

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 535.37:532.783

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ СОБСТВЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Г. П. Петрова, А. Н. Евсеевичева, Ю. А. Борисов

(кафедра молекулярной физики и физических измерений)

Показано, что параметр анизотропии r собственной флуоресценции в жидкокристаллических 5ЦБ, МББА и ГОФДОБ изменяется с температурой нелинейным образом, претерпевая скачок при температуре фазового перехода нематический жидкий кристалл — изотропная жидкость. Наблюдающаяся анизотропия параметра r в тонких ориентированных слоях жидкого кристалла в нематической фазе свидетельствует об анизотропии времени ориентационной корреляции молекул τ_R . Значения τ_R для изотропной фазы МББА и 5ЦБ, полученные в данной работе, находятся в близком соответствии с данными методов ЯМР и бриллюеновского рассеяния.

Жидким кристаллам присуще анизотропное ориентационное распределение молекул, при этом функция ориентационной корреляции и времена вращательной корреляции также являются анизотропными. Информация о реориентационных движениях молекул в жидких кристаллах может быть получена с помощью метода поляризации флуоресценции.

В настоящее время известно несколько работ, в которых с помощью этого метода исследуется вращательная динамика молекул жидких кристаллов, при этом в жидкокристаллической матрице растворяется люминесцентная метка. Априори предполагается, что метка идентична по форме с молекулами жидкого кристалла и имеет с ними одинаковые динамические свойства [1—5].

В данной работе исследовалась поляризация собственной флуоресценции некоторых жидкокристаллических соединений при изменении температуры в области фазового перехода нематический жидкий кристалл — изотропная жидкость.

Для характеристики поляризационных свойств флуоресцентного излучения вводится параметр, называемый анизотропией флуоресценции. Если образец люминесцентного вещества возбуждается вертикально поляризованным светом, и под углом 90° к падающему лучу измеряется интенсивность света, проходящего через поляризатор в двух направлениях: параллельном (\parallel) и перпендикулярном (\perp) электрическому вектору возбуждающего пучка, то параметр анизотропии флуоресценции r определяется следующим образом:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (1)$$

Классическая теория поляризации флуоресценции развита [6, 7] для броуновских частиц в растворе. В этом случае предполагается, что изменение анизотропии флуоресценции $r(t)$ происходит по одноэкспоненциальному закону $r = r_0 \exp(-t/\tau_R)$, где r_0 — анизотропия в отсутствие вращательной диффузии, τ_R — время вращательной корреляции, определяемое объемом броуновской частицы и вязкостью раствора.

Если затухание интенсивности флуоресценции происходит по зако-

ну $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_F)$, где τ_F — время жизни возбужденного состояния, то для r справедливо выражение

$$r = \frac{\tau_0}{1 + \tau_F/\tau_R}, \quad (2)$$

которое является одной из форм уравнения Перрена.

Теория поляризованной флуоресценции молекул красителя, растворенного в жидкокристаллической матрице, рассмотрена в [8] для случая цилиндрически-симметричных молекул, близких по форме к молекулам нематика, в предположении, что дипольные моменты поглощения и излучения красителя параллельны длинной молекулярной

оси. Показано, что в стационарном случае ($I_F = \int_0^{\infty} I(t) dt$) при условии,

что возбуждающий и излучающий диполи совпадают, для r справедливо выражение $r = f(\langle P_2 \rangle \langle P_4 \rangle) \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_F}$, т. е. в жидких кристаллах r

зависит как от τ_R , так и от параметров ориентационного порядка $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$, где $\langle P_2 \rangle = (1/2)(3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1)$ и

$$\langle P_4 \rangle = (1/8)(35\langle \cos^4 \beta \rangle - 30\langle \cos^2 \beta \rangle + 3), \quad (3)$$

β — угол между длинной молекулярной осью и директором п.

