

PACS numbers: 61.30.Pq, 78.55.Mb, 78.60.-b, 78.70.En, 81.07.-b, 81.16.-c, 87.64.Ni

Особенности флуоресценции нематического жидкого кристалла 5CB в нанопористых стеклах

Ю. П. Пирятинский, О. В. Ярощук, Л. А. Долгов, Д. Энке*

*Институт физики НАН Украины,
просп. Науки, 46,
03028 Киев, Украина*

**Институт технической и макромолекулярной химии,
Университет М. Лютера,
06108 Галле, Германия*

Изучены спектры флуоресценции (ФЛ) нематического жидкого кристалла 5CB в пористых стеклах с диаметром пор от 1 до 44 нм. В порах диаметром больше 4 нм спектры ФЛ 5CB подобны спектрам ФЛ жидкокристаллического 5CB в макрообъеме. В порах диаметром 1 нм спектр ФЛ подобен спектру молекулярного слоя 5CB адсорбированного на поверхности кварца. Спектральные изменения при уменьшении размера пор свидетельствуют о затруднении образования преддимерных и димерных пар, что может быть связано с влиянием стенок пор и пространственными ограничениями молекул жидкого кристалла в порах.

Вивчено спектри флуоресценції (ФЛ) нематичного рідкого кристалу 5CB у пористих стеклах із діаметром пор від 1 до 44 нм. У порах діаметром, більше 4 нм, спектри ФЛ 5CB є подібними до спектрів ФЛ рідкокристалічного 5CB у макрооб'ємі. У порах діаметром в 1 нм спектер ФЛ є подібним до спектру молекулярного шару 5CB, адсорбованого на поверхні кварцу. Спектральні зміни при зменшенні розміру пор свідчать про утруднення при утворенні переддимерних та димерних пар, що може бути пов'язано із впливом стінок пор та просторовими обмеженнями молекул рідкого кристалу в порах.

Fluorescence (FL) spectra of 5CB nematic liquid crystal in porous glasses with the pore diameter, d , of 1–44 nm are investigated. In the pores with $d > 4$ nm, the 5CB FL spectra are similar to the FL spectra of 5CB within the macroscopic volume. In the pores with $d \sim 1$ nm, FL spectrum is similar to the spectrum for molecular layer of 5CB adsorbed on the quartz surface. The spectrum changes under the decrease of pore size are caused by the impediments for pre-dimer and dimer couple formation. It can be caused by the influence of both pore walls and the confinements of liquid-crystal molecules in pores.

Ключевые слова: флуоресценция, *n*-пентил-*n'*-цианобифенил (5CB), нано-

пористые стекла.

(Получено 13 октября 2004 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы (ЖК) известны наличием промежуточных фаз (мезофаз) между кристаллической и жидкой фазой. В таких мезофазах комбинируются свойства жидких и кристаллических фаз, в частности, текучесть и анизотропия физических свойств. Мезоморфное состояние свойственно макрообъемам и микрообъемам ЖК, вплоть до размеров порядка сотых долей микрона. При понижении размера ЖК фазы до нескольких нанометров переход нематическая мезофаза — изотропная жидкость размывается, а некоторые смектические мезофазы полностью подавляются [1, 2]. Это указывает на наличие размерного предела, ниже которого реализация ЖК мезофаз является термодинамически невыгодной.

Расчет показывает, что такой предел достигается при выравнивании поверхностной и объемной доли молекул ЖК в нанобъеме. В этой связи, влияние поверхности раздела фаз представляется решающим фактором в подавлении мезоморфного состояния. Например, в нанопорах, сильное взаимодействие ЖК молекул с твердыми стенками пор (прежде всего, физическая и химическая адсорбция ЖК молекул на стенки) может разрушить термодинамический порядок мезофаз обусловленный анизотропным взаимодействием ЖК молекул. Изучение конкуренции внутрифазных и межфазных взаимодействий и их влияния на характеристики ЖК объемов представляется весьма интересной научной проблемой. Ее изучение может привести к обнаружению неизвестных переходных эффектов, квантово-механических явлений и необычных физических свойств малых ЖК-объемов.

