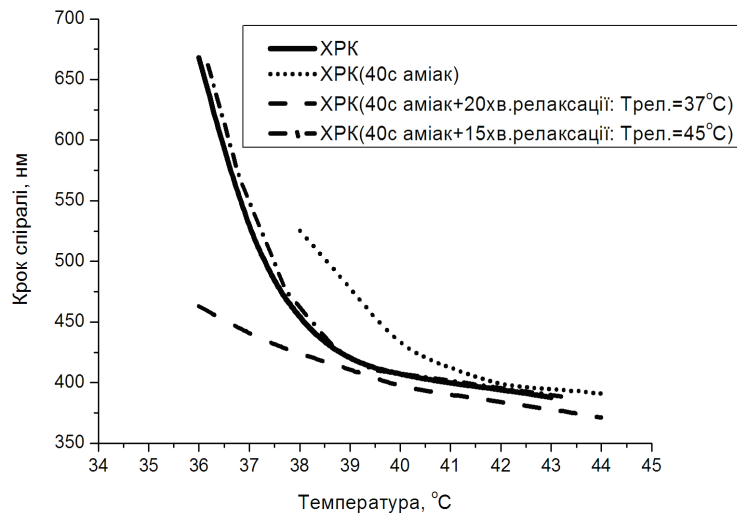


Рис. 8. Температурна релаксація кроку спіралі ХРК після контактування з паром аміаку

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зміна оптичного пропускання та кроку спіралі ХРК в газових середовищах різного типу - пари органічних розчинників (етанолу, ацетону), а також у газовому аміачному середовищі (Рис.2) може бути зумовлена декількома чинниками. Перш за все, це наявність фізико-хімічної взаємодії розташованих у поверхневому шарі функціональних груп ХРК з молекулами газів, що адсорбуються. При цьому типи взаємодії можуть бути різними, від слабких сил Ван-дер-Ваальса до водневих зв'язків, ймовірність утворення яких дуже висока через наявність в структурі ХРК електронегативних атомів кисню і "донорних" властивостей газів, що адсорбуються. Адсорбційний характер такої взаємодії підтверджується як температурною, так і часовою залежністю кроку спіралі, вимірюваного в атмосфері досліджуваних газоподібних речовин. Як видно з рисунка 2, з підвищенням температури дія газів на крок спіралі стає все меншою, що зумовлюється підвищенням швидкості десорбції молекул етанолу, ацетону, аміаку з поверхні ХРК. Це приводить до зсуву адсорбційно-десорбційної рівноваги і повністю нівелює дію шкідливих речовин при температурах, вищих за 42-43 °С. На підставі з часової залежності кроку ХРК (рис. 3-5), можна зауважити, що з ріст тривалості взаємодії РК з ацетоном приводить до зменшення кроку спіралі, тоді, як під дією етанолу та аміаку крок спочатку частково зростає, проходячи через максимум (Рис.4), особливо виражений у разі адсорбції аміаку за температури 38 °С (Рис.5), і при тривалих експозиціях знову зменшується. Такий хід залежності підтверджує складний характер

адсорбційно-десорбційної взаємодії газів з поверхнею ХРК. Ймовірно, що у разі адсорбції аміаку можливе утворення донорно-акцепторних комплексів з поверхневими функціональними групами ХРК, яке посилюється з часом і має протилежний вплив на крок спіралі ХРК.

Проведені нами дослідження показали, що вплив шкідливих речовин на дослідні суміші призводить не лише до зміни кроку холестеричної спіралі, а й до температурного дрейфу фотонної забороненої зони. Вплив різних шкідливих речовин по-різному впливає на характер поведінки температурної ФЗЗ. Тому застосування для реєстрації шкідливих речовин двох параметрів, таких як крок ХРК та температура чутливого середовища, дає змогу підвищити селективність сенсорів шкідливих речовин на спіральних структурах.

ВИСНОВКИ

Отже, у разі застосування ХРК термоіндикатори РТІ “П” як первинних перетворювачів сенсорних пристроїв необхідно використовувати робочі температури 36-40°C, при цьому час експозиції обирати індивідуально для кожного газу, на підставі максимальної чутливості відклику (зміни кроку спіралі).