В [5] было показано, что время ориентационной корреляции растворенных молекул красителя τ_R может быть записано как

$$\tau_R \simeq (5/2) r (1 - \Delta) \tau_F, \quad (4)$$

где $\Delta = (4\langle P_2 \rangle - 3\langle P_4 \rangle - 7\langle P_2 \rangle^2) / (7 - 10\langle P_2 \rangle + \langle P_4 \rangle)$. Это приближенное выражение для τ_R было получено в [5] для гомеотропной ориентации жидкокристаллического образца и случая, когда время корреляции меньше времени жизни возбужденного состояния τ_F . Как было показано в [9], жидкие кристаллы, в частности пентил-цианоанилин (5ЦБ) и пентил-фенил-циклогексан (5ФЦГ), имеют достаточно интенсивную собственную флуоресценцию без добавления красителей.

В данной работе исследовалась поляризация собственной флуоресценции в 5ЦБ (рис. 1, а), метоксибензиденбутиланилине (МББА) (рис. 1, б) и гексил-оксифенил-децилоксибензоате (ГОФДОБ) (рис. 1, в). Геометрия экспериментов показана на рис. 2.

Для возбуждения излучения использовался He—Cd-лазер с длиной волны 441,6 нм.

Возбуждающий луч имел вертикальную поляризацию, поляризация флуоресцентного излучения анализировалась с помощью поляризационной призмы. Люминесцентное излучение выделялось с помощью фильтра — водного раствора соли $K_2Cr_2O_4$ с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Для регистрации излучения использовался фотоумножитель и модуляционная схема с резонансным усилителем и фазовым детектором. Эксперименты проводились как с большими объемами вещества (толщина слоя 5 мм), так и в тонких ориентированных слоях жидких кристаллов (толщина ~30 мкм).

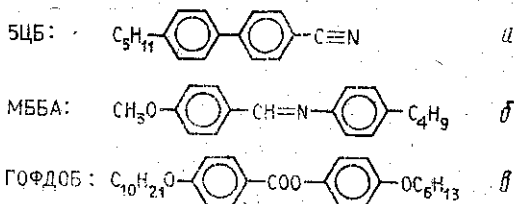


Рис. 1. Химические формулы 5ЦБ, МББА и ГОФДОБ.

На рис. 3 приведены температурные зависимости средней анизотропии флуоресценции γ , полученные для неориентированных слоев

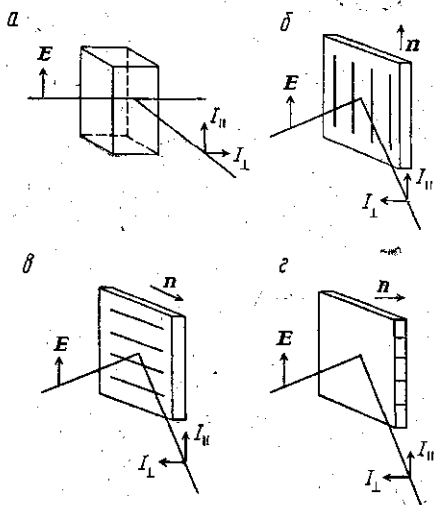


Рис. 2. Геометрия экспериментов: а — толстые слои, б — планарная («вертикальная») ориентация, в — планарная («горизонтальная») ориентация, г — гомеотропная ориентация

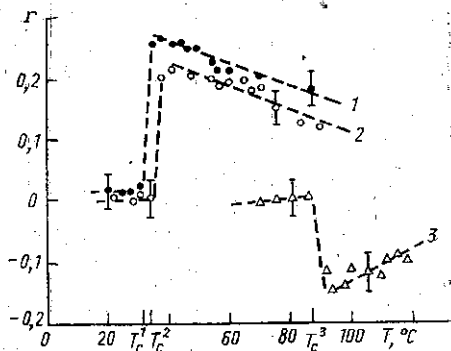


Рис. 3. Температурные зависимости параметра γ в толстых (неориентированных) слоях толщиной 5 мм: 1 — МББА, 2 — 5ЦБ, 3 — ГОФДОБ

толщиной 5 мм. Флуоресценция наблюдалась под углом 90° к возбуждающему лучу. В точках фазовых переходов нематик — изотропная жидкость для МББА (32°C), 5ЦБ (35°C) и ГОФДОБ (89°C) происходит резкое увеличение параметра анизотропии γ . Температурное поведение γ для МББА и 5ЦБ имеет подобный характер, в то время как в изотропной фазе ГОФДОБ параметр γ принимает отрицательные значения.

