

# Фотоэлектронные свойства самоупорядоченной молекулярно-дисперсной структуры на основе раствора полярного красителя в жидкокристаллической матрице

© Ю.П. Пирятинский, М.М. Севрюкова

Институт физики Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

E-mail: yurpyat@iop.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 6 марта 2007 г.)

Из анализа спектров фотолюминесценции и нелинейных оптических свойств установлено влияние агрегации полярного красителя в жидкокристаллической матрице на образование упорядоченной молекулярно-дисперсной структуры. При агрегации красителя в жидкокристаллической матрице имеется определенная его концентрация, ниже которой при лазерном возбуждении (1064 nm) наблюдается только генерация второй гармоники, а выше — еще и интенсивная двухфотонно-возбуждаемая фотолюминесценция. Установлено, что внешнее электрическое поле и интенсивная ультрафиолетовая подсветка могут изменять не только ориентацию молекул, но и условия их агрегации.

PACS: 78.55.-m, 42.70.Df, 42.65.Ky

## 1. Введение

Жидкие кристаллы (LC), обладающие одновременно свойствами кристалла и жидкости, легко изменяют свою ориентацию под влиянием слабых внешних воздействий, что делает их веществами с легко управляемыми свойствами. При введении молекул некоторых красителей в жидкокристаллическую матрицу наблюдается их ориентационное упорядочение [1–4] и усиление нелинейных оптических свойств [2–4]. Ориентационная упорядоченность молекул красителя в LC-матрице обычно связывается с анизотропией их физических свойств и сильно вытянутой формой. Сама LC-матрица обладает слабыми нелинейными оптическими свойствами, однако ориентационная упорядоченность красителя и часто наблюдаемый коллективный отклик молекул красителя в LC-матрице на слабые внешние воздействия открывают широкие возможности для использования таких систем в нелинейной оптике. Есть основания считать, что значительное усиление нелинейных оптических свойств растворов красителя в LC-матрице во многих случаях определяется коллективными свойствами агрегированных молекул красителя и образованием молекулярно-дисперсных структур. Для направленного синтеза новых материалов необходимо иметь ясное представление о влиянии на нелинейно-оптические свойства как их молекулярной, так и надмолекулярной структуры.

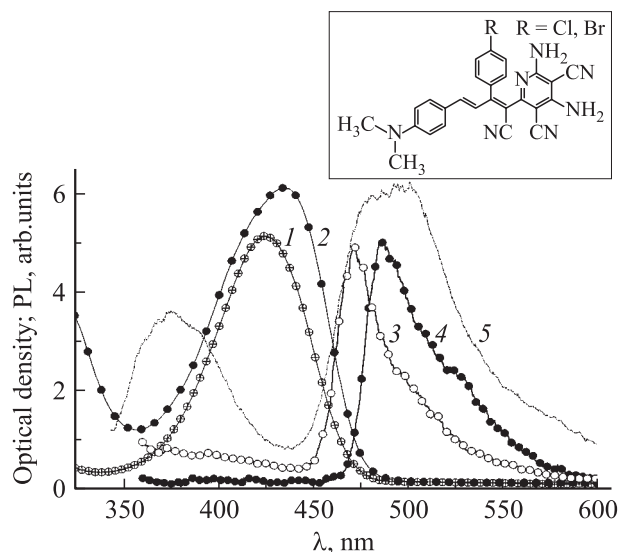
В работе [1] нами наблюдалась *J*-агрегация молекул астроблоксина и образование молекулярно-дисперсной структуры в LC-матрице цианобифенила. Такие структуры обладали высокой кубической нелинейностью и при низком уровне инфракрасного (IR) лазерного возбуждения для них наблюдалась интенсивная ап-конверсионная фотолюминесценция (PL) в видимой области спектра, обусловленная двухфотонным поглощением.

В настоящей работе рассмотрено влияние агрегации молекул полярного красителя в LC-матрице 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила (5CB) на их PL и нелинейные оптические свойства. Имея вытянутую форму, молекулы красителя и наноагрегаты из них ориентируются вдоль молекул LC и образуют упорядоченные ансамбли. В отличие от астроблоксина кристаллы исследуемого красителя нецентросимметричны и при введении этого красителя в LC-матрицу наблюдались генерация второй гармоники (SGG) и двухфотонно-возбуждаемая PL (TPL). Интенсивность ап-конверсионного излучения существенно зависела от концентрации красителя. Поскольку SGG может происходить лишь в нецентросимметричных молекулярных структурах, по возникновению и интенсивности SGG можно было следить за образованием нецентросимметричных наноагрегатов красителя и упорядоченных ансамблей из них.

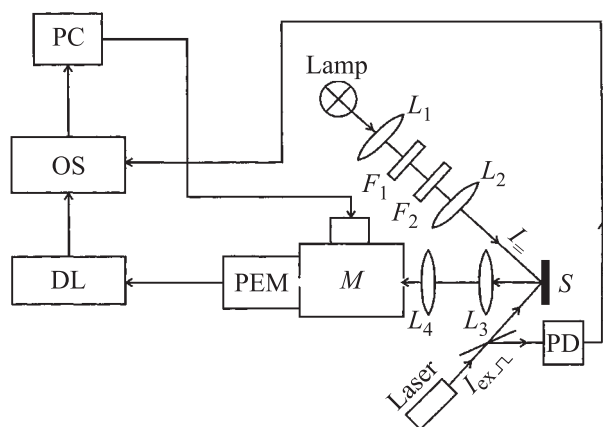
## 2. Материалы и методика эксперимента

Изучены разрешенные во времени и стационарные спектры растворов красителя 1-(4-диметиламинофенил)-3-(4-бромфенил)-4-циано-4-(2,4-диамино-3,5-дицианопиридинил)-1,3-бутадиев (*D*Br) в жидко- и твердоткристаллической матрицах 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила (5CB), а также в ацетонитриле при одно- и двухфотонном лазерном возбуждении. Структурная формула молекулы красителя приведена на вставке к рис. 1.

Для приготовления растворов 5CB-*D*Br краситель *D*Br в необходимых весовых пропорциях смешивался в LC и подогревался до 70–80°C. При этих температурах большая часть красителя *D*Br находится в растворе в молекулярной форме. 5CB имеет температуры фазовых переходов кристалл-LC и LC-изотропная жидкость, равные 18 и 35°C. При переходе раствора 5CB-*D*Br из



**Рис. 1.** Спектры поглощения и PL молекулярных растворов красителя *DBr* в ацетонитриле и LC 5CB. 1,3 — соответственно поглощение (301 К) и PL (77 К) раствора *DBr* в ацетонитриле; 2,4 — соответственно поглощение и PL свежеприготовленного раствора 5CB–*DBr* (301 К); 5 — PL раствора 5CB–*DBr* (77 К). На вставке показана структурная формула молекулы красителя.



