

## НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НЕМАТИКА, ДОПИРОВАННОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ПРИМЕСИ

*Е.М.Аверьянов, В.А.Гуняков*

*Институт физики им.Л.В.Киренского Сибирского отделения РАН*

*660036 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 15 марта 1993 г.

Предложен и экспериментально реализован новый подход к интерпретации поляризованных спектров флуоресценции примесного жидкого кристалла, учитывающий релаксацию ориентационной упорядоченности возбужденных молекул примеси. С использованием новых экспериментальных данных показано наличие этого релаксационного процесса с характерным временем порядка  $10^{-11} - 10^{-9}$  с.

1. На фоне успеха теоретических и экспериментальных исследований макроскопической <sup>1</sup> и молекулярной динамики <sup>2</sup> чистых жидких кристаллов (ЖК) наше понимание динамики примесных молекул в ЖК выглядит довольно скромно, хотя оно, помимо физики ЖК <sup>3-7</sup>, представляет значительный интерес для молекулярной биологии и медицины <sup>2,7</sup>, новых технических приложений. Данные о динамике возбужденных молекул примеси, полученные методом поляризованной флуоресценции из кинетических измерений, пока уникальны <sup>2-7</sup> и не вполне соответствуют данным стационарных измерений (см. дискуссию <sup>8</sup>), а последние часто трудноинтерпретируемы <sup>9</sup> или не согласуются с результатами независимых экспериментов.

Вероятной причиной этих противоречий является то, что теория поляризованной флуоресценции одноосных ЖК, лежащая в основе интерпретации известных кинетических и стационарных измерений, не учитывает зависимость энергии взаимодействия примесь-матрица от электронного состояния примесных молекул. Эта зависимость приводит к наличию двух новых процессов – релаксации ориентационной упорядоченности примесной подсистемы и релаксации окружения примеси за время ее жизни в возбужденном состоянии.

В настоящей работе с использованием нового подхода <sup>10</sup> экспериментально доказано наличие первого из этих релаксационных процессов с характерным временем порядка времени релаксации ориентационных корреляционных функций.

2. В одноосном ЖК измеряемыми параметрами являются отношения

$$R_1(t) = \frac{J_{xx}(t)}{\Lambda J_{zz}(t)}, \quad R_2(t) = \frac{\Lambda J_{xz}(t)}{J_{xx}(t)}, \quad (1)$$

$$R_3 = \frac{J_{xy}(t)}{J_{xx}(t)}, \quad \Lambda = \left[ \frac{f_{\perp}(n + n_{\parallel})}{f_{\parallel}(n + n_{\perp})} \right]^2$$

интенсивностей  $J_{ij}(t)$  поляризованных компонент примесной флуоресценции и дихроизм  $N_a = D_{\parallel}/D_{\perp}$  примесного поглощения для возбуждающего света. Индексы  $i$  и  $j$  в  $J_{ij}(t)$  относятся соответственно к поляризации поглощаемого

и излучаемого света в системе директора  $\mathbf{n} \parallel z$ ;  $n_{\parallel, \perp}$  и  $n$  – показатели преломления ЖК-матрицы и материала ячейки;  $f_{\parallel, \perp}$  – компоненты тензора локального поля световой волны для примесных молекул <sup>11</sup>. Из дихроизма  $N_a$  получаем

$$S_g S_{\beta a} = (N_a g - 1)(N_a g + 2)^{-1}, \quad g = (n_{\parallel}/n_{\perp})(f_{\perp}/f_{\parallel})^2, \quad (2)$$

где  $S_{\beta a} = (3 \cos^2 \beta_a - 1)/2$ ,  $\beta_a$  – угол между поляризацией поглощающего осциллятора и длинной осью молекулы примеси,  $S_g = \langle P_2(\cos \theta_0) \rangle$  – равновесный параметр ориентационного порядка подсистемы одноосных примесных молекул в их основном электронном состоянии или в момент  $t = 0$  импульсного возбуждения.

