

07

## **Влияние молекулярно-дисперсной структуры раствора полярного красителя в жидкокристаллической матрице на его спектры фотолюминесценции и генерацию второй гармоники**

© Ю.П. Пирятинский, М.М. Севрюкова

Институт физики НАН Украины, Киев

E-mail: upiryat@iop.kiev.ua

Поступило в Редакцию 29 августа 2006 г.

Рассмотрено влияние агрегации полярного красителя в нематической жидкокристаллической матрице 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила на образование упорядоченной молекулярно-дисперсной системы, ее спектры фотолюминесценции и генерацию второй гармоники. Для молекулярно-дисперсной системы (нематический жидкий кристалл—полярный краситель) существует определенная концентрация красителя, ниже которой при ИК (1064 nm) лазерном возбуждении наблюдается только генерация второй гармоники, а при более высокой — генерация второй гармоники и интенсивная двухфотонная фотолюминесценция. Рассмотрен механизм данного явления.

PACS: 78.55.-m

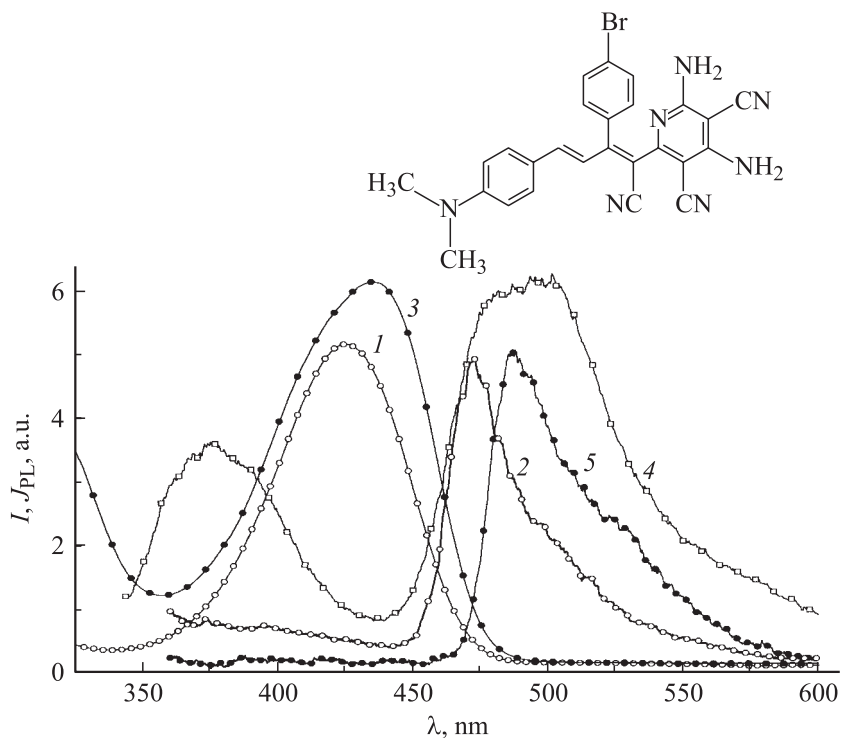
При введении молекул ряда красителей в жидкокристаллическую (ЖК) матрицу наблюдалось их ориентационное упорядочение [1,2–4] и усиление нелинейных оптических свойств [2–4] по сравнению с растворами в обычных органических растворителях. Ориентационную упорядоченность молекул красителя в ЖК-матрице можно объяснить анизотропией их физических свойств и сильно вытянутой формой. Есть основания считать, что высокие оптические нелинейные свойства ЖК-растворов обусловлены проявлением коллективных свойств, связанных с агрегацией молекул красителя и ориентационной упорядоченностью этих наноагрегатов, а также образованием коллоидов из них. Так, в работе [3] наблюдалась *J*-агрегация молекул астрофлорксина и их ориентационная упорядоченность в ЖК-матрице 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила

(5CB). Образование из этих наноагрегатов коллоидов приводило к тому, что при низком уровне ИК лазерного возбуждения для них наблюдалась интенсивная up-conversion фотолюминесценция (ФЛ) в видимой области спектра, обусловленная двухфотонным поглощением. В настоящей работе рассмотрено влияние агрегации молекул красителя с внутримолекулярным переносом заряда в ЖК-матрице 5CB на его ФЛ и нелинейные оптические свойства. При введении исследуемого красителя в ЖК-матрицу можно было наблюдать генерацию второй гармоники (ГВГ) и двухфотонно-возбуждаемую ФЛ, появление и интенсивность которых существенно зависели от концентрации красителя. ГВГ может происходить лишь в нецентросимметричных структурах и не наблюдается в центросимметричной фазе. По этой причине с помощью ГВГ можно было судить об образовании в растворе 5CB–DBr упорядоченного ансамбля из нецентросимметричных наноагрегатов при определенной концентрации красителя.