**Рис. 2.** Схема спектральной установки. *M* — монохроматор, PEM — ФЭУ, DL — линия задержки, OS — импульсный стробоскопический осциллограф, PC — компьютер, *S* — образец, *L*<sub>1</sub>, *L*<sub>2</sub>, *L*<sub>3</sub>, *L*<sub>4</sub> — линзы, *F*<sub>1</sub>, *F*<sub>2</sub> — фильтры, Lamp — ртутная лампа ДРШ-250-2; PD — фотодиод, Laser — лазер.

изотропной в LC-фазу, что достигается понижением температуры, растворимость красителя существенно падает. В LC-растворе происходит агрегация молекул красителя с образованием коллоидов. При концентрациях *DBr* в растворе значительно выше порога растворимости образуется молекулярно-дисперсная структура.

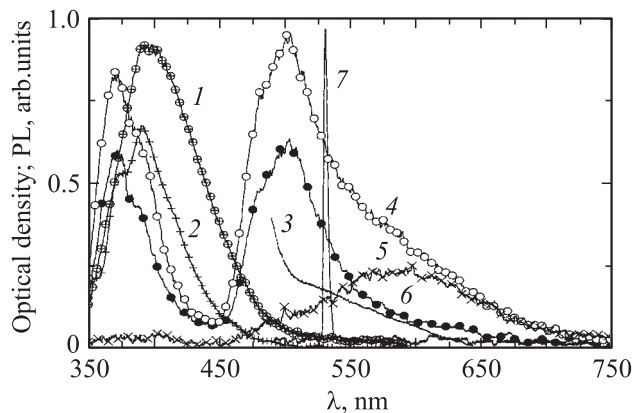
Как показано далее, образование коллоидов сопровождается появлением в спектрах PL полос, характерных для монокристаллов *DBr*. По этой причине можно

предположить, что ядра коллоидов представляют собой нецентросимметричные кристаллические наноагрегаты из молекул *DBr*, которые в дальнейшем взаимодействуют как с молекулами 5CB, так и с *DBr*. При дальнейшем увеличении концентрации *DBr* наблюдается рост коллоидов и выпадение их в осадок с образованием геля. Выпавший в осадок гель по спектрам PL имеет много общего с кристаллами *DBr*, однако в отличие от них характеризуется высокой пластичностью и более низкой температурой плавления. Использование LC в качестве растворителя позволяло задавать определенную ориентацию молекул и наноагрегатов *DBr* относительно поля директора в LC-ячейке и влиять на нее внешним электрическим полем. Для этой цели растворы помещались между двумя кварцевыми пластинами с ориентантом или нанесенными прозрачными электродами из проводящего слоя — смеси оксидов индия и олова (ITO). Задавались как гомеотропная, так и планарная ориентация LC.

Для возбуждения PL использовались: излучение азотного лазера ( $\lambda_e = 337.1$  nm, длительность возбуждающего импульса  $t_1 = 9$  ns, мощность излучения в импульсе  $N = 5$  kWt, частота повторения импульса  $f = 100$  Hz), основное излучение Nd:YAG лазера ( $\lambda_e = 1064$  nm,  $t_1 = 10$  ns,  $N = 0.05$ – $1.0$  MWt,  $f = 50$  Hz) и вторая гармоника Nd:YAG лазера ( $\lambda_e = 532$  nm,  $N = 0.1$ – $0.5$  MWt,  $f = 50$  Hz). Регистрация разрешенной во времени PL осуществлялась с помощью стробоскопической системы [4,5], которая позволяла записывать кинетику и спектры PL с различной временной задержкой  $t_d$  относительно лазерного импульса. Временное разрешение установки при определении времени жизни PL порядка 0.1 ns, а при измерении спектров PL — 0.7 ns. В качестве спектрального прибора использовался монохроматор МДР-12. Спектральная ширина щели при измерении спектров PL составляла 0.2–0.4 nm. Схема спектральной установки представлена на рис. 2.

### 3. Поглощение и однофотонно-возбуждаемая PL

В основном состоянии молекулы *DBr* полярны за счет частичного переноса электрона от донорных диметиламино-групп к акцепторным циано-группам. Максимум поглощения молекулярных ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $T = 301$  K) растворов *DBr* в ацетонитриле, связанный с внутримолекулярным переносом заряда, находится при 425 nm (рис. 1, кривая 1). В возбужденном состоянии разделение зарядов увеличивается, за счет чего дипольный момент молекулы существенно возрастает и максимум полосы PL имеет значительный Stokes сдвиг. Для слабоконцентрированных ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/l) растворов *DBr* в ацетонитриле при комнатной температуре и 77 K максимум молекулярного излучения *DBr* находится при 473 nm (рис. 1, кривая 3).



**Рис. 3.** Спектры PL молекулярно-дисперсной системы 5CB–DBr. 1, 2 — стационарная PL исходного LC 5CB при 301 и 4.2 К соответственно; 3 — край полосы поглощения коллоидов 5CB–DBr; 4 — стационарная PL раствора 5CB–DBr; 5, 6 — разрешенная во времени PL растворов 5CB–DBr, измеренная при временах задержки 15 и 0.7 ns соответственно; 7 — PL при возбуждении сфокусированным лазерным пучком  $\lambda = 1064$  nm.

При малых концентрациях DBr в LC-матрице и ацетонитриле их спектры поглощения подобны. Однако в спектрах PL этих растворов наблюдаются существенные различия, связанные с тем, что при комнатной температуре большая часть молекул DBr в LC-матрице находится в преддимерных состояниях и в возбужденном состоянии образует эксиплексы с молекулами 5CB.

На рис. 1 кривой 2 представлен спектр поглощения свежеприготовленного раствора 5CB–DBr с концентрацией красителя, близкой к 1 wt.%. Поскольку поглощение LC 5CB находится в спектральной области  $\lambda < 300$  nm, полосу 435 nm можно связать с молекулярным поглощением DBr. В спектрах PL этого раствора (кривая 5) при 301 К в области  $\lambda > 450$  nm наблюдается широкая полоса, представляющая суперпозицию полос с максимумами при 480 и 505 nm, которые отвечают за излучение молекул DBr и эксиплексов 5CB–DBr. При 77 К из-за структурных затруднений при образовании эксиплексов наблюдается только молекулярное излучение DBr (кривая 4).

Эксиплексы — комплексы, образующиеся при взаимодействии возбужденных молекул с донорами или акцепторами электрона, — играют важную роль во многих фотофизических и фотобиологических процессах. Эксиплексы являются промежуточными продуктами реакции межмолекулярного переноса электрона в возбужденном состоянии. Образование эксиплексов между молекулами 5CB и DBr происходит таким образом, что в основном состоянии их статические дипольные моменты взаимно компенсируются и они образуют центросимметричную систему. Это подтверждается тем, что при интенсивном ИР-лазерном возбуждении свежеприготовленного раствора DBr в 5CB или той же концентрации в ацетонитриле SGG не наблюдается.