Общей целью наших исследований является изучение флуоресценции (ФЛ) молекул ЖК в нанопористых матрицах. Исследуется зависимость спектров ФЛ от размера пор, а также проводится сравнение характеристик ФЛ в микро- и нанобъеме. На первом этапе мы исследовали нематическое азоксисоединение с ярко выраженными фотохимическими свойствами [3]. Было показано, что внедрение этого ЖК в нанопоры кардинально изменяет спектр его свечения, а также фотохимические свойства. В отличие от этого ЖК, в данной работе используется более фотохимически устойчивый нематик *n*-пентил-*n'*-цианобифенил (5ЦБ), обладающий высоким квантовым выходом ФЛ. Свойства ФЛ макрообъема 5ЦБ в ЖК, кристаллическом и изотропном состояниях активно изучались несколькими исследовательскими группами [4–8], а также нами на протяжении последних лет [9, 10].

Такие исследования показали, что сложная структура спектра ФЛ

5ЦБ может быть объяснена комбинацией мономерного, димерного и эксимерного свечения, причем последнее определяется несколькими типами преддимерных состояний с разной стереометрией и взаимодействием молекул. Согласно результатам настоящей работы, в нанопорах подавляются длинноволновые и долгоживущие спектральные компоненты, что свидетельствует о затруднении образования димерных и преддимерных пар. Спектр 5ЦБ в порах наименьшего диаметра ($d = 1$ нм) близок к спектру молекулярного слоя 5ЦБ, что подтверждает предположение о решающем влиянии поверхности на ФЛ свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследований

В качестве пористых матриц мы использовали пористые стекла с различным размером пор, приготовленные в Институте технической химии Университета им. М. Лютера (Галле, Германия). Пористое стекло получали из исходных натриевоборосиликатных стекол по методике [11]. Сквозные поры получались путем выщелачивания и удаления натрийборосиликатной фазы. В результате оставался каркас состоящий, в основном, из SiO_2 . С помощью изменения условий выщелачивания можно было задавать средний диаметр пор, который в нашем случае составлял 1, 4, 14 и 44 нм. Из обработанного образца стекла нарезались пластины толщиной 0,5 мм, которые впоследствии подвергались шлифованию. Характеризация пористых стекол осуществлялась методом азотного поглощения [11]. Эти исследования, в частности, показали, что распределение диаметров нанопор является весьма узким, что свидетельствует о достаточно высокой степени монодисперсности. Перед заполнением жидким кристаллом пористые пластины на несколько часов погружались в толуол, а затем отжигались при 450°C на протяжении 2 ч.

В качестве ЖК мы использовали *n*-пентил-*n'*-цианобифенил, производимый фирмой «Мерк». Это вещество имеет нематическую фазу в области температур $18\text{--}35^\circ\text{C}$, при температуре ниже 18°C 5ЦБ кристаллизуется, а при температуре больше 35°C переходит в изотропное состояние. Заполнение пористых матриц жидким кристаллом производилось путем погружения пористых пластин в расплав ЖК ($T = 80^\circ\text{C}$) и выдерживанием в нем на протяжении 3 ч. После извлечения, поверхность пористых пластин тщательно вытиралась для устранения остатков ЖК.

2.2. Экспериментальные методы

Главным методом исследований являлась флуоресцентная (ФЛ) спек-

троскопия, детально описанная в предыдущей работе [9]. Стационарные и разрешенные во времени спектры ФЛ регистрировались с помощью монохроматора МДР-12 с фотоэлектрической приставкой и записью на компьютер. Спектральная ширина щели при измерении спектров ФЛ составляла 0,2–0,4 нм. Возбуждение ФЛ велось импульсным азотным лазером на длине волны 337,1 нм. Длительность лазерного импульса составляла 9 нс, частота повторения импульсов 100 Гц, мощность излучения в импульсе 5 кВт. Для регистрации кинетики и разрешенных во времени спектров ФЛ использовалась стробоскопическая система с «временным окном» равным 0,1 нс. Она позволяла записывать спектры ФЛ с различной временной задержкой t_3 относительно лазерного импульса. Временное разрешение установки было не больше 0,7 нс. При записи спектров ФЛ оно определялось крутизной переднего фронта лазерного импульса, а при записи кинетики ФЛ-шириной строка осциллографа, равным 0,1 нс.