Нами изучены разрешенные во времени и стационарные спектры растворов красителя 1-(4-диметиламинофенил)-3-(4-бромфенил)-4-циано-4-(2,4-диамино-3,5-дициано-пиридинил)-1,3-бутадиен (DBr) в жидко- и твердокристаллической матрицах 5CB при одно- и двухфотонном лазерном возбуждении. Структурная формула молекулы красителя приведена на рис. 1. Проведен сравнительный анализ спектров ФЛ молекулярных и высококонцентрированных растворов красителя DBr в ацетонитриловом и ЖК-растворителях.

Для приготовления растворов 5CB–DBr краситель в необходимых весовых пропорциях смешивался с ЖК и подогревался до 70–80°C. В зависимости от концентрации DBr в растворе находился в молекулярной или агрегированной формах. Для возбуждения ФЛ 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 импульсов  $f = 100$  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 ФЛ велась с помощью стробоскопической системы [4,5], которая позволяла записывать кинетику и спектры ФЛ с различной временной задержкой  $t_d$  относительно лазерного импульса. В качестве спектрального прибора использовался монохроматор МДР-12.

В основном состоянии молекулы DBr полярны за счет частичного переноса электрона от донорных диметиламиногрупп к акцеп-



**Рис. 1.** Спектры поглощения (1,3) и ФЛ (2,4,5) молекулярных растворов красителя DBr в ацетонитриле и ЖК 5CB: 1,2 — поглощение (301 К) и ФЛ (77 К) (соответственно) раствора DBr в ацетонитриле ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/l); 3, 4 — поглощение и ФЛ (соответственно) свежеприготовленного раствора 5CB–DBr (301 К); 5 — ФЛ раствора 5CD–DBr (77 К). В верхней части рисунка изображена структурная формула молекулы красителя.

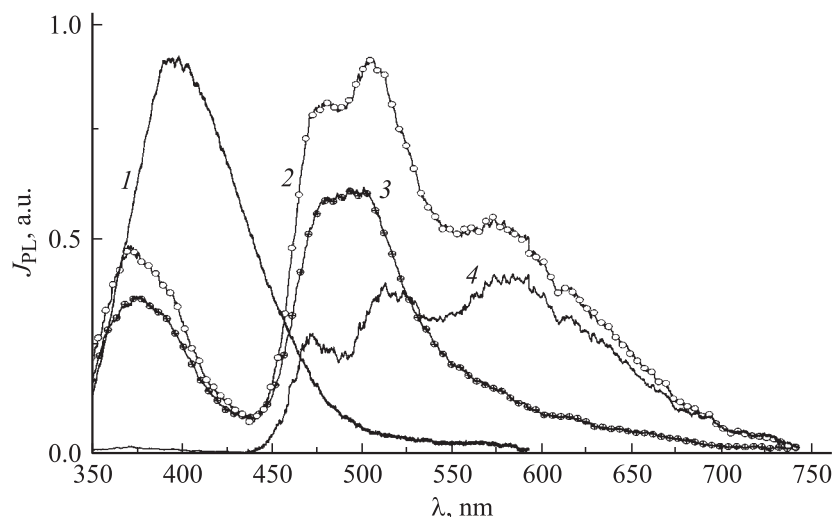
торным цианогруппам. Максимум поглощения молекулярных ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/l) растворов DBr в ацетонитриле при 301 К находится при 425 nm (рис.1, кривая 1). В возбужденном состоянии разделение зарядов увеличивается, за счет чего дипольные моменты молекул существенно возрастают и максимум полосы ФЛ имеет значительный стоксов сдвиг. Для слабоконцентрированных ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/l) растворов DBr в ацетонитриле при комнатной температуре и 77 К

максимум молекулярного излучения DBr находится при 473 nm (рис. 1, кривая 2). При малых концентрациях спектры поглощения растворов DBr в ацетонитриле и 5CB подобны. Отличия наблюдаются в спектрах ФЛ и связаны с тем, что при комнатной температуре молекулы 5CB и DBr образуют эксиплексы.

На рис. 1 кривой 3 представлен спектр поглощения свежеприготовленного раствора 5CB–DBr с концентрацией красителя меньше 1 wt.%. Полосу 435 nm можно связать с молекулярным поглощением DBr. В спектрах ФЛ (кривая 4) этого раствора при 301 K в области  $\lambda > 450$  nm за краем излучения молекул 5CB полосы с максимумами при 480 и 505 nm можно связать с излучением молекул DBr и эксиплексов 5CB–DBr. При 77 K, в силу структурных затруднений для образования эксиплексов 5CB–DBr, в этой спектральной области остается только молекулярное излучение DBr (кривая 5). При ИК лазерном возбуждении свежеприготовленного раствора DBr в 5CB или той же концентрации в ацетонитриле ГВГ не наблюдается, что свидетельствует о его центросимметричности.