С течением времени после приготовления исследуемого выше раствора DBr в 5CB образуется полярная молекулярно-дисперсная система, в которой одна часть молекул DBr образует преддимерные структуры 5CB–DBr, а другая — коллоиды, представляющие собой полярные наноагрегаты, равномерно распределенные и ориентированные в LC-матрице. Спектральные характеристики этого раствора представлены на рис. 3.

При возбуждении этого молекулярно-дисперсного раствора сфокусированным ( $d = 1$  mm) лазерным пучком на длине волны 1064 nm наблюдается SGG (рис. 3, кривая 7) при измерении сигнала в геометрии обратного рассеяния. Это свидетельствует о качественных изменениях в растворе: образовании полярных наноагрегатов и их ориентационной упорядоченности в LC-матрице. После возбуждения молекулярно-дисперсного раствора сфокусированным ИР-лазерным пучком интенсивность SGG медленно меняется, что может свидетельствовать о дополнительной ориентации полярных частиц в поле лазерного излучения. Таким образом, по возникновению SGG можно судить об образовании в растворе 5CB–DBr упорядоченного ансамбля из нецентросимметричных наноагрегатов при определенной концентрации красителя DBr. Проведенные нами исследования показали, что при замене в молекуле DBr атома Br на Cl сигнал SGG пропадает. Согласно расчетным данным [6], для близких молекулярных соединений с Cl и Br величины сигналов SGG близки. Следовательно, макроскопическая нелинейность определяется главным образом особенностями кристаллической структуры и типом упаковки молекул DBr в элементарной ячейке.

Исследование спектров PL позволяет судить о молекулярной структуре и процессах взаимодействия в молекулярно-дисперсном растворе. На рис. 3 для сравнения представлены спектр стационарной PL исходного LC 5CB (кривые 1, 2) и спектры стационарной (кривая 4) и разрешенной во времени (кривые 5, 6) PL молекулярно-дисперсной системы при лазерном возбуждении  $\lambda = 337$  nm. При ультрафиолетовом (UV) возбуждении наблюдается излучение как LC-матрицы ( $\lambda < 450$  nm), так и растворенного в ней красителя ( $\lambda > 450$  nm). Спектры PL 5CB измерены при 301 К (кривая 1) и 4.2 К (кривая 2). Спектры PL раствора 5CB–DBr измерены при 301 К.

PL 5CB в молекулярном и LC-состояниях изучена в ряде работ [5, 7–9]. Для LC 5CB в спектральной области 340–360 nm можно выделить полосу (в виде „плеча“), поляризованную вдоль длинной оси молекулы и связанную с мономерным излучением из  $^1L_a$ -состояния [8]. В спектрах поглощения и возбуждения PL ей соответствует полоса 280 nm. С длинноволновой стороны от полосы мономерной PL методом разделенной во времени спектроскопии можно выделить полосы 375, 395 и 405 nm [5], соответствующие различным ассоциатам молекул 5CB. PL с большим временем жизни ( $\tau = 22$  ns) в полосе 400–405 nm (рис. 3, кривая 1) характерна

для классических эксимеров. Соответствующие преддимерные пары обычно образуются из некомпланарных молекул 5CB по типу сэндвичевой упаковки. Из-за стерических ограничений в основном состоянии молекулы 5CB в таких парах находятся на существенном расстоянии друг от друга (0.4–0.6 nm). В возбужденном состоянии молекулы 5CB уплотняются [5] и сближаются на расстояние до 0.35 nm, что приводит к усилению их взаимодействия и формированию эксимеров. При взаимодействии с молекулами DBr одна из молекул 5CB в преддимерной паре замещается на молекулу DBr. В возбужденном состоянии такая смешанная преддимерная пара 5CB–DBr дает эксиплексное излучение. Основное отличие эксиплексного излучения от эксимерного состоит в том, что оно возникает между двумя разными молекулами и связано со значительным межмолекулярным переносом электрона в возбужденном состоянии, в то время как эксимерное большей частью обусловлено межмолекулярным резонансным переносом энергии. При низких температурах ( $T < 77$  K) из-за стерических препятствий эксимерная полоса 405 nm не наблюдается, а проявляется только молекулярное излучение и излучение физических димеров — полосы 375 и 395 nm.

Полосы PL 375 и 395 nm хорошо видны в низкотемпературных спектрах PL 5CB (рис. 3, кривая 2,  $T = 4.2$  K). Последний факт указывает на то, что это свечение не имеет активационного характера и не связано с эксимерами. Предполагается, что эти полосы соответствуют физическим димерам со связью гораздо более сильной, чем в преддимерных парах, порождающих эксимеры при фотовозбуждении. В спектрах возбуждения PL LC 5CB [5] полосам PL 375 и 395 nm соответствуют полосы 265 и 310 nm, смещенные в коротковолновую и длинноволновую стороны по отношению к мономерной полосе поглощения 280 nm. Это дает основания предполагать, что в макрообъеме 5CB образуются димеры как по *H*-, так и по *J*-типу агрегации (соответственно с сэндвичевой и линейной упаковкой). В таком предположении полоса PL 395 nm соответствует димерам *J*-типа. Полоса 375 nm может соответствовать *H*-димерам, если излучение происходит из частично релаксированного состояния. Димеры *H*-типа могут образовывать только достаточно компланарные конформеры. В возбужденном состоянии они способны приближаться друг к другу на расстояние, на котором проявляются их коллективные свойства. Таким образом, наличие нескольких полос PL в длинноволновой области спектра легко объяснить сосуществованием различных молекулярных ассоциатов (преддимерных и димерных пар) *H*- и *J*-типа, образованных молекулами с разной стереометрией и степенью связи.

Наличие уже в исходной LC-матрице различного вида агрегированных форм молекул 5CB должно приводить к тому, что в молекулярно-дисперсном растворе 5CB–DBr наряду с преддимерными парами 5CB–DBr образуются и более сложные смешанные агрегаты *H*- и *J*-типа. В спектре PL (рис. 3, кривая 4) молекулярно-

дисперсного раствора 5CB–DBr можно выделить полосы 375, 505 и 580 nm. За счет образования эксиплексов с молекулами DBr молекулярная и эксимерная PL 5CB в спектральной области  $\lambda < 405$  nm потухли, время жизни PL уменьшается до 0.3 ns. PL в этой спектральной области определяется в основном излучением физических димеров 5CB *H*-типа. PL в области  $\lambda > 450$  nm можно связать с излучением молекулярной и агрегированных форм DBr. В стационарном спектре PL (кривая 4) наблюдается интенсивная полоса эксиплексного излучения 5CB–DBr с максимумом при 505 nm. На ее длинноволновом крыле (для  $\lambda > 520$  nm) проявляется излучение более сложных агрегированных форм красителя, которое можно выделить при временном разрешении спектров. В спектрах PL (кривая 6), измеренных с задержкой  $t_d = 0.7$  ns после начала возбуждения образца лазерным импульсом, преобладает эксиплексное (5CB–DBr)-излучение — полоса 505 nm. Мономерное излучение красителя DBr в значительной степени потухло за счет образования эксиплексов и проявляется в виде слабого коротковолнового плеча. Время жизни PL в полосе 505 nm равно 0.3 ns, что близко к времени жизни PL молекул LC в преддимерных парах.

