

文章编号: 0258-7025(2008)10-1477-04

# 胆甾型液晶溶液膜中的随机激光

何本桥<sup>1</sup> 廖青<sup>2</sup> 黄勇<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 天津工业大学材料与化工学院, 纤维改性与功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160

<sup>2</sup> 中国科学院化学研究所<sup>2</sup> 分子动态与稳态结构国家重点实验室, <sup>3</sup> 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080

**摘要** 研究了激光染料若丹明 6G(R6G)在乙基氰乙基纤维素[(E-CE)C]/丙烯酸(AA)胆甾型液晶溶液中的随机激光行为。发现在没有添加任何固体散射粒子的情况下,在(E-CE)C/AA/R6G 溶液中观察到多个分离激光峰,最小半峰全宽(FWHM)为0.3 nm,表现出相干反馈行为。这种相干反馈激光行为的形成可能与液晶溶液中胆甾型微区的选择性反射和其折光指数各向异性密切相关。

**关键词** 激光技术;胆甾型液晶聚合物;光散射;随机激光;若丹明 6G

**中图分类号** O 432.1<sup>+</sup>2;O 753<sup>+</sup>.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083510.1477

## Random Lasing in a Cholesteric Liquid Crystal Polymer Solution

He Benqiao<sup>1</sup> Liao Qing<sup>2</sup> Huang Yong<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tianjin Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China

<sup>2</sup>State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, <sup>3</sup>State Key Laboratory of Polymer Physics & Chemistry and Joint Laboratory of Polymer Science and Material, Beijing National Laboratory for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

**Abstract** Random lasing action of rhodamine 6G (R6G) in ethyl-cryanoethyl cellulose [(E-CE)C]/acrylic acid (AA) cholesteric liquid crystal (LC) solution without doping fine powder was firstly studied. It is found that random laser with coherent feedback occurs in the LC solutions, while only narrowing spectra phenomenon was observed in isotropic (E-CE)C/AA solution and AA solvent. And the narrowest full-wavelength at half-maximum (FWHM) of laser peak is 0.3 nm. The laser threshold changes from 27  $\mu\text{J}$  to 20  $\mu\text{J}$  when the concentration of (E-CE)C/AA solution varies from 35% to 46.5%. This random laser with coherent feedback is related to the multiple scattering resulting from the selected reflection and low diffusion constant in LC solution.

**Key words** laser technique; cholesteric liquid crystal polymer; optical scattering; random laser; rhodamine 6G

## 1 引言

随机激光器不同于普通激光器,它的反馈是基于随机粒子的光散射,无需常规的共振腔,体积小,产生的激光向四周发射,所以随机激光的研究越来越受到人们的重视<sup>[1~6]</sup>。20 世纪 80 年代初,Markushev 等<sup>[7,8]</sup>在 Nd 掺杂的激光晶体粉末中观察到了激光发射行为,发现单个粉末粒子可以作为激光共振器实现激光发射。Cao 等<sup>[1]</sup>在直径为 100 nm 的氧化锌粒子超薄膜中首次观察到多个独

立的激光发射峰,她认为这是相干反馈随机激光<sup>[1,9]</sup>,不同于非相干反馈激光<sup>[10]</sup>。20 世纪 90 年代初,Lawandy 等<sup>[11]</sup>在含有二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)的激光染料溶液中也观察到了受激发射行为。最近激光染料在含有无机散射体的向列相液晶溶液中也观察到随机激光发射<sup>[11~15]</sup>,在这种体系中,由于液晶溶液各向异性的性质,对光线有强烈的散射作用,有助于激光发射。当提高液晶溶液温度时,激光阈值会增加甚至激光消失<sup>[11~14]</sup>,而且激光波长也会随之变

收稿日期:2008-01-15;收到修改稿日期:2008-03-15

基金项目:国家自然科学基金(50473057,20374055)资助项目。

作者简介:何本桥(1971—),男,湖北人,副教授,博士,主要从事发光功能高分子和液晶聚合物的研究。

E-mail:he bq2008@gmail.com

化<sup>[15]</sup>,因而利用这种方法可能调制激光。

在激光染料(增益介质)中添加微小粒子(散射体)导致强烈的光散射,增加了激发光随机行走路径长度,从而超过增益长度,最终实现激光发射,这种方法实现了增益介质和散射体的分离,有利于激光器设计。但是在该体系中通常会出现分层现象,破坏随机激光的发射<sup>[16,17]</sup>。

胆甾型液晶溶液中液晶微区分子是周期性螺旋排列的,具有选择性反射入射光和折光率各向异性的性质<sup>[18,19]</sup>,这种特殊性质的微区可能会起到散射体的作用,从而在不需另外添加散射粒子的情况下实现随机激光的发射。