С течением времени после приготовления раствора в нем образуется полярная молекулярно-дисперсная система, в которой одна часть молекул DBr замещает молекулы 5CB в ЖК и образует с ними преддимерные структуры 5CB–DBr, а другая образует коллоиды, представляющие собой полярные наноагрегаты, равномерно распределенные и ориентированные в ЖК-матрице. При возбуждении этого молекулярно-дисперсного раствора сфокусированным ( $d = 1$  mm) лазерным пучком на длине волны 1064 nm наблюдается ГВГ, что свидетельствует о кристаллической упорядоченности в коллоидах и их нецентросимметричности, а также об ориентационной упорядоченности коллоидов в ЖК-матрице.

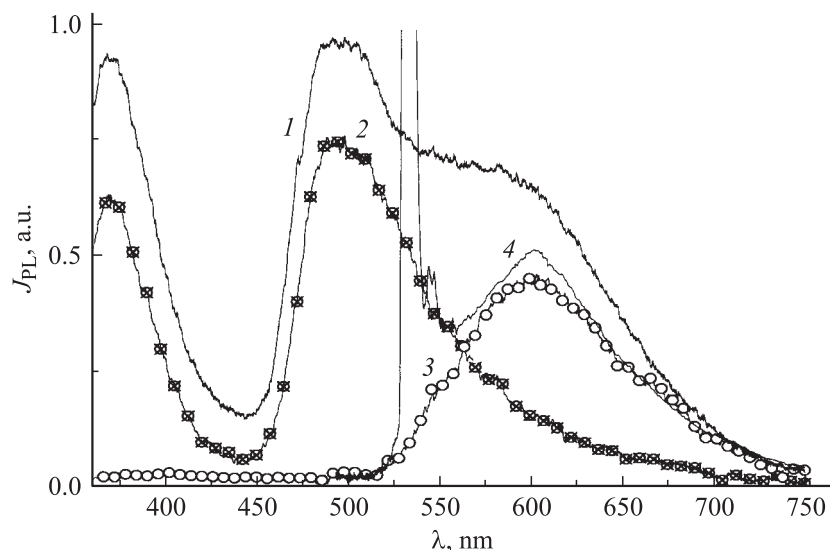
На рис. 2 представлены спектр стационарной ФЛ исходного ЖК 5CB (кривая 1), спектры стационарной (кривая 2) и разрешенной во времени (кривые 3, 4) ФЛ молекулярно-дисперсной системы, измеренные при 301 K. В спектре ФЛ исходного ЖК преобладает эксимерное излучение с временем жизни около 22 ns [5] и наблюдается полоса с максимумом при 400 nm. В спектре ФЛ молекулярно-дисперсного раствора 5CB–DBr можно выделить полосы 375, 395, 480, 505 и 580 nm. ФЛ в области 350–440 nm связана с излучением ЖК-матрицы. За счет образования эксиплексов с молекулами DBr и переноса энергии экситонного возбуждения от ЖК матрицы на примесные молекулы DBr



**Рис. 2.** Спектры ФЛ молекулярно-дисперсной системы 5CB–DBr при 301 К: 1 — стационарная ФЛ исходного ЖК 5CB; 2 — стационарная ФЛ молекулярно-дисперсной системы 5CB–DBr; 3, 4 — разрешенная во времени ФЛ системы 5CB–DBr, измеренная при временах задержки  $t_d = 0.7$  и 7 ns соответственно.

молекулярная и эксимерная ФЛ 5CB в этой спектральной области потушены, время жизни ФЛ уменьшается до 0.3 ns. ФЛ в области  $\lambda > 450$  nm можно связать с излучением молекулярной и агрегированных форм DBr. В спектрах ФЛ (кривая 3), измеренных с задержкой  $t_d = 0.7$  ns после начала возбуждения образца лазерным импульсом, наблюдается молекулярное и эксиплексное излучение 5CB–DBr. Как и в свежеприготовленном растворе 5CB–DBr, полосу 480 nm можно связать с молекулярным излучением DBr, а полосу 505 nm — с эксиплексным излучением молекулярных комплексов 5CB–DBr. Время жизни ФЛ в полосе 480 nm — 0.3 ns и совпадает с временем жизни ФЛ молекул ЖК, находящихся в преддимерных состояниях. Полосу 580 nm, которая проявляется в разрешенных во времени спектрах при больших временах задержки (кривая 4), можно связать с излучением коллоидов. Время жизни ФЛ в полосе 580 nm составляет 7.5 ns.