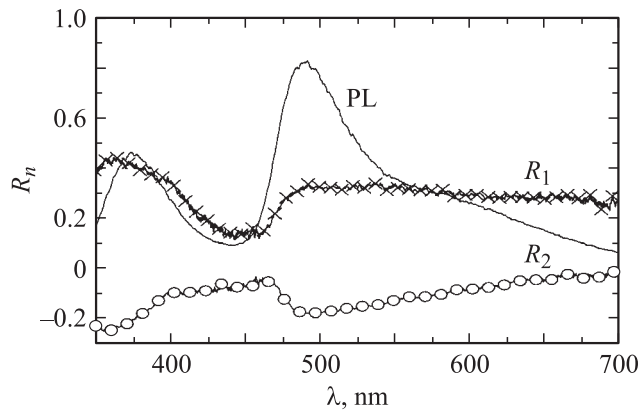
Обращает на себя внимание тот факт, что при переходе к коллоидному раствору в спектрах PL LC-матрицы существенно падает интенсивность полосы 395 nm, связанной с образованием *J*-ассоциатов 5CB. Данный факт свидетельствует о том, что наряду с образованием эксиплексов между молекулами 5CB и DBr в коллоидах образуются более сложные смешанные линейные агрегаты. О линейности агрегатов можно судить по исследованиям анизотропии PL. Если эксиплексы 5CB–DBr агрегируются по *H*-типу, то более сложные линейные агрегаты, спектр излучения которых находится с длинноволновой стороны от полосы 505 nm эксиплексного излучения, образуются по *J*-типу. Чем протяженней агрегат, тем больше сдвинута в длинноволновую область спектра полоса его излучения. Широкую бесструктурную полосу 580 nm (кривая 5), которая наблюдается в разрешенных во времени спектрах при временах задержки  $t_d = 15$  ns, можно связать с излучением равномерно распределенных в объеме коллоидов — более сложных наноагрегатов, нежели эксиплексы. Время жизни PL в полосе 580 nm составляет 7.5 ns.

#### 4. Дихроизм в спектрах PL

Исследование анизотропии PL позволяет установить ориентацию дипольных моментов перехода относительно конфигурации молекул и наноагрегатов в молекулярно-дисперсной системе. Величина анизотропии  $R_n$  PL по определению [10] равна

$$R_n = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp}), \quad (1)$$

где  $I_{\parallel}$  — интенсивность компоненты PL, линейно поляризованной параллельно, а  $I_{\perp}$  — перпендикулярно плос-



**Рис. 4.** Спектры анизотропии ( $R_1, R_2$ ) и PL коллоидного раствора 5CB–DBr.

кости поляризации возбуждающего света (направлению вектора электрического поля  $\mathbf{E}$  световой волны).

Анизотропия PL измерялась для двух случаев:  $R_1$  — когда вектор  $\mathbf{E}$  световой волны был параллелен оси ориентации молекул LC в измерительной ячейке, и  $R_2$  — когда вектор  $\mathbf{E}$  перпендикулярен оси ориентации молекул. При отсутствии переноса энергии свет поглощают только те молекулы, вектор переходного дипольного момента которых лежит в одной плоскости с вектором электрического поля возбуждающего света. И поэтому возбужденными, а следовательно, и флуоресцирующими оказываются определенным образом ориентированные молекулы. Теория поляризации PL рассмотрена в [10,11]. Она показывает, в частности, что в случае неподвижных хаотически ориентированных молекул значения  $R_n$  зависят от угла  $\theta$  между векторами дипольных моментов переходов поглощения и испускания [5] как

$$R_n = (3 \cos^2 \theta - 1)/5. \quad (2)$$

У многих молекул угол  $\theta$  принимает значение либо 0, либо  $90^\circ$ . Тогда степень анизотропии равна 0.4 и  $-0.2$ . Для полностью анизотропных молекулярных слоев при возбуждении светом  $E$  параллельно оси ориентации параметр анизотропии  $R_1$  должен равняться единице.

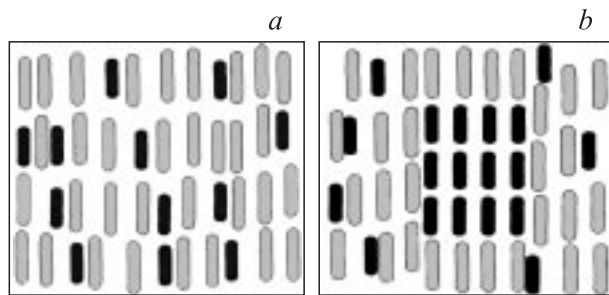
На рис. 4 изображены спектры анизотропии  $R_n$  коллоидного раствора 5CB–DBr. Образец толщиной  $20 \mu\text{m}$  и планарной ориентацией при температуре 296 K возбуждался вертикально поляризованным лазерным излучением с  $\lambda_e = 337 \text{ nm}$ . Кривая  $R_1$  соответствует ситуации, когда образец осью ориентации установлен параллельно направлению лазерного возбуждения, а кривая  $R_2$  относится к случаю, когда образец ориентирован ортогонально направлению поляризации лазерного излучения. Имея вытянутую форму, молекулы 5CB ориентируются в LC-слое преимущественно вдоль оси ориентации. Что касается молекул DBr, то ожидается, что они своими длинными осями будут ориентироваться также параллельно молекулам 5CB.

Графики зависимости  $R_n$  от длины волны (рис. 4) показывают, что существуют два направления дипольных моментов перехода, обусловленные агрегацией молекул 5CB и DBr. Основной дипольный момент перехода ориентирован вдоль длинных осей молекул 5CB и DBr и дает положительную анизотропию. Максимальное поглощение света происходит в том случае, когда вектор электрического поля света  $E$  параллелен длинной оси 5CB и DBr.

Действительно, значение  $R_1$  в области излучения матрицы 5CB (область излучения физических димеров — 375 nm) близко к 0.6, что свидетельствует о достаточно высокой ориентации молекул 5CB вдоль направления оси директора LC. В области излучения эксиплексов  $R_1 = 0.4$ , а  $R_2 = -0.2$ . Отрицательное значение  $R_2$  в области излучения эксиплексов свидетельствует о том, что наряду с селективным возбуждением и излучением состояний  $^1L_a$  с переходным моментом, ориентированным вдоль длинной оси молекул 5CB, имеется компонента излучения с переходным моментом, ортогональным длинной оси молекулы. Такая компонента обусловлена H-агрегацией молекул DBr и наличием ортогонального момента перехода, возникающего из-за переноса электрона между его донорными и акцепторными частями. Анизотропия PL в области  $\lambda > 505 \text{ nm}$  характерна для преимущественно одномерных молекулярных агрегатов, которые своими дипольными моментами перехода ориентируются в LC-матрице в направлении директора. При возбуждении агрегата перпендикулярно его ориентации анизотропия близка к нулю. В низкотемпературных спектрах PL этим агрегатам отвечают полосы 518 и 550 nm, связанные с проявлением экситонных свойств — молекулярных (полоса 518 nm) и с переносом заряда (полоса 550 nm). Проявление квазиодномерных экситонных свойств характерно для некоторых кристаллов с внутримолекулярным переносом заряда [12], в том числе и для монокристаллов DBr, у которых длинные оси молекул и дипольный момент перехода для экситонов Френкеля сорентированы в одном направлении, в то время как для экситонов с переносом заряда (СТ-экситонов) — ортогонально этому направлению.