Для возбужденных молекул с поляризацией излучающего осциллятора вдоль длинной оси ( $\beta_e = 0$ ) неизвестными параметрами являются корреляционные функции  $\Phi_{m0}(t) = \langle D_{m0}^2(\Omega_0) D_{m0}^{2*}(\Omega_t) \rangle$  с  $m = 0, 2$  и неравновесный параметр порядка  $S(t) = \langle P_2(\cos \theta_t) \rangle$ , релаксирующий к значению  $S_e$  при  $t = \infty$ . Эти неизвестные могут быть выражены через (1) и (2) в виде

$$S(t) = \frac{R_2(1 + R_1) - R_1(1 + R_3) + S_g S_{\beta a}(1 + R_3 - 2R_1 R_2)}{(1 + 2R_1)(1 + R_2 + R_3)},$$

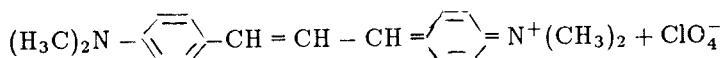
$$S_{\beta a} \Phi_{00}(t) = \frac{1 + R_3 - 2R_1 R_2 + S_g S_{\beta a}[2R_2 + (1 + R_3)(1 - 2R_1)]}{2(1 + 2R_1)(1 + R_2 + R_3)}, \quad (3)$$

$$S_{\beta a} \Phi_{20}(t) = \frac{(1 - R_3)(1 - S_g S_{\beta a})}{2(1 + R_2 + R_3)}.$$

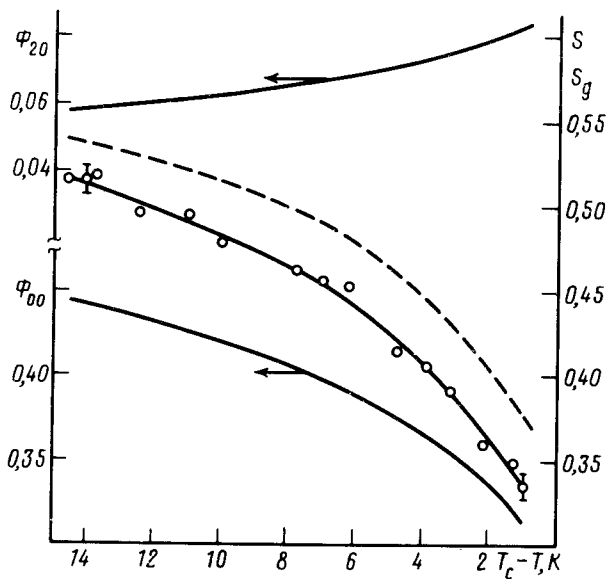
В случае стационарных измерений функции  $\varphi(t)[J_{ij}(t), S(T), \Phi_{m0}(t)]$  в (1), (3) заменяются средними значениями согласно

$$\varphi = \int_0^{\infty} \varphi(t) \exp(-t/\tau_F) dt / \tau_F. \quad (4)$$

3. Эксперимент выполнен на флюоресцентном полиметиновом красителе PD-3



в нематической матрице 5ЦБ (с концентрацией  $1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в условиях стационарного лазерного возбуждения на длине волны  $\lambda_a = 632,8$  нм при  $\beta_a = 15,3^\circ$  и  $\beta_e = 0$ . Параметры  $R_{1,2}$  и  $R_3$  измерены соответственно в ячейках с планарной и гомеотропной ориентацией директора. Для исключения деполаризующего влияния реабсорбции и рассеяния флюоресценции на тепловых флуктуациях директора линейные зависимости  $R_{1-3,i}(d)$ , полученные при толщинах ячейки  $d = 50, 20$  и  $5$  мкм, экстраполировались к  $d = 0$ . Эти значения  $R_{1-3,i}(0)$  использовались затем в (3). Экспериментальные значения параметров локального поля в (1), (2) для 5ЦБ взяты из работы <sup>12</sup>. Значения  $S_g$  получены по (2) из дихроизма  $N$  примесной полосы поглощения для чисто электронного O–O-перехода из основного в излучающее состояние. Температурные зависимости параметров  $S_g, S, \Phi_{m0}$  представлены на рисунке.