При концентрации DBr в ЖК-матрице больше 10 wt.% после приготовления раствора при комнатной температуре наблюдается увеличение



**Рис. 3.** Спектры одно- (1, 2, 3) и (4) двухфотонно-возбуждаемой ФЛ молекулярно-дисперсной системы 5CB–DVg при 301 К: 1 — стационарная ФЛ системы 5CB–DVg при возбуждении в области геля; 2, 3 — спектр ФЛ, измеренной при  $t_d = 0.7$  ns и  $t_d = 20$  ns соответственно; 4 — генерация второй гармоники и ФЛ при возбуждении в области геля ( $\lambda = 1064$  nm).

размеров коллоидов и выпадение их в осадок с образованием геля. На рис. 3 представлены спектры ФЛ при возбуждении в области геля. Стационарные спектры ФЛ молекулярно-дисперсного раствора и геля для  $\lambda < 450$  nm подобны. Различия наблюдаются в спектральной области для  $\lambda > 450$  nm. С увеличением концентрации красителя относительная интенсивность ФЛ в этой области увеличивается. В зависимости от концентрации DVg в ЖК-матрице и времени задержки, в разрешенных во времени спектрах ФЛ максимум длинноволновой полосы ФЛ смещается от 570 до 600 nm (рис. 3, кривая 3), а время жизни ФЛ увеличивается от 7 до 15 ns. При возбуждении геля сфокусированным ( $d = 1$  mm) лазерным пучком на длине волны 1064 nm наблюдаются интенсивная ГВГ и ФЛ (кривая 4). Измерения зависимости интенсивностей ФЛ и второй гармоники от интенсивности возбуждаемого ИК лазерного

излучения показали, что они пропорциональны. Это свидетельствует о том, что наблюдаемая ФЛ является двухфотонно-возбуждаемой. Из рис. 3 видно, что спектры одно- и двухфотонно-возбуждаемой ФЛ для геля 5CB–DBr подобны.

Агрегация молекул DBr приводит к тому, что в кристаллической фазе в них возникает межмолекулярное взаимодействие, при котором в возбужденном 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 [6], у которых в возбужденном состоянии наряду с экситонами Френкеля возникают СТ-экситоны, волновые функции которых делокализованы в пределах двух и большего числа молекул. Межмолекулярный перенос заряда в молекулярно-дисперсной системе 5CB–DBr подтверждается тем, что при низких температурах в красной области спектра можно наблюдать рекомбинационную ФЛ с временем жизни около 0.5 с. Она наблюдается при УФ 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 экситонная ФЛ с временем жизни в несколько пс.

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

$$W_{CT} = I_D - A - E_C - P + (C \pm K) \mp U, \quad (1)$$

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 дативное состояние структуры с ковалентной связью [7].

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

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

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, необходимы большая сила осциллятора и значительное изменение дипольного момента при этом переходе. Эти условия совпадают с условиями для эффективного поглощения при двухфотонном возбуждении ФЛ [3,7]. Однако двухфотонно-возбуждаемая ФЛ наблюдается из состояний  $E_{PL} \leq 2\hbar\omega$ . В нашем случае  $\hbar\omega$  связано с энергией кванта света при ИК возбуждении. По этой причине до тех пор, пока размеры полярных наноагрегатов оставались меньше критического размера, для которых  $W_{CT} > 2\hbar\omega$ , наблюдаем только ГВГ при ИК 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 (1),  $W_{CT}$  будет уменьшаться. Когда  $W_{CT} < 2\hbar\omega$ , помимо ГВГ появляется двухфотонно-возбуждаемая ФЛ.

## Список литературы

- [1] Пирятинский Ю.П., Яцун О.В., Назаренко В.Г. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 19. С. 6–10.
- [2] Piryatinskiy Yu., Furier M., Nazarenko V. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2001. V. 4. N 4. P. 375–380.
- [3] Shen Y.R. The principles of nonlinear optics. New York: JohnWiley & Sons, Inc., 1984. P. 560.
- [4] *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* / Ed by D.S. Chemla and J. Zyss. Academic Press, Inc., 1987. V. 1. P. 385.
- [5] Пирятинский Ю.П., Ярошук О.В. // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. В. 6. С. 942–948.
- [6] Агранович В.М., Хохитрассер Р.М. Спектроскопия и динамика возбуждения в конденсированных молекулярных системах. М.: Наука, 1987. 494 с.
- [7] Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. 261 с.