

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В АНИЗОТРОПНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

А.Г. Витухновский, Б.Л. Нитель, В.А. Склярук, Ш.Л. Хаи-Магомедова

Моделированием на ЭВМ и экспериментально показано влияние анизотропии жидkokристаллической матрицы на перенос энергии электронного возбуждения для донорно-акцепторной пары дихроичных красителей, внедренных в матрицу.

Вопросам переноса энергии электронного возбуждения в жидкой и твердой фазах посвящено большое число работ [1]. Миграция энергии в жидких кристаллах (ЖК) изучена мало [2,3]. Свойства ЖК таковы, что переход из анизотропного состояния в изотропное легко может быть осуществлен под влиянием различных внешних факторов, например, температуры, электрического и магнитного полей [4]. Такой переход является существенным для процесса переноса энергии между донорами и акцепторами, внедренными в ЖК матрицу.

В настоящей работе моделированием на ЭВМ и экспериментально рассмотрен процесс переноса энергии электронного возбуждения в матрице, переходящей из ЖК состояния в изотропное при изменении температуры. В качестве матрицы был выбран нематический ЖК Н106, а донорно-акцепторной пары – дихроичные красители КД8 (донор) и КВ (акцептор) класса производных нафталимидов [5]. Данная пара имеет значительное перекрытие спектров поглощения акцептора и люминесценции донора, что приводит к эффективному переносу энергии ферстеровского типа с характерным радиусом взаимодействия $R_0 \sim 50 \text{ \AA}$. Для выбранной пары длина волны в максимуме полосы поглощения акцептора 520 нм, длина волны люминесценции донора в максимуме полосы 510 нм.

В случае диполь-дипольного приближения вероятность переноса энергии $w(t) = dN(t)/dt$, где функцией $N(t)$ учитывается то обстоятельство, что число доноров $n(t)$ уменьшается не только благодаря переносу энергии, но и путем спонтанного испускания. При этом закон затухания числа доноров при наличии переноса энергии является неэкспоненциальным и зависит от параметра Q , входящего в $N(t)$:

$$n(t) = n_0 \exp[-t/\tau_D - N(t)]. \quad (1)$$

Эта формула выведена в предположении, что возбуждение производится коротким импульсом (δ -возбуждение). Функция $N(t)$ вычислена впервые Ферстером, а затем Галаниным [1] и имеет вид $N(t) = QR_0^3 c_A \sqrt{t/\tau_D}$, где c_A – концентрация молекул акцептора $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, коэффициент Q зависит от взаимной ориентации дипольных моментов переходов молекул донора и акцептора:

$$Q = (1/k) \sqrt{\pi/6} \int \sqrt{\chi^2} \varphi(\Omega) d\Omega.$$

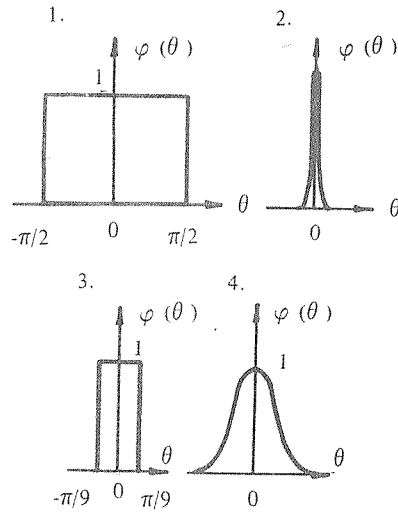
Здесь $\varphi(\Omega)$ – функция распределения молекул донора и акцептора по углам; $d\Omega$ – элемент телесного угла, определяющего взаимное распределение молекул донора и акцептора; χ^2 – ориентационный фактор диполь-дипольного взаимодействия.

Кинетические уравнения для чисел возбужденных молекул донора n_D и акцептора n_A в предположении, что возбуждение производится коротким δ -импульсом и передача энергии происходит только путем переноса на молекулы акцептора, имеют следующий вид:

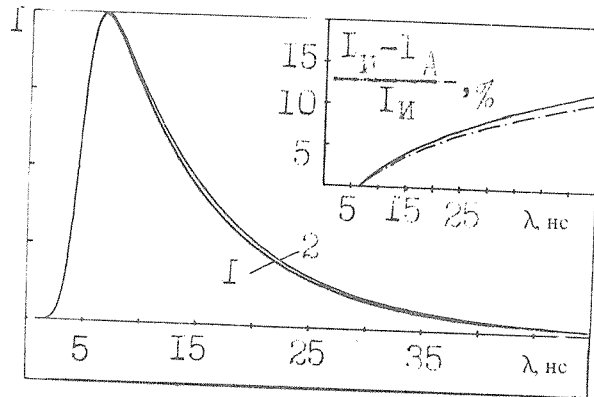
$$dn_D/dt = -n_D/\tau_D - w(t)n_D.$$

$$dn_A/dt = -n_A/\tau_A + w(t)n_D,$$

где τ_D и τ_A – времена жизни в возбужденном состоянии соответственно доноров и акцепторов.



