

## ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕН ОРИЕНТАЦИОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ МББА

*Е.В.Гордеев, В.К.Долганов, В.В.Коршунов*

Измерена кинетика поляризованной люминесценции примесных молекул в жидком кристалле МББА. Обнаружено различие в кинетике между компонентами люминесценции, связанное с ориентационной релаксацией молекул. Определены корреляционные функции, характеризующие ориентационную релаксацию функции распределения возбужденных молекул относительно оси вращения, совпадающей с директором жидкого кристалла и перпендикулярной ему.

Для жидкокристаллических (ЖК) фаз характерна относительно высокая ориентационная подвижность молекул. Вращение вокруг длинных молекулярных осей характеризуется временами  $\sim 10^{-10} \div 10^{-11}$  с<sup>-1</sup>. Считается, что подвижность длинных осей молекул ЖК на несколько порядков меньше. Однако, прямых измерений корреляционных функций, соответствующих такому движению, не проводилось. В настоящей работе для изучения ориентационной динамики молекул ЖК использован метод поляризованной люминесценции. В отличие от большинства других методов, люминесценция позволяет определить корреляционные функции ориентационной подвижности молекул. Теория, описывающая проявление релаксации ориентационного распределения возбужденных молекул в кинетике поляризованной люминесценции ЖК, развита в работах<sup>2-5</sup>, однако, экспериментальные исследования ограничивались в основном определением структурных характеристик<sup>6-9</sup>.

Измерения проведены на ЖК 4-метоксифенилиден-4'-бутиланилин (МББА). В качестве люминесцирующей примеси использован 4-диэтиламино-4-нитростильбен (ДЭАНС;  $\sim 0,03$  вес.%), форма молекул которого близка к форме молекул ЖК. Дипольный момент электронного перехода ДЭАНС параллелен длинной оси молекулы. Измерения проведены на монодоменных образцах толщиной  $\sim 100$  мкм. Гомогенная и гомеотропная ориентация ЖК достигалась обработкой поверхности термостатированной кварцевой кюветы поверхностно-активными веществами<sup>10</sup>. Люминесценция примеси возбуждалась лазером на красителе ( $\lambda = 480$  нм) с полушириной импульса  $\sim 0,3$  нс и частотой повторения 100 Гц. Регистрация люминесценции ЖК ( $\lambda = 630$  нм) осуществлялась электронно-оптической камерой с фотоэлектрической системой считывания. Временное разрешение системы регистрации составляло 0,2 нс; точность временной привязки ( $< 0,05$  нс) обеспечивала возможность накопления и усреднения результатов по большому числу световых импульсов. Результаты измерений обрабатывались с помощью многоканального анализатора с микропроцессором, при этом учитывалось уменьшение интенсивности лазерного пучка при прохождении через слой ЖК из-за поглощения<sup>7,9</sup> и рассеяния<sup>11</sup>.

Времена жизни возбужденного электронного состояния ( $\tau \sim 1,8$  нс) определены из суммы компонент поляризованной люминесценции в гомогенной ориентации ЖК  $I_{zz}(t) + 2I_{zx}(t)$ , где первый индекс означает поляризацию возбуждающего света, второй – поляризацию люминесценции; направление директора ЖК совпадает с  $z$ . Кинетика люминесценции отдельных компонент отличается от спада суммарного свечения:  $I_{zz}(t)$  имеет более крутой спад,  $I_{zx}(t)$  – более пологий. Изменение относительного вклада каждой из компонент в суммарную люминесценцию ЖК вызвано трансформацией за время свечения функции ориентационного распределения возбужденных молекул. Для выделения эффектов молекулярной релаксации на рис. а и б приведены отношения

$$P_2'(T) = \frac{I_{zz}(t) - I_{zx}(t)}{I_{zz}(t) + 2I_{zx}(t)}, \quad r(t) = \frac{I_{xx}(t) - I_{xy}(t)}{I_{zz}(t) + 2I_{zx}(t)},$$

в которых отсутствует кинетика, связанная с излучательными и безызлучательными переходами

ми.  $P_2'(t)$  и  $r(t)$  содержат корреляционные функции, отвечающие реориентации возбужденных молекул ЖК в плоскости директора  $\Phi_{00}(t)$  и относительно оси вращения, параллельной директору —  $\Phi_{20}(t)$  <sup>2, 3</sup>

$$P_2'(t) = \frac{\langle P_2 \rangle + 2\Phi_{00}(t)}{1 + 2\langle P_2 \rangle} \quad (1)$$

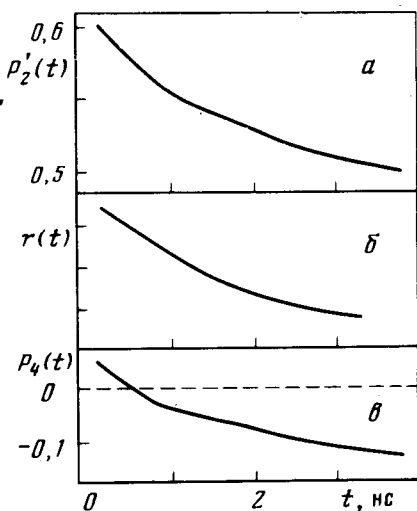
$$r(t) = \frac{2\Phi_{20}(t)}{1 + 2\langle P_2 \rangle} \quad (2)$$