本文制备了溶有激光染料若丹明 6G(R6G)的乙基氰乙基纤维素[(E-CE)C]/丙烯酸(AA)溶液,研究了(E-CE)C/AA 溶液浓度对随机激光发射的影响。

## 2 原料与实验方法

(E-CE)C 按文献<sup>[19]</sup>方法自制,乙基和氰乙基的取代度分别为 2.1 和 0.4;AA,化学纯,没有精制;激光染料 R6G, Lambda-Physik 公司生产。R6G 首先溶解到 AA 中,浓度固定在  $8 \times 10^{-3}$  mol/L。然后把该溶液加到乙基氰乙基纤维中,配制成质量分数为 20%,35%和 46.5%的溶液,避光保存 2 周以上,

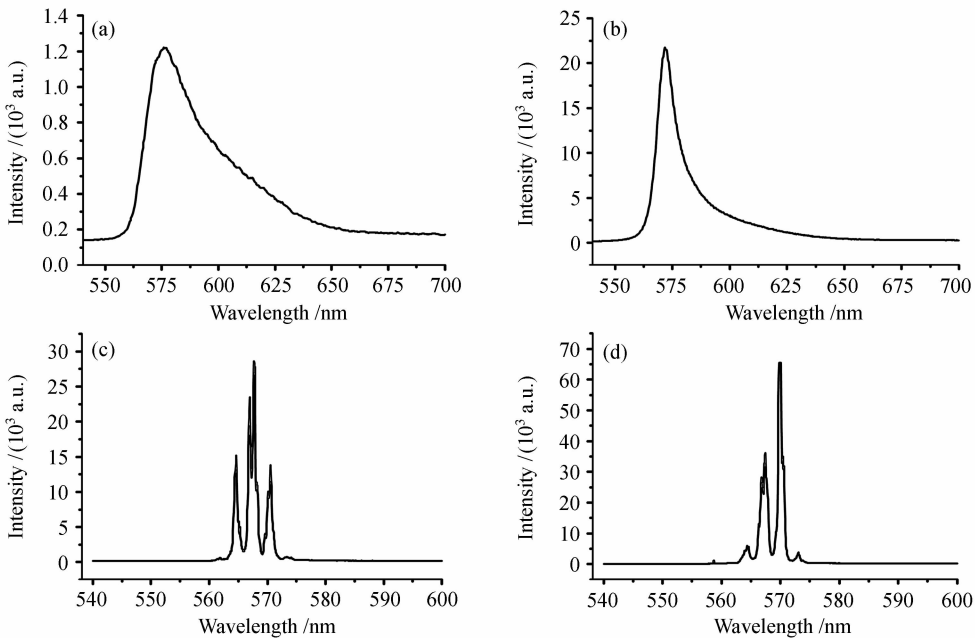


图 2 R6G 在不同溶液中的发射光谱。AA(a); 质量分数分别为 20%(b),35%(c)和 46.5%(d)的(E-CE)C/AA 样品厚度  $560 \mu\text{m}$ , 脉冲能量  $80 \mu\text{J}$

Fig. 2 Emission spectra of R6G in (a) AA; (E-CE)C/AA with mass fraction of (b) 20%, (c) 35%, and (d) 46.5% respectively. The sample thickness is  $560 \mu\text{m}$ . The pump pulse energy is  $80 \mu\text{J}$

形成均匀体系。质量分数为 20%的溶液是各向同性溶液,35%和 46.5%是各向异性溶液。最后把(E-CE)C/AA/R6G 或 AA/R6G 溶液分别固定在两片干净的玻璃片之间形成溶液膜,并用固体石蜡密封,溶液膜厚度用  $560 \mu\text{m}$ 的垫片控制。

激光器为 532 nm Q 开关 Nd:YAG 激光器,脉宽 8 ns,重复频率 10 Hz。激光聚焦在样品上的尺寸为 0.5 mm。用分辨率为 1 nm 的 CCD 装置来记录发射光谱,实验装置如图 1 所示。

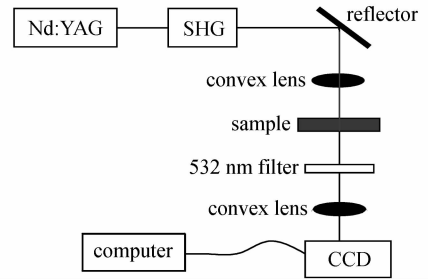


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the dye laser

## 3 实验结果与讨论

图 2 显示 R6G 在(E-CE)C/AA 溶液和 AA 溶液中的发射光谱,抽运能量为  $80 \mu\text{J}$ 。可以看出,当 R6G 在各向同性溶液中时,即在 AA 和质量分数为 20%的(E-CE)C/AA 溶液中时(图 2(a),(b)),只