Температурные зависимости статических и динамических параметров структурной упорядоченности примесных молекул красителя PD-3 в нематической матрице 5НБ. Точки – параметр ориентационного порядка  $S_g$  невозбужденных примесных молекул, штриховая линия – среднее по времени (4) значение параметра порядка  $S(t)$  в (3) для возбужденных примесных молекул, сплошные линии – средние по времени (4) значения корреляционных функций  $\Phi_{m0}(t)$  в (3)

В изотропной фазе при изменении  $\Phi_{m0}(t) = 0,2 \exp(-t/\tau_R)$  стационарное значение  $R_i = 0,42$  в (3) с учетом (4) дает  $\tau_R/\tau_F = 7,4 \gg 1$ . Тем не менее, как видно из рисунка, в нематической фазе наблюдается заметная релаксация  $S(t)$ , причем отношение  $S/S_g$  зависит от  $\Delta T = T_c - T$  ( $T_c$  – температура перехода нематик–изотропная жидкость) и возрастает от 1,045 при  $\Delta T = 14^\circ$  до 1,12 при  $\Delta T = 1^\circ$ . Это естественно связать со снижением вращательной вязкости нематика при повышении температуры или снижением параметра  $\tau$ , в аппроксимации

$$S(t) = S_e + (S_g - S_e) \exp(-t/\tau_s). \quad (5)$$

Неравенство  $S > S_g$  согласуется с возрастанием энергии анизотропного взаимодействия примесь – матрица при электронном возбуждении исследуемой примеси, а также с данными кинетических измерений<sup>3</sup>. С другой стороны традиционное предположение  $S = S_g$  в (3) с использованием экспериментальных значений  $R_{1-3}$  приводит к  $S \neq S_g$ , то есть противоречию с исходной посылкой. Это вносит ясность в дискуссию<sup>8</sup> о расхождении данных кинетических и стационарных измерений.

Из (4) и (5) с учетом неравенства  $S_g S_e = \Phi_{00}(\infty) < \Phi_{00}$  следует ограничение сверху на параметр  $\tau_s$ :

$$\frac{\tau_s}{\tau_F} = \frac{S_e - S}{S - S_g} < \frac{\Phi_{00} - S S_g}{S_g (S - S_g)}, \quad (6)$$

откуда во всей области  $\Delta T$  для исследуемой системы получаем  $\tau_s < 14,0 \tau_F$ , то есть  $\tau_s \leq \tau_R$ . С другой стороны, отмеченная ранее<sup>5</sup> во всей области

температур  $T \gtrsim T_c$  экспоненциальная релаксация анизотропии флуоресценции

$$\tau(t) = [S(t) + 2\Phi_{00}(t)] / (1 + 2S_g)$$

для красителя с  $\beta_a = \beta_c = 0$  говорит о близости  $\tau_S$  к времени  $\tau_{00}$  релаксации функции  $\Phi_{00}(t)$  при ее аппроксимации выражением

$$\Phi_{m0}(t) = \Phi_{m0}(\infty) + [\Phi_{m0}(0) - \Phi_{m0}(\infty)] \exp(-t/\tau_{m0}). \quad (7)$$

Обнаруженное здесь снижение  $\tau_S$  при  $T \rightarrow T_c$  согласуется с аналогичным поведением  $\tau_{00}$  для молекул чистого нематика<sup>13</sup>.

Неравенства  $\Phi_{m0} < \Phi_{m0}(0)$  устанавливают ограничения снизу на величину параметра порядка  $\langle P_4 \rangle_g \equiv \langle P_4 \rangle_g$  при заданных  $S_g$  и  $\Phi_{m0}$ :

$$\langle P_4 \rangle_g > \frac{35}{18} \left( \Phi_{00} - \frac{1}{5} - \frac{2}{7} S_g \right), \quad \langle P_4 \rangle_g > \frac{35}{3} \left( \Phi_{20} - \frac{1}{5} + \frac{2}{7} S_g \right). \quad (8)$$