При малых концентрациях молекулы DBr по размерам близки к молекулам 5CB и замещают их в преддимерных парах, ориентируясь в таком же направлении. В возбужденном состоянии они образуют эксиплексы 5CB–DBr (рис. 5, a). При увеличении концентрации молекул DBr в объеме LC-матрицы образуются небольшие линейные агрегаты (рис. 5, b). В спектрах PL это проявляется в виде полос, смещенных в длинноволновую сторону от эксиплексной полосы и поляризованных преимущественно в направлении оси директора. Исследование поляризационных спектров отражения монокристаллов DBr показало, что плоскости молекул DBr в них ориентированы перпендикулярно направлению роста кристалла. Сами монокристаллы DBr имеют сильно вытянутую форму в направлении роста. Очевидно, что такая ситуация может сохраняться и в кристаллических наноагрегатах DBr в





**Рис. 5.** Схематическое изображение эксиплексов 5CB-DBr (a) и полярных наноагрегатов DBr (b) в LC-матрице.

LC-матрице. Увеличение агрегата в направлении роста кристалла может приводить к его переориентации, когда длинная ось агрегата будет параллельна оси директора, а оси молекул DBr — перпендикулярны. С другой стороны, рост агрегатов приводит к выпаданию их в осадок и образованию геля. Действительно, исследование спектров PL агрегатов DBr в геле показало, что в них наблюдается полоса 600 nm, характерная для монокристаллов.

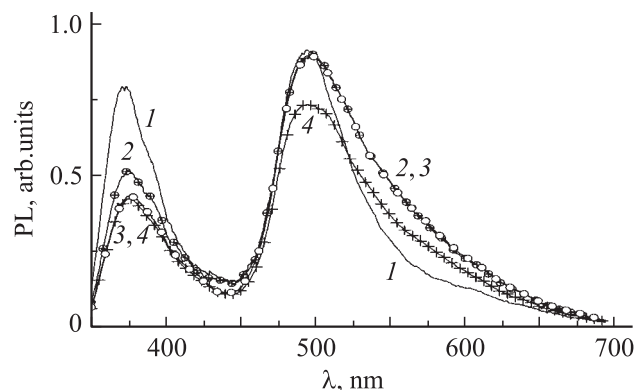
## 5. Влияние внешних воздействий на агрегацию молекул и анизотропию PL

На агрегацию молекул в молекулярно-дисперсном растворе 5CB-DBr можно влиять интенсивной подсветкой раствора и внешним электрическим полем. Если при измерении спектров PL, вызванной импульсным возбуждением лазера на длине волны 337 nm, с наносекундным (ns) временным разрешением раствор освещать дополнительным интенсивным стационарным световым потоком от ртутной лампы высокого давления ДРШ-250-2 (рис. 2) через определенные фильтры, в спектрах PL наблюдаются изменения. При измерениях PL с ns-временным разрешением стационарный спектр PL не дает вклада в зондируемый ns-спектр PL. Если в такой геометрии измерения перекрыть лазерный пучок, а стационарную подсветку оставить, то измерительная установка не регистрирует стационарную PL. Наибольшее влияние на ns-спектры PL оказывает подсветка с  $\lambda < 500$  nm. Влияние стационарной подсветки на ns-спектры PL может быть связано с фотохимическими и структурными изменениями в молекулярно-дисперсной системе 5CB-DBr. Можно сказать, что влияние UV-подсветки не является фотохимическим, поскольку исходные спектры PL восстанавливаются через несколько минут после прекращения подсветки.

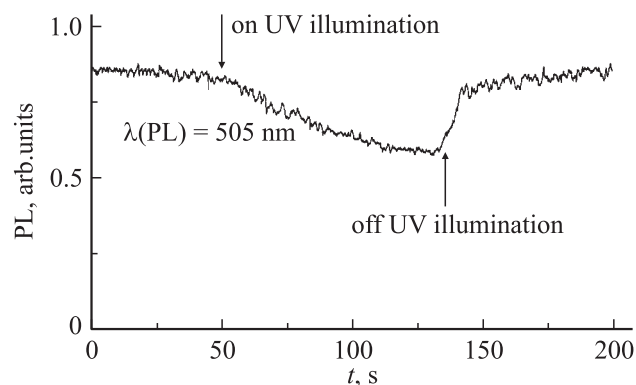
На рис. 6 приведены спектры PL молекулярно-дисперсной системы, измеренные с ns-временным разрешением. Слой молекулярно-дисперсного раствора толщиной 100  $\mu\text{m}$  находился между двумя кварцевыми пла-

стинами и не был сориентирован. Кривая 1 представляет собой исходный ns-спектр PL, кривая 4 — ns-спектр PL при интенсивной дополнительной подсветке линией ртути  $\lambda = 365$  nm. Видно, что в спектре PL наблюдается тушение полос 375 и 505 nm, т.е. в области димерного излучения LC 5CB и эксиплексного излучения 5CB-DBr. Также наблюдается усиление излучения агрегатов в спектральной области  $\lambda > 505$  nm. После снятия стационарной подсветки в ns-спектре PL (кривая 2) интенсивность полосы 505 nm восстанавливается, наблюдается усиление PL агрегатов в области  $\lambda > 505$  nm, а потушенной остается полоса 375 nm. Кинетика PL на длине волны  $\lambda = 505$  nm при включении и выключении UV-подсветки представлена на рис. 7. Время восстановления спектра после воздействия подсветки составляет примерно 2 min. Переход к исходному спектру (кривая 1) требует более длительного времени. Последующие циклы измерения спектров PL без подсветки и с подсветкой колеблются между кривыми 2, 4, 3 (рис. 6).