看到光谱窄化现象。而当 R6G 在液晶溶液(各向异性溶液)的时候,可以看到明显不同于各向同性溶液中的光谱现象,即出现多个分离的发射峰,最小半峰全宽(FWHM)为 0.3 nm。表明 R6G 在溶液中的发射行为明显受到(E-CE)C/AA 浓度的影响。根据文献[18,19]可知,当(E-CE)C/AA 溶液浓度高于临界浓度时(质量分数约 33%),该溶液表现出胆甾型液晶的性质,具有选择性反射特性,每个液晶微区都可以反射一定波长的光;而且液晶溶液折射率各向异性,也将降低溶液的光扩散系数<sup>[13,14]</sup>,这都将导致溶液膜内强烈的光散射,从而提高了激发光在膜内平均路径长度,最终超过增益长度,产生激光。

在液晶溶液中出现多个分离的激光峰,这种发射特性与 H. Cao 等<sup>[1,8]</sup>所观察到的相干反馈随机激光相似,说明溶液内部存在不同空间共振模式,这种共振模式应该是来自于不同模式的闭合回路。在胆甾型液晶溶液中,这种闭合回路的形成是可能的,因为在胆甾型液晶溶液中随机分布的胆甾型结构微区能够强烈地反射激发光,改变光路,最终可能回到起点,从而形成回路。

比较图 2(c),(d)还发现,浓度愈高,激光峰数量减少,即共振模式减少,峰强度迅速增加,这种现象与胆甾型液晶织构有关。在浓度较低时,胆甾型微区随机分布,可能会形成多个回路;而在高浓度时,胆甾型微区排列有序性增加,可形成平面结构<sup>[18,19]</sup>,光线只能在平面结构内来回发射,导致共振模式减少,而且强度增加;如果能形成高度规整的平面结构,则只表现出单一的共振模式,这种现象已经为实验所证实<sup>[20,21]</sup>。实验中没有观察到单一的共振模式,这可能与(E-CE)C/AA 平面结构中太多的缺陷存在有关<sup>[19]</sup>。

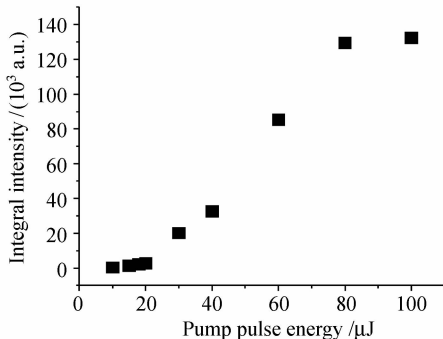


图 3 质量分数为 46.5% 的(E-CE)C/AA 溶液中发射光谱积分强度与脉冲能量的关系

Fig. 3 Integral intensity as a function of the pump pulse energy in mass fraction of 46.5% (E-CE)C/AA solution

实验中还发现,在质量分数为 35% 和 46.5% (E-CE)C/AA 溶液中,激光阈值随溶液浓度而降低,在质量分数为 35% 溶液中,激光阈值为 27  $\mu\text{J}$ ,而在 46.5% 溶液中,激光阈值为 20  $\mu\text{J}$ (图 3),这种现象进一步说明胆甾型液晶溶液对随机激光行为有明显的影 响。

## 4 结 论

在不含任何固体散射粒子的胆甾型液晶溶液中观察到了相干反馈随机激光发射,具有强烈选择性反射性质的胆甾型微区起到了常规随机激光体系中散射体的作用。由于实验中使用了可聚合单体丙烯酸溶剂,下一步将考察聚合后固体膜的激光发射行为。