Для баготоразового застосування первинного перетворювача необхідне забезпечення додаткового температурного режиму, відмінного від температурного режиму реєстрації. Така необхідність викликана суттєвим зменшенням часу релаксації при збільшенні температури зразка до 45°. Наявність додаткового температурного режиму дозволяє суттєво скоротити час вимірювання шляхом зменшення підготовчого періоду. Робочі температури первинного перетворювача в основному визначаються типом ХРК матеріалу і органічних речовин, що потрібно реєструвати.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Tunable internal feedback liquid crystal-dye laser / Goldberg L. S., Schnur J. M., U.S. patent, 3,771,065 (November 6, 1973).
2. Cholesteric liquid crystal laser with distributed feedback / Kukhtarev N. V. // J. Quantum Electron. – 1978. – No. 8. – P. 774–776.
3. Generation of a tunable radiation by impurity cholesteric liquid crystals / Ilchishin I. P., Tikhonov E. A., Tishchenko V. G., Shpak M. T. // JETP Lett. – 1980. – No. 32. – P. 24–27.
4. Stimulated tunable radiation in an impurity cholesteric liquid crystal / Ilchishin I. P., Kleopov A. G., Tikhonov E. A., and Shpak M. T. // Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. (Engl. Transl.). – 1981. – No.45. P.1376–1383.
5. Tuning the photonic band gap in cholesteric liquid crystals by temperature-dependent dopant solubility / Huang Y., Zhou Y., Doyle C., Wu S.-T. // OPTICS EXPRESS. – 2006. – V. 14. – No. 3. – P.1236 – 1242.
6. Photoinduced textural and optical changes in a cholesteric copolymer with azobenzene-containing side groups / Bobrovsky A., Boiko N., Shibaev V., Wendorff J. // J. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2004. – 31. – P. 351-359.
7. Lasing in chiral photonic liquid crystals and associated frequency tuning / Fuh A. Y. G., Lin T. H. // Optics Express. – 2004. – No.12. – P.1857-1863.
8. Phototunable photonic bandgap in a chiral liquid crystal laser device / Furumi S., Yokoyama S., Otomo A., Mashiko S. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – No.84. – P. 2491-2493.
9. Initial transducer of the harmful substances sensors on the basis of DFB-lasers / Mykytyuk Z., Fechan A., Yasynovska O. // Thesis of 7-th International Conference [Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-7)], 2008, Lviv, Ukraine. – P.70.
10. Lasing and Narrowing of Spontaneous Emission from Responsive Cholesteric Films / Shibaev P. V., Madsen J., Genack A. Z. // Chem. Mater. – 2004. – 16. – P.1397-1399.
11. Temperature sensor on the base of light selective reflection / Hotra Z., Mykytyuk Z., Yasynovska O. // Elektronika. – 2008. – No. 6. – P.182-183.
12. Cholesteric liquid-crystal laser as an optic fiber-based temperature sensor / Moreira M. F., Carvalho I. C. S., Cao W., Bailey C., Taheri B., Palffy-Muhoray P. // Applied Physics Letters. – 2004.– V. 85, No. 14. – P.2691 – 2693.
13. Fiber Coupled Cholesteric Liquid Crystal Laser / Moreira M.F., Carvalho I.C.S., Valente L.C.G., Pally-Muhoray P., Taheri B., Munoz A.F. // Brazilian Journal of Physics. – 2002. – V. 32. – No. 2B. – P.455 – 457.
14. Photonic Materials Based on Mixtures of Cholesteric Liquid Crystals with Polymers / Shibaev P. V., Kopp V. I., Genack A. Z. // J. Phys. Chem. B. – 2003. –No. 107. – P.6961-6964.

15. Light controllable tuning and switching of lasing in chiral liquid crystals / Peter V. Shibaev, R. Lea Sanford, Daniel Chiappetta, Valery Milner, Azriel Genack, Alexei Bobrovsky // OPTICS EXPRESS 4. – 2005. – V. 13. – No. 7. – P. 2358-2363.

Надійшла до редакції 11.05.2009р.

ГОТРА ЗЕНОН ЮРІЙОВИЧ – д.т.н., професор, завідувач кафедри електронних приладів, національного університету “Львівська політехніка”, Львів, Україна.

МИКИТЮК ЗІНОВІЙ МАТВІЙОВИЧ – д.ф.-м.н., професор кафедри електронних приладів, національного університету “Львівська політехніка”, Львів, Україна.

ФЕЧАН АНДРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ – к.ф.-м.н., докторант кафедри електронних приладів, національного університету “Львівська політехніка”, Львів, Україна.

ЯСИНОВСЬКА ОЛЬГА ЙОСИФІВНА – аспірант кафедри електронних приладів, національного університету “Львівська політехніка”, Львів, Україна.

ВАРАНИЦЯ АНДРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ – студент кафедри електронних приладів, національного університету “Львівська політехніка”, Львів, Україна.