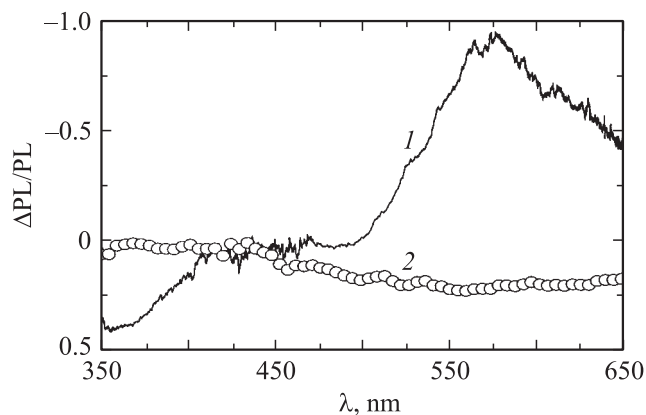
На рис. 8 представлены относительные изменения в спектрах импульсной PL под воздействием стационарной подсветки. Кривая 1 ( $\Delta\text{PL}/\text{PL} = (\text{PL}(2) - \text{PL}(1))/\text{PL}(1)$ , данные PL из рис. 6) от-



**Рис. 6.** Спектры PL молекулярно-дисперсной системы 5CB-DBr, измеренные с ns-разрешением без подсветки (1, 2) и при дополнительной подсветке ртутной лампой (3, 4).



**Рис. 7.** Кинетика PL на длине волны 505 nm при включении и выключении UV-подсветки.



**Рис. 8.** Относительные изменения в спектрах PL после прекращения подсветки (1) и во время ее действия (2).

ражает остаточные изменения в спектрах PL после прекращения подсветки. Кривая 2 ( $\Delta PL/PL = ((PL(4) - PL(2))/PL(2))$ , данные PL из рис. 6) отражает изменения в спектрах PL, измеренных одновременно с подсветкой. Из приведенных спектров (рис. 6, 8) и динамики тушения (рис. 7) PL при стационарной подсветке следует, что имеются два механизма влияния подсветки на спектры PL. Увеличение интенсивности PL после прекращения подсветки в области излучения агрегатов ( $\lambda > 500$  nm) можно связать с их ростом за счет „прилипания“ к ним близкорасположенных возбужденных молекул из преддимерных пар. Уменьшение концентрации преддимерных пар за счет их взаимодействия с агрегатами может вести к тушению PL в области излучения эксиплексов и преддимерных пар 5CB. Тушение PL в широкой спектральной области при подсветке также можно связать с переориентацией (селективная фотоориентация) молекулярных агрегатов, для которых дипольный момент перехода и наведенный при подсветке дипольный момент (связанный с межмолекулярным переносом заряда) различаются по направлению. Взаимодействуя через наведенный дипольный момент со световой волной, такие агрегаты стремятся переориентироваться, что и приводит к тушению PL. После прекращения подсветки наблюдается температурная релаксация молекулярно-дисперсной структуры в устойчивое состояние.

## 6. Влияние электрического поля на PL молекулярно-коллоидного раствора 5CB–DBr

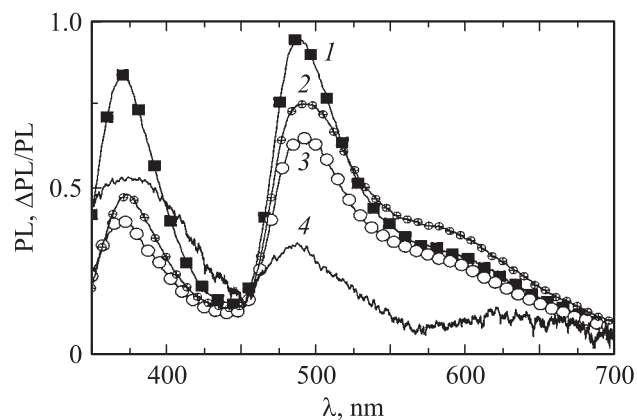
Вследствие того что молекулы красителя и агрегаты из них имеют вытянутую форму, их ориентация в гомеотропной ячейке должна быть также гомеотропной. В электрическом поле происходит быстрая переориентация молекул красителя в гомеотропной ячейке со значительной долей планарной ориентации. При этом

наблюдаются изменения в PL как LC, так и растворенного в нем красителя. В возбужденном состоянии эксиплексы из-за межмолекулярного переноса заряда представляют собой полярные молекулярные структуры, на ориентацию которых в LC-матрице также может оказывать влияние внешнее электрическое поле.

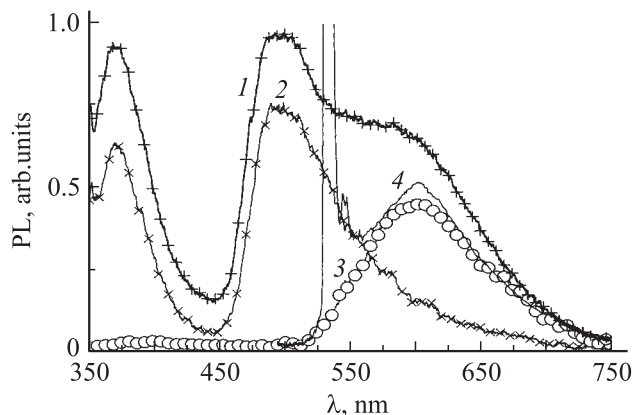
На рис. 9 представлены спектры стационарной PL в частично разупорядоченной области ячейки без приложенного напряжения (кривые 1, 2) и под напряжением 1 V, изменяющимся с частотой  $f = 1$  kHz (кривая 3). Кривая 1 представляет исходный спектр PL свежеприготовленного молекулярно-коллоидного раствора, кривая 3 — спектр с приложенным напряжением  $U$ . Кривая 4 отражает относительные изменения  $\Delta PL/PL(0) = (PL(0) - PL(1 V))/PL(0)$  в спектре PL при воздействии напряжения.

Эксперименты показали, что в области ячейки с малой долей планарной ориентации влияние электрических полей с напряжениями меньше 100 V на интенсивность PL практически отсутствует (не отображено на рисунке). Тушение PL происходит главным образом в разупорядоченной области образца. Причем большее влияние приложенное электрическое поле оказывает на PL в области излучения LC (350–400 nm) и в полосе эксиплекса (490–505 nm), а меньшее — на излучение протяженных агрегатов красителя DBr в полосе 590 nm.

Наблюдаемые изменения в спектрах PL LC с растворенным в нем красителем под воздействием электрического поля объясняются тем, что часть молекул LC и DBr в гомеотропной ячейке имеет планарную ориентацию и под воздействием электрического поля ориентация меняется на гомеотропную. Тушение PL связано с тем, что главный дипольный момент оптического перехода в молекуле красителя направлен вдоль длинной оси молекулы, поэтому переориентация таких молекул приводит к уменьшению поглощения и, как следствие, к уменьшению интенсивности PL. С течением



**Рис. 9.** Спектры стационарной PL в частично разупорядоченной области LC-ячейки без приложенного электрического поля (1, 2) и под напряжением 1 V ( $f = 10$  kHz) (3). 4 — относительные изменения в спектре PL при воздействии напряжения.