С использованием приведенных на рисунке данных первое из этих неравенств дает положительные  $\langle P_4 \rangle_g$  во всем интервале мезофазы, тогда как правая часть второго неравенства изменяется от  $-0,232$  при  $\Delta T = 1^\circ$  до  $0,057$  при  $\Delta T = 14^\circ$ . С учетом (4) и (7) это свидетельствует о неравенстве  $\tau_{20} < \tau_{00}$ . Исключение  $\langle P_4(0) \rangle$  из выражений для средних  $\Phi_{00}$  и  $\Phi_{20}$  дает

$$\frac{\tau_{00}}{\tau_{20}} = \frac{1}{6\Phi_{20}} \left[ \Phi_{00} - S_g S_e + \frac{\tau_{00}}{\tau_F} (1 - 2S_g + \Phi_{00} - 6\Phi_{20}) \right]. \quad (9)$$

Полагая  $\tau_{00} \simeq \tau_R$  при  $\Delta T = 1^\circ$ , получаем отсюда с учетом (6) и  $0 < \tau_S/\tau_F < 14,0$  узкий интервал изменения  $2,5 > \tau_{00}/\tau_{20} > 2,1$ , близкий к данным для чистого нематика<sup>13</sup>. Релаксация  $S(t)$  (5) и параметр  $\tau_S$  слабо влияют на анизотропию времен  $\tau_{m0}$  для исследуемой системы из-за  $\tau_{00}/\tau_F \gg 1$  определяющей роли третьего слагаемого в квадратных скобках (9). При  $\tau_{00}/\tau_F \leq 1$  влияние  $\tau_S$  на  $\tau_{00}/\tau_{20}$  было бы существенным.

4. Таким образом, взаимосогласованный учет ориентационной диффузии возбужденных примесных молекул и релаксации их ориентационной упорядоченности снимает ряд противоречий в данных о динамике чистых и примесных ЖК, полученных разными методами. Наряду с расширением возможностей стационарной флуоресцентной спектроскопии в физике одноосных молекулярных сред и молекулярной биологии, применение изложенного подхода в рамках кинетических измерений даст новую информацию о релаксации функций  $S(t)$  и  $\Phi_{m0}(t)$  в (3) с проверкой (5) и широко используемой аппроксимации (7).

Авторы признательны И.П.Ильчишину за предоставление красителя PD-3. Один из авторов (Е.А.) признателен А.Сабо (A.Szabo) и К.Заннони (C.Zannoni) за полезное обсуждение проблемы на Семинаре Института перспективных исследований НАТО, а также руководителю Семинара Дж.Лакхэрсту (G.R.Luckhurst) и Научному Комитету НАТО за финансовую поддержку своего участия в работе Семинара.

1. Е.И.Кац, В.В.Лебедев, Динамика жидких кристаллов, М.: Наука, 1988.

2. The Molecular Dynamics of Liquid Crystals: Proc. of NATO Advanced Study Institute. Ed. by G.R.Luckhurst, D.Reidel Publ., Dordrecht, Holland, 1992.

3. L.B.-A.Johansson, Chem. Phys. Lett. **118**, 516 (1985).
4. Е.В.Гордеев, В.К.Долганов, В.В.Коршунов, Письма в ЖЭТФ **43**, 592 (1986).
5. В.А.Кизель, В.А.Склярук, Д.Д.Топтыгин, Ш.Д.Хан-Магомедова, Письма в ЖЭТФ **44**, 28 (1986).
6. A.Arcioni, F.Bertinelly, R.Tarroni, C.Zannoni, Mol. Phys. **61**, 1161 (1987).
7. Polarized Spectroscopy of Ordered Systems: Proc. of NATO Advanced Study Institute, Ed. by B.Samori and E.W.Thulstrup, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Holland, 1988.
8. J.J.Fisz, Chem Phys. **132**, 303 (1989).
9. I.Dozov, S.Ternkin, N.Kirov, Liq. Cryst. **8**, 727 (1990).
10. Е.М.Аверьянов, ЖЭТФ **103**, в.6 (1993).
11. Е.М.Аверьянов, М.А.Осинов, УФН **160**, в.5, 89; в.10, 206 (1990).
12. Е.М.Аверьянов, В.А.Жуйков, В.Я.Зырянов и др., ЖЭТФ **86**, 2111 (1984).
13. M.P.Fontana, R.Rosi, N.Kirov, I.Dozov, Phys. Rev. Lett. **56**, 1708 (1986); Phys. Rev. A **33**, 4132 (1986).