где  $\langle P_2 \rangle$  — параметр ориентационного упорядочения ЖК. При неслишком больших значениях  $\langle P_2 \rangle < 0,7$  характерных для нематической фазы ЖК  $\Phi_{00}(t)$  и  $\Phi_{20}(t)$  имеют простой вид <sup>2, 9</sup>

$$\Phi_{00}(t) = \{ \langle (P_2)^2 \rangle - \langle P_2 \rangle^2 \} \exp(-t/\tau_0) + \langle P_2 \rangle^2, \quad (3)$$

$$\Phi_{20}(t) = \left\{ \frac{1}{5} - \frac{2}{7}\langle P_2 \rangle + \frac{3}{35}\langle P_4 \rangle \right\} \exp(-t/\tau_2) \quad (4)$$

$\langle P_4 \rangle$  — параметр ориентационного порядка четвертой степени <sup>12</sup>. Из рисунка видно, что в исследованном интервале времен существенны оба релаксационных процесса. На начальной стадии релаксации характерные времена составляют  $\tau_0 \sim 4$  нс,  $\tau_2 \sim 3$  нс. Физический смысл



Гомогенная ориентация МББА  $P_2'(t)$  (а), гомеотропная ориентация  $r(t)$  (отн. ед.) (б), гомогенная ориентация  $P_4(t)$  (в),  $T_c - T = 8^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 42^\circ\text{C}$

$P_2'(t)$  — параметр ориентационного порядка возбужденных молекул. Начальная величина  $P_2'(t) \sim 0,6$  превосходит равновесное значение  $\langle P_2 \rangle$  для примесных молекул (в нашем случае  $\langle P_2 \rangle \sim 0,41$ ). На рис. в для гомогенной ориентации ЖК и поляризации возбуждающего света параллельной директору приведена зависимость

$$P_4(t) = \frac{1}{8} (35 \langle \cos^2 \theta \cos^2 \theta(t) \rangle - 30 \langle \cos^2 \theta \rangle + 3) = \frac{1}{8} \left( \frac{35}{3} \frac{I_{zz}(t)}{I_{zz}(t) + 2I_{zx}(t)} (1 + 2\langle P_2 \rangle) - 10(1 + 2\langle P_2 \rangle) + 3 \right).$$

Значению  $P_4(t)$  равновесного распределения молекул соответствует начальная величина  $P_4(t) \sim 0,05$ , когда между процессами поглощения и люминесценции не изменилась ориентация молекул ЖК  $\theta(t) = \theta$ . Неучет при стационарных измерениях релаксации ориентационного распределения возбужденных молекул ЖК <sup>7</sup> приводит к получению усредненных за время свечения значений  $\langle P_4 \rangle$  и кажущемуся за счет этого сужению функции  $f(\theta)\sin\theta$  распределения молекул ЖК по ориентациям (динамическое сужение распределения <sup>13</sup>).

Время релаксации длинноволновых флуктуаций ЖК  $\tau \sim 1/D_0 q^2$ .

Для МББА  $D_0 = k/\eta \sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  и времени  $\tau = 4 \text{ нс}$  соответствует  $\lambda = 2\pi/q \sim 40 \text{ \AA}$ . На таких расстояниях континуальное приближение не должно уже быть справедливо. Однако мы видим, что динамика длинноволновых флуктуаций ЖК на малых расстояниях переходит в молекулярную динамику с сохранением характерных времен релаксации следующих из континуальной нематодинамики.

Авторы выражают благодарность Е.И.Кацу за полезное обсуждение результатов работы, В.В.Моторину за помощь при проведении измерений, Б.М.Болотину за предоставление люминесцирующего красителя.

#### Литература

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов (пер. с англ.), М.: Мир, 1977.
2. Zannoni C. Mol. Phys., 1979, 38, 1813.
3. Dozov I.N., Penchev I.I., J. Luminescence, 1980, 22, 69.
4. Szabo A. J. Chem. Phys., 1980, 72, 4620.
5. Moro G., Nordio P.L. Chem. Phys. Lett., 1982, 93, 429.
6. Долганов В.К. ФТТ, 1976, 18, 1786.
7. Penchev I., Dorov I. Phys. Lett., A., 1977, 60, 34.
8. Charoy L.L., Du Pre D.B. J. Chem. Phys., 1979, 70, 2550.
9. Гордеев Е.В., Долганов В.К., Крылова С.П. ФТТ, 1983, 25, 1109.
10. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
11. Langevin D., Bouchiat M.A. J. Physique, 1975, 36, C1-197.
12. Jen S., Clark N.A., Pershan P.S., Priestley E.B. Phys. Rev. Lett., 1973, 31, 1552.
13. Почик И. Кристаллография, 1986, 31, 35.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
25 апреля 1986 г.