На рис. 4 показаны температурные зависимости параметра γ в тонких ориентированных слоях 5ЦБ, которые создавались между на-

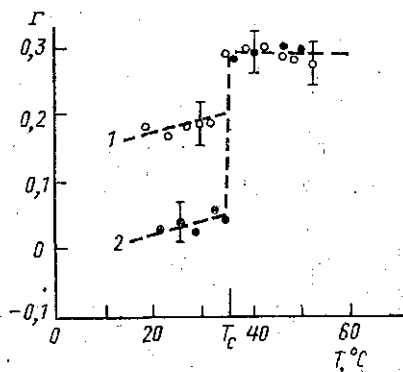


Рис. 4. Температурная зависимость параметра γ в тонком ориентированном слое 5ЦБ (30 мкм): «вертикальная» (1) и «горизонтальная» (2) ориентация

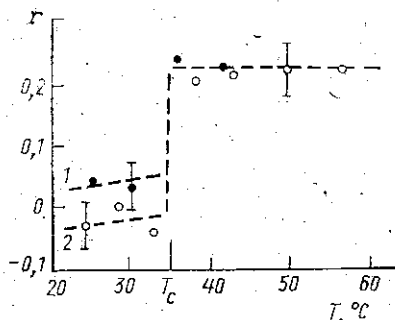


Рис. 5. Температурная зависимость параметра γ в ориентированном слое МББА (125 мкм): гомеотропная (1) и планарная (2) ориентация

тертыми кварцевыми поверхностями (толщина 35 мкм) [9]. Здесь «вертикальная ориентация» соответствует направлению вектора директора вдоль оси Z , «горизонтальная» — вдоль оси Y . Для возбуждения флуоресценции использовалась геометрия фронтального освещения. Из рис. 4 видно, что в нематической фазе в случае вертикальной ориентации значение r в три раза выше, чем для горизонтальной. Для изотропной фазы значение r в обоих веществах одинаково и так же, как в предыдущем случае (см. рис. 3), резко уменьшается при переходе в жидкокристаллическую фазу.

Аналогичные зависимости были получены в данной работе для тонких ориентированных слоев 5ЦБ и МББА с помощью спектрофлуориметра МРФ-4 (фирмы «Хитачи»).

Планарная ориентация создавалась с помощью натирания кварцевых пластинок, частично гомеотропная ориентация достигалась с помощью наложения однородного магнитного поля ($H \approx 14$ кЭ). Толщина слоев варьировалась с помощью прокладок из слюды.

На рис. 5 приведены температурные зависимости параметра анизотропии флуоресценции r , рассчитанные по спектрам флуоресценции в МББА ($\lambda_{\text{ex}} = 316$ нм) для слоя толщиной 125 мкм при планарной и гомеотропной ориентациях. Как можно видеть, при гомеотропной ориентации молекул МББА значения r в мезофазе несколько выше, чем при планарной, а в изотропном состоянии r практически одинаково для обеих ориентаций.

Полученные в нашей работе результаты аналогичны данным работы [5] для случаев, когда в матрицу жидкого кристалла (ЭББА и 5ЦБ) добавлялись соответствующие красители. В то же время, как следует из работы [10], для параметра анизотропии флуоресценции r стильбена, растворенного в 7ФЦГ, при температурах ниже точки просветления были получены довольно высокие значения.