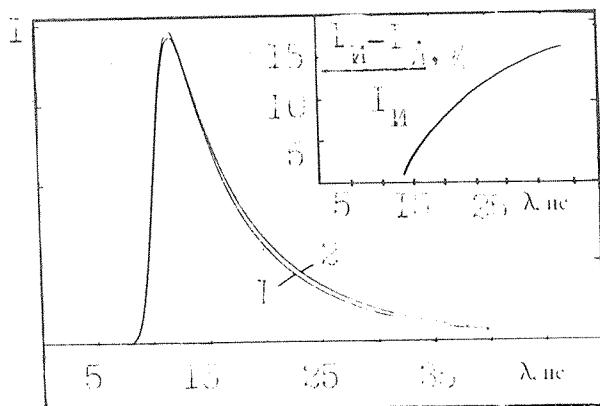
Р и с. 1. Угловое распределение длинных осей молекул в ЖК матрице: 1 – равномерное распределение (изотропное); 2,3,4 – анизотропные распределения: 2 – δ -образное, 3 – равномерное в интервале углов $|\theta| < \pi/9$, 4 – гауссово $\exp[-(\theta/\theta_0)^2]$, $\theta_0 = \pi/9$.



Р и с. 2. Рассчитанные на ЭВМ кривые затухания доноров для различных функций распределения молекул по углам: 1 – гауссово (анизотропное), 2 – равномерное (изотропное) распределение. На врезке показано различие между кинетическими кривыми, вычисленными для δ -распределения и изотропного (сплошная кривая), а также гауссова и изотропного распределений (штрих-пунктир).

На ЭВМ был проведен расчет параметров Q при разных $\varphi(\Omega)$ и вычислены соответствующие кинетические кривые. На рис. 1 приведены выбранные функции распределения: 1,2,3,4; найденные для них численным методом Q имеют соответственно следующие значения: 6,47; 14,0; 12,88; 13,15. В случае сильной анизотропии среды величина Q примерно вдвое больше, чем в изотропном состоянии. На рис. 2 приведены кривые затухания люминесценции доноров, рассчитанные для случая гауссова и равномерного распределений, т. е. анизотропного и изотропного. На врезке – отличие (в процентах) расчетных кинетических кривых для δ - и гауссова распределений молекул от случая изотропного распределения. Оно составляет около 10%. Существенным оказывается переход из изотропного состояния в упорядоченное, в то время как конкретный вид анизотропной функции распределения доноров слабо влияет на ход кривой затухания. Расчет кинетических кривых проводился в условиях, максимально приближенных к эксперименту. Вычисленные кривые представляют собой свертку функции (1) с реальным возбуждающим импульсом с длительностью на полувысоте ~ 2 нс:

$$N(t) = \int_0^t F(t - \tau) n(\tau) d\tau.$$



Р и с. 3. Экспериментальные кривые затухания доноров (К18) для анизотропного $t = 22^{\circ}\text{C}$ (1) и изотропного $t = 62,5^{\circ}\text{C}$ (2) состояний ЖК матрицы.

На рис. 3 приведены экспериментальные кривые затухания доноров для двух различных фазовых состояний ЖК матрицы — анизотропного (1) и изотропного (2). Кривые получены методом однофотонного счета на наносекундном спектрофлуориметре с временным разрешением $\sim 0,2$ нс. Приведенное на врезке (рис. 3) относительное различие обработанных по методу наименьших квадратов [6] экспериментальных кривых для изотропного и анизотропного случаев составило $\sim 15\%$.

Таким образом, моделированием на ЭВМ показано влияние анизотропии ЖК матрицы на ферстеровский перенос энергии возбуждения. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом. Возможность относительно простым способом (изменением температуры) менять анизотропию среды позволяет получать информацию о переносе энергии в подобных средах.

Авторы благодарны М.Д. Галанину за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., Наука, 1978.
2. David C., Baeyens-Volant D. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 106, 45 (1984).
3. Данилов В. В. и др. Оптика и спектроскопия, 57, 748 (1984).
4. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, М., Наука, 1978.
5. Болотин Б. М. и др. Тезисы IV Международной конференции социалистических стран по жидким кристаллам, изд. АН ГССР, г. Тбилиси, 1981, с. 401.
6. Склярук В. А. и др. Тезисы V Всесоюзной конференции "Жидкие кристаллы и их практическое использование", изд. Ивановского госуниверситета, г. Иваново, 1985, с. 52.

Поступила в редакцию 29 декабря 1985 г.
После переработки 6 января 1986 г.