## 参 考 文 献

- H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho *et al.*. Random laser action in semiconductor powder [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**(11): 2278~2281
- Zhang Yu, Wang Gang, Cui Yiping *et al.*. Electrochemical deposition and stimulated emission of zinc oxide thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(1):97~100  
张宇,王刚,崔一平等. 氧化锌薄膜的电化学沉积法制备及受激发射研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(1):97~100
- Chen Lei, Lou Qihong, Wang Zhijiang *et al.*. Recent investigation on random laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(5):2~7  
陈雷,楼祺洪,王之江等. 随机激光的发展现状[J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(5):2~7
- Fu Fangzheng, Zhong Feng. Study on recurrent light scattering in random laser with coherent feedback [J]. *Chinese J. Quantum Electronics*, 2006, **5**:613~616  
付方正,钟锋. 相干反馈无序激光器循环光散射探讨[J]. *量子电子学报*, 2006, **5**:613~616
- D. Wiersma. Laser physics — The smallest random laser [J]. *Nature*, 2000, **406**(6792):132~135
- Wang Hong, Ouyang Zhengbiao, Han Yanling *et al.*. Mode area and amplification of localized modes in two-dimensional active random media [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(7): 1295~1300  
王宏,欧阳征标,韩艳玲等. 二维随机增益介质中局域模的模面积和放大[J]. *光学学报*, 2007, **27**(7):1295~1300
- V. M. Markushev, V. F. Zolin, C. M. Briskina. Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders [J]. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1986, **16**(2):281~283
- V. M. Markushev, N. E. Ter-Gabrielyan, C. M. Briskina *et al.*. Stimulated emission kinetics of neodymium powder lasers [J]. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1990, **20**(7):773~777
- H. Cao, J. Y. Xu, S. H. Chang *et al.*. Transition from amplified spontaneous emission to laser action in strongly scattering media [J]. *Phys. Rev. E*, 2000, **61**(2):1985~1989
- Ye Yunxia, Fan Dianyuan. Incoherent radiation of amplifying random media [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(3):364~369  
叶云霞,范滇元. 增益随机散射介质中的非相干辐射[J]. *中国激光*, 2007, **34**(3):364~369
- N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes *et*

- al.*, Laser action in strongly scattering media [J]. *Nature*, 1994, **368**(6470):436~438
- 12 D. S. Wiersma, S. Cavalieri. Light emission; A temperature-tunable random laser [J]. *Nature*, 2001, **414**(6865):708~709
- 13 D. S. Wiersma. Light transport in opaque liquid crystal structures [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2002, **375**(1):15~31
- 14 D. S. Wiersma, S. Cavalieri. Temperature-controlled random laser action in liquid crystal infiltrated systems [J]. *Phys. Rev. E*, 2002, **66**(5):056612
- 15 Q. Song, S. Xiao, X. Zhou *et al.*. Liquid-crystal-based tunable high-Q directional random laser from a planar random microcavity [J]. *Opt. Lett.*, 2007, **32**(4):373~375
- 16 Y. Ling, H. Cao, A. L. Burin *et al.*. Investigation of random lasers with resonant feedback [J]. *Phys. Rev. A*, 2001, **64**(6):63808
- 17 E. Tikhonov, V. P. Yashchuk, O. Prygodjuk *et al.*. Wavelength tunable random laser [J]. *Solid State Phenomena*, 2005, **106**:87~92
- 18 S. H. Jiang, Y. Huang. Formation and textures of ethyl-cyanoethyl cellulose/acrylic acid mesophase [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, **50**(4):607~613
- 19 L. G. Wang, Y. Huang. Structural characteristics and defects in ethyl-cyanoethyl cellulose/acrylic acid cholesteric liquid crystalline system [J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(2):303~309
- 20 P. V. Shibaev, K. Tang, A. Z. Genack *et al.*. Lasing from a stiff chain polymeric lyotropic cholesteric liquid crystal [J]. *Macromolecules*, 2002, **35**(8):3022~3025
- 21 J. Schmidtke, W. Stille, H. Finkelmann *et al.*. Laser emission in a dye doped cholesteric polymer network [J]. *Adv. Mat.*, 2002, **14**(10):746~749

## 光学前沿——首届“大珩杯”光学期刊优秀论文评选活动的通知

为了进一步提高我国光学期刊的学术水平和论文质量,吸引和催生优秀稿件,鼓励和培育优秀作者,促进我国光学、激光科技事业发展,《光学学报》、《中国激光》、《Chinese Optics Letters》特发起“光学期刊优秀论文评选活动”,在光学泰斗王大珩先生的支持下,本活动特命名为光学前沿——首届“大珩杯”光学期刊优秀论文评选活动。自2008年起,期刊编辑部将每年举办优秀论文评选活动。

**主办单位:**中国科学院上海光学精密机械研究所

**联合主办单位:**相干(北京)商业有限公司

**协办单位:**江西连胜实验装备有限公司

重庆师范大学光学工程重点实验室

**时间安排:**

参评论文统计截止时间:2008年8月30日。

论文作者提交申请材料时间:2008年7月1日~9月30日(论文被引的材料和论文所在项目或课题获奖的证明),请在中国光学期刊网上提交。

审核时间:2008年10月8日~10月30日。

编辑部将在2008年年底对获奖作者进行公开表彰,并颁发证书和奖金。

希望作者踊跃参加。

详情请浏览:<http://www.opticsjournal.net/Daheng.htm>

咨询电话:021-69918427 胡冰 E-mail: hubing@siom.ac.cn

光学期刊联合编辑部

2008-06-16