Оптические эксперименты в анизотропных средах могут осложняться рядом факторов. Возможные ошибки при измерении интенсивностей флуоресценции в жидком кристалле были проанализированы в [11—14]. К основным причинам погрешностей может быть отнесено влияние толщины образцов на поглощение флуоресцентного излучения, влияние оптической плотности и двойного лучепреломления, влияние анизотропии локального электрического поля. В частности, эффекты анизотропии внутреннего поля были рассмотрены и учтены с помощью различных приближений в [11, 12]. Целесообразность учета этих факторов была оценена в работе [13], где утверждается, что даже в случае гомологического ряда цианобифенилов, обладающих заметной величиной анизотропии показателя преломления ($\Delta n = n_o - n_e$), различие в коррекции локального поля слишком мало, чтобы приводить к заметному изменению параметра порядка. Коррекция, учитывающая эти эффекты, пропорциональна толщине образцов и мала для толщин ~ 30 мкм. Введение поправочного множителя, зависящего от разности показателей преломления стенок ячейки и n_o и n_e жидкокристаллического слоя [10], при расчете параметра r дает погрешность $\sim 1\%$. Влияние таких факторов, как поглощение и рассеяние флуоресцентного излучения, также зависит от толщины образца и, как показано в [14], мало для толщин ~ 30 мкм, но может быть несколько выше для толщин более 100 мкм.

Следует обратить внимание (см. рис. 4), что согласно опытам Шателена [15] вклад рассеяния, если бы оно было достаточно велико, уменьшал бы величину параметра r для «вертикальной» ориентации и увеличивал для «горизонтальной». Возможно, что для более тол-

стых слоев, больших 100 мкм (см. рис. 5), в нематической фазе происходит уменьшение величины параметра r за счет деполяризации излучения при многократном рассеянии. Тем не менее во всех случаях для изотропной фазы r имеет практически одинаковую величину.

Согласно формулам (1) и (3) данные для параметра анизотропии флуоресценции могут быть использованы для оценки времени вращательной корреляции τ_R , если известно время жизни возбужденного состояния τ_F . Длительность флуоресценции исследованных жидких кристаллов была измерена с помощью фазового флуориметра [16]. В табл. 1 и 2 приведены значения τ_F для различных температур в 5ЦБ и МББА. Как можно видеть, время τ_F изменяется по линейному закону без особенностей в точке фазового перехода T_c .

Таблица 1
Значения τ_F и τ_R в 5ЦБ

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau_F (10^{-9} \text{ c})$	$\tau_R (10^{-9} \text{ c})$
20	2,70	0,19
30	2,56	0,21
40	2,34	1,76
50	2,14	1,65

Таблица 2
Значения τ_F и τ_R в МББА

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau_F (10^{-9} \text{ c})$	$\tau_R (10^{-9} \text{ c})$
18	0,82	0,045
20	0,80	0,039
30	0,70	0,031
40	0,56	0,340
45	0,50	0,260

Для приближенной оценки τ_R была использована формула (4). Значения $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ для 5ЦБ и МББА были взяты из [17] и [4]. Соответствующие зависимости для 5ЦБ, рассчитанные по данным [9] и настоящей работы, приведены в табл. 1. Для нематической фазы 5ЦБ было рассчитано τ_R для «горизонтальной» ориентации. В нашем эксперименте взаимное расположение вектора директора \mathbf{n} и направлений поляризации в падающем и регистрируемом излучении можно считать аналогичным гомеотропной ориентации, так как в этом случае направление поляризации I_{\parallel} всегда перпендикулярно \mathbf{n} , а для I_{\perp} составляет некоторый угол с \mathbf{n} , косинус которого мало отличается от единицы.

Время корреляции для МББА при различных температурах и для гомеотропной ориентации нематической фазы приведено в табл. 2.

Температурная зависимость времени ориентационной корреляции для 5ЦБ и МББА аналогична температурной зависимости параметра r . При переходе из нематической фазы в изотропную величина τ_R увеличивается почти на порядок.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы: поляризация собственной флуоресценции весьма чувствительна к изменению структуры и ориентационного движения молекул жидкого кристалла в области перехода нематическая — изотропная фаза, а именно:

а) средняя (за большой промежуток времени) анизотропия флуоресценции при переходе из изотропной фазы в нематическую скачком изменяется (изменение более чем на 50 %);

б) в тонких ориентированных слоях (~30 мкм) жидкого кристалла значение параметра анизотропии r в нематической фазе существенным образом зависит от взаимной ориентации вектора директора \mathbf{n} и направления поляризации возбуждающего света. Меньшее значение параметра r в нематической фазе по сравнению с изотропной, по-видимому, может быть объяснено взаимной компенсацией излучающих диполей, связанных с бензольными кольцами в ориентированном слое [9].