**Рис. 10.** Спектры одно- (1–3) и двухфотонно-возбуждаемой (4) PL в области геля молекулярно-дисперсной системы 5CB–DBr при 301 К. 1 — стационарная PL; 2, 3 — разрешенная во времени PL при временах задержки 0.7 и 20 ns соответственно; 4 — SGG и PL при возбуждении лазерным пучком  $\lambda = 1064$  nm.

времени после нескольких циклов воздействия напряжения тушение PL в указанных выше спектральных областях уменьшается и спектр PL принимает вид, представленный на рис. 9 кривой 2.

Мы видим, что в спектре наблюдаются такие же изменения, как и в случае интенсивной стационарной UV-подсветки (рис. 6). Видно, что в обоих случаях имеется медленный процесс переориентации возбужденных молекулярных диполей либо под воздействием приложенного внешнего напряжения, либо под воздействием света, который приводит к тушению димерной (5CB) и эксиплексной (5CB–DBr) PL и росту PL протяженных агрегатов. Очевидно, что при некотором критическом угле между возбужденными молекулами 5CB, 5CB–DBr и близкими по ориентации к ним линейными агрегатами возникает такое взаимодействие, которое приводит к росту агрегатов. Таким образом, прикладывая внешнее электрическое поле или воздействуя на молекулярно-коллоидную систему 5CB–DBr внешней интенсивной UV-подсветкой ( $\lambda < 400$  nm), можно переориентировать полярные молекулы и влиять на процессы их агрегации.

### 7. Ап-конверсионная PL

При концентрации DBr в LC-матрице больше 10 wt.% после приготовления раствора при комнатной температуре наблюдается увеличение размеров коллоидов и выпадение их в осадок с образованием геля. На рис. 10 представлены спектры PL при возбуждении в области геля. Стационарные спектры PL молекулярно-дисперсного раствора и геля при комнатной температуре (рис. 10, кривая 1) для  $\lambda < 450$  nm подобны. Различия наблюдаются в спектральной области для  $\lambda > 450$  nm. С увеличением концентрации красителя относитель-

ная интенсивность PL в этой области увеличивается. Кривые 2 и 3 отображают спектр однофотонно-возбуждаемой PL с временем задержки 0.7 и 20 ns соответственно. В зависимости от концентрации DBr в LC-матрице и времени задержки в разрешенных во времени спектрах PL максимум длинноволновой полосы PL смещается от 570 до 600 nm (рис. 8, кривая 3), а время жизни PL увеличивается от 7 до 15 ns.

При возбуждении геля сфокусированным ( $d = 1$  mm) лазерным пучком на длине волны 1064 nm наблюдаются интенсивная SGG и PL (кривая 4). Измерения зависимости интенсивностей PL и второй гармоники от интенсивности возбуждаемого IR-лазерного излучения показали, что они пропорциональны. Данный факт свидетельствует о том, что наблюдаемая PL является двухфотонно-возбуждаемой (TPL). Из рис. 10 видно, что спектры однофотонно-возбуждаемой PL и TPL для геля 5CB–DBr подобны.

Агрегация молекул DBr в коллоиде приводит к тому, что в кристаллической фазе в них возникает такое межмолекулярное взаимодействие, при котором уже в основном состоянии наряду с внутримолекулярным переносом заряда в преддимерных структурах возможен и межмолекулярный перенос заряда между донорным и акцепторным фрагментами двух соседних молекул — образование межмолекулярного экситона с переносом заряда (СТ-экситона). Такие свойства наблюдались в кристаллических комплексах со слабым переносом заряда [13], у которых в возбужденном состоянии наряду с экситонами Френкеля возникают СТ-экситоны, волновые функции которых делокализованы в пределах двух и большего числа молекул. В спектрах поглощения коллоидов полоса межмолекулярного СТ-поглощения проявляется в виде плеча на длинноволновом ( $\lambda > 500$  nm) краю полосы внутримолекулярного поглощения (рис. 3, кривая 3). Межмолекулярный перенос заряда в молекулярно-дисперсной системе 5CB–DBr подтверждается тем, что при низких температурах в красной области спектра можно наблюдать рекомбинационную PL с временем жизни около 1.5 s. Она наблюдается при UV-лазерном возбуждении ( $\lambda = 337$  nm), когда возможна генерация свободных носителей заряда. При лазерном возбуждении ( $\lambda = 532$  nm), когда возможно возбуждение СТ-экситонов, а генерация свободных носителей заряда отсутствует, в красной области спектра наблюдается СТ-экситонная PL. Время жизни PL в полосе 600 nm, связанной с излучением СТ-экситонов, при комнатной температуре составляло 12 ns, а при 4.2 К — 22 ns.

Энергия межмолекулярного переноса заряда  $W_{СТ}$  определяется следующим выражением:

$$W_{СТ} = I_D - A - E_C - P + (C \pm K) \mp U, \quad (3)$$

где  $I_D$  — потенциал ионизации донора,  $A$  — сродство к электрону акцептора,  $E_C$  — энергия кулоновского притяжения между донором  $D^+$  и акцептором  $A^-$ ;



$P$  — энергия поляризации среды диполем  $\mu_{D+A-}$ ;  $(C+K)$  и  $(C-K)$  — энергия кулоновского отталкивания между неспаренными электронами при их синглетной и триплетной ориентации соответственно;  $K$  — обменная энергия отталкивания;  $U$  — вклад в полярное состояние структуры с ковалентной связью [14].

Однофотонные и двухфотонные переходы в молекулярных кристаллах подчиняются разным правилам отбора и дают дополнительную по отношению друг к другу спектроскопическую информацию. Вероятность  $W$  поглощения двух фотонов с частотой  $\omega$  и соответствующей поляризацией электрического поля в направлении  $\mathbf{e}$  в дипольном приближении имеет вид [3,14]

$$W(\omega, \mathbf{e}) \propto N\omega^2 F^2 \sum_f |M_{fg}|^2 \delta(2\omega - \omega_{fg}), \quad (4)$$

где  $g, f$  обозначают основное и конечное состояния двухфотонного перехода;  $M_{fg}$  — составной матричный элемент перехода между состояниями  $g$  и  $f$ ;  $\hbar\omega_{fg} = E_f - E_g$  есть разность энергий между состояниями  $f$  и  $g$ ;  $F$  — интенсивность возбуждающего света;  $N$  — плотность молекул или элементарных ячеек в среде.

В среде, обладающей центром симметрии, основное состояние не вырождено и электронные состояния можно разделить на четные ( $g$ ) и нечетные ( $u$ ). В дипольном приближении однофотонные переходы из ( $g$ ) в ( $g$ ) или из ( $u$ ) в ( $u$ ) запрещены, однако двухфотонные переходы между этими состояниями разрешены. Таким образом, при использовании спектроскопии двухфотонного поглощения можно зондировать новые электронные состояния, которые нельзя наблюдать при однофотонном поглощении.

Кристаллы, состоящие из полярных молекул, могут быть как centrosymmetric, так и полярными. Для кристаллов с центром симметрии SGG запрещена. Если система теряет инверсионную симметрию и имеет статический дипольный момент, то основное состояние вырождено и не имеет определенной симметрии [8]. В этом случае нет строгого запрета на переходы между основным и возбужденным состояниями при одно- и двухфотонном поглощении света. Выражение  $M_{fg}$  для молекулярной системы без центра симметрии можно записать [3,14] в виде

$$M_{fg} = \sum_i \frac{2p_{fi}p_{ig}}{\omega - \omega_{ig}} - 2 \frac{\Delta\mu_{fg}p_{fg}}{\omega}, \quad (5)$$

где  $\Delta\mu_{fg} = \mu_{ff} - \mu_{gg}$  — разностный статический дипольный момент (проекция на направление  $\mathbf{e}$ ) между конечным и основным состояниями;  $p_{ij}$  — матричный элемент дипольного момента перехода (проекция на направление  $\mathbf{e}$ ) между разными  $i$  и  $j$  состояниями;  $\hbar\omega_{ij} = E_i - E_j$  есть разность энергий между состояниями  $i$  и  $j$ . Обычно предполагают, что основной вклад в вероятность двухфотонного перехода вносят те промежуточные состояния  $i$ , которые близко расположены к уровням  $g$  и  $f$ .

Коэффициенты для одно- и двухфотонного поглощения двухуровневой системы без центра инверсии можно представить как

$$\alpha(\omega) \propto p_{fg}^2 \delta(\omega - \omega_{fg}), \quad (6)$$

$$\alpha(2\omega) \propto p_{fg}^2 \Delta\mu_{fg}^2 \frac{F(\omega)}{\hbar\omega} \delta(2\omega - \omega_{fg}). \quad (7)$$

Интенсивность TPL равна

$$I_{PL} = \eta\alpha(2\omega)I^2, \quad (8)$$

где  $\eta$  — квантовый выход люминесценции.

Интенсивность SGG определяется значением квадратичной поляризуемости, которая для кристаллов с переносом заряда определяется [4] как

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2 \hbar^2 W_{CT} f \Delta\mu_{fg}}{2m[W_{CT}^2 - (2\hbar\omega)^2]}. \quad (9)$$

Здесь  $\beta_{CT}$  зависит от энергии кванта основного излучения  $\hbar\omega$ , заряда  $e$  и массы  $m$  электрона, энергетической щели  $W_{CT}$ , силы осциллятора  $f$  перехода в СТ-состояние и изменения дипольного момента  $\Delta\mu_{fg}$  при этом переходе. Для достижения максимального значения  $\beta_{CT}$  предпочтительно иметь молекулы (кристаллы), электронный переход в которых имеет энергию, близкую к  $2\hbar\omega$ , но не попадает в полосу поглощения. Кроме того, необходимо иметь большую силу осциллятора и значительное изменение дипольного момента при этом переходе. Эти условия совпадают с условиями для эффективного поглощения при двухфотонном возбуждении PL [3,14]. Однако TPL наблюдается из состояний  $E_{TPL} \leq 2\hbar\omega$ . В нашем случае  $\hbar\omega$  связано с энергией кванта света при IR-возбуждении. По этой причине до тех пор, пока размеры полярных наноагрегатов оставались меньше критического размера, для которых  $W_{CT} > 2\hbar\omega$ , наблюдается только SGG при IR-возбуждении растворов 5CB–DBr. С ростом наноагрегатов энергия ионизации молекулярной структуры уменьшается (из-за возможного молекулярного сопряжения в агрегатах), а энергия поляризации увеличивается (из-за коллективизации межмолекулярного переноса заряда в кристаллических агрегатах). Согласно (3),  $W_{CT}$  будет уменьшаться. Когда  $W_{CT} < 2\hbar\omega$ , помимо SGG появляется TPL.

## 8. Заключение

Проведенные исследования показали, что растворенный в LC-матрице полярный краситель DBr, находясь в молекулярной и агрегированной формах, образует упорядоченную полярную молекулярно-коллоидную фазу, в которой молекулы и агрегаты DBr ориентированы в направлении директора LC 5CB. Такая система обладает нелинейными оптическими свойствами и при IR-лазерном возбуждении в зависимости от концентрации красителя в ней наблюдаются SGG и TPL.

При малых концентрациях красителя наряду с излучением LC-матрицы наблюдаются молекулярная и эксиплексная PL 5CB–DVB. Увеличение концентрации красителя приводит к образованию наноагрегатов, которые при определенной концентрации DVB могут выпадать в гель.

При однофотонном возбуждении упорядоченного молекулярно-коллоидного раствора в спектрах PL наблюдаются полосы эксиплексов и наноагрегатов DVB, при двухфотонном ( $\lambda_e = 1064 \text{ nm}$ ) — SGG. Для геля при двухфотонном возбуждении наблюдаются SGG и интенсивная TPL, а при однофотонном возбуждении в области 600 nm наблюдается интенсивная PL, характерная для кристаллических СТ-переходов.

Воздействуя на молекулярно-коллоидную систему 5CB–DVB внешним электрическим полем или интенсивной UV-подсветкой ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ), можно переориентировать полярные молекулы и влиять на процессы их агрегации.

## Список литературы

- [1] Ю.П. Пирятинский, О.В. Яцун, В.Г. Назаренко. Письма в ЖТФ **25**, 6 (1999).
- [2] Yu. Piryatinskiy, M. Furier, V. Nazarenko. *Semicond. Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **4**, 375 (2001).
- [3] Y.R. Shen. *The principles of nonlinear optics*. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1984). 560 p.
- [4] *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals* / Eds D.S. Chemla, J. Zyss. Academic Press, Inc. (1987). V. 1. 385 p.
- [5] Ю.П. Пирятинский, О.В. Ярошук. *Опт. и спектр.* **89**, 942 (2000).
- [6] Н.В. Агринская, В.В. Кудрявцева, В.А. Лукошкин, Г.И. Носова, Н.А. Соловская, А.В. Якиманский. *ФТТ* **41**, 2084 (1999).
- [7] В.В. Данилов, Ю.Т. Мазуренко, Д.А. Савельев. *Опт. и спектр.* **57**, 748 (1984).
- [8] C. David, D. Baeyens-Volant. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **59**, 181 (1980).
- [9] T. Ikeda, S. Kurihara, S. Tazuke. *J. Phys. Chem.* **94**, 6550 (1990).
- [10] J.R. Lakowicz. *Principles of fluoresce spectroscopy*. Plenum Press, N.Y. (1983). 516 p.
- [11] П.П. Феофилов. *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов*. Физматгиз, М. (1959). 288 с.
- [12] В.М. Розенбаум, М.Л. Дехтярь. *УФЖ* **38**, 1296 (1993).
- [13] В.М. Агранович, Р.М. Хохштрассер. *Спектроскопия и динамика возбуждения в конденсированных молекулярных системах*. Наука, М. (1987). 494 с.
- [14] А.В. Ваниников, А.Д. Гришина. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов*. Наука, М. (1984). 261 с.