Анизотропия параметра r в ориентированной фазе жидкого кристалла свидетельствует об анизотропии времени ориентационной корреляции молекул.

Значения τ_R для изотропной фазы МББА и 5ЦБ, полученные в данной работе, находятся в близком соответствии с данными других методов — ЯМР-релаксации и бриллюеновского рассеяния [18—20].

ЛИТЕРАТУРА

1. Penchev I., Dozov I.//Phys. Lett. 1977. A60. P. 34.
2. Charoy L. L., Dupre D. B.//J. Chem. Phys. 1978. 65. P. 519.
3. Charoy L. L., Dupre D. B.//J. Chem. Phys. 1979. 70. P. 2550.
4. Гордеев Е. В., Долганов В. К., Коршунов В. В.//ЖЭТФ. 1987. 93, № 1. С. 198.
5. Dozov I., Kirov N., Fontana M. P. et al.//Liquid Crystals. 1989. 4, N 3. P. 241.
6. Левшин В. Л. Фотолуминесценция жидких и твердых веществ. М., Л., 1951.
7. Perrin F.//J. Phys. Radium. 1934. 5. P. 497.
8. Zannoni C.//Mol. Phys. 1979. 38, N 6. P. 1813.
9. Петрова Г. П., Гардон Паленсуэла Д. Температурное поведение поляризации собственной флуоресценции жидкокристаллических цианофенилов: Препринт физ. ф-та МГУ № 14/1990. М., 1990.
10. Wolarz E., Bauman D.//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. 197. P. 1.
11. Кооуман Р. Р. Н., Левин У. К., Van der Meer B. W.//Chem. Phys. 1981. 60. P. 317.
12. Аверьянов Е. М., Вайткявичус А., Корец А. И. и др.//ЖЭТФ. 1979. 76, № 5. С. 1791.
13. Dalmolen L. G. P., Jeu W. H. de//J. Chem. Phys. 1983. 78. P. 7353.
14. Argioni A., Bertinelli F., Tarroni P., Zannoni C.//Mol. Phys. 1987. 61, N 5. P. 1161.
15. Chatelain P.//Acta Cryst. 1948. 1. P. 315.
16. Борисов А. Ю., Тумерман А. А.//Изв. АН СССР, сер. физ. 1959. 23, № 1. С. 97.
17. Penchev I., Dozov I., Kirov N.//J. Mol. Liq. 1984. 29. P. 147.
18. Алейников А. Б., Петрова Г. П.//Опт. и спектр. 1977. 43, № 2. С. 267.
19. Петрова Г. П., Мединцева Т. И.//Хим. физика. 1990. 9, № 11. С. 1544.
20. Денисов В. П., Петрова Г. П., Петрусевич Ю. М., Ревокатов О. П.//Радиоспектроскопия (Перм. ун-т). Пермь, 1988. С. 154.

Поступила в редакцию
14.06.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 2

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 538.945

РЕЗОНАНСНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СЕГНЕТОАНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ

М. А. Савченко, М. Х. Харрасов

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

Рассматриваются динамические обменные явления в металлооксидных соединениях со структурой перовскита. Показано, что обменное усиление релятивистской магнитоэлектрической связи приводит, в частности, к «жесткому» возбуждению магнонов и фононов переменным СВЧ-полем. На основе теории высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) и анализа теоретических фазовых диаграмм ВТСП-соединений сформулированы критерии синтеза новых ВТСП-материалов с более высокими критическими параметрами, такими как критическая температура, нижнее и верхнее критические магнитные поля, критическая плотность тока.

В последнее время интенсивность исследований новых высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов [1—2] необычайно