Исследования спектров ФЛ проведены при температурах 298 и 77 К. Во избежание фотохимического воздействия лазерного импульса на ЖК при измерении ФЛ, лазерный пучок в области образца расфокусировывался до диаметра 8 мм. По той же причине, образцы не подвергались долгой экспозиции УФ светом.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как мы ранее отметили в работе [3], не заполненные пористые стекла люминесцируют при УФ облучении, причем спектр их ФЛ кар-

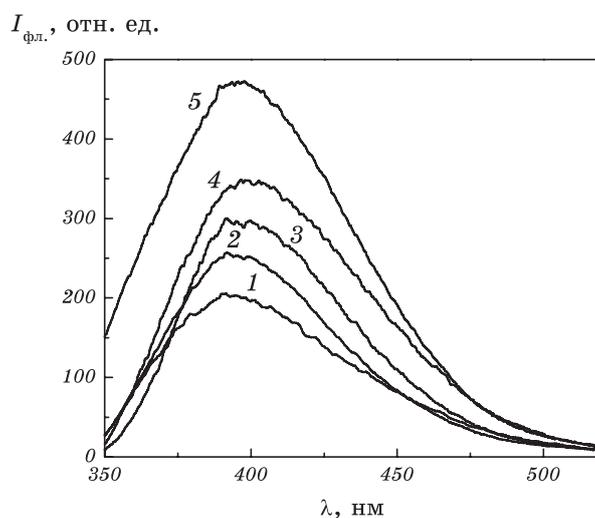


Рис. 1. Стационарные спектры флуоресценции 5СВ в пористых стеклах с диаметром пор 1 (1), 4 (2), 14 (3), 44 (4) нм и 5 (5) мкм при 298 К.

динально зависит от размера пор. Однако, квантовый выход ФЛ пористых стекол более чем на порядок ниже, чем квантовый выход свечения 5ЦБ. Поэтому в дальнейшем факт свечения пористых стекол игнорируется.

На **рис. 1** приведены стационарные спектры ФЛ 5ЦБ в нанопорах размером 1, 4, 14 и 44 нм (соответственно, кривые 1–4). Для сравнения приведен также спектр ФЛ слоя ЖК толщиной $d = 5$ мкм помещенного между кварцевыми пластинами. Видно, что по мере уменьшения диаметра пор максимум спектра ФЛ смещается в коротковолновую сторону от 400 до 390 нм. Измерения времени жизни на длинах волн 380 и 420 нм показали следующее. В то время как для толстого ($d = 5$ мкм) слоя ЖК в коротковолновой области спектра ФЛ ($\lambda < 360$ нм) можно выделить две компоненты излучения со временами жизни $\tau_1 = 5,9$ нс и $\tau_2 = 10,3$ нс, для 5ЦБ в нанопорах диаметром $d < 14$ нм преобладает одна компонента. Ее характерное время зависит от размера пор и составляет 6,1, 4,2 и 3,0 нс, соответственно, для пор диаметром 14, 4 и 1 нм. Аналогично, в спектральной области $\lambda > 400$ нм для ЖК слоя можно выделить две компоненты излучения с $\tau_1 = 8,8$ нс и $\tau_2 = 22$ нс, а для 5ЦБ в нанопорах — одну компоненту. Для пор диаметром 14, 4 и 1 нм характерное время, соответственно, составляет 8,5, 4,4 и 4,1 нс. Из этих данных следует два вывода. Во-первых, в сравнении с микроразмерным слоем, в нанопорах практически отсутствует компонента с большим временем жизни, которая ранее объяснялась эксимерным ($\lambda > 400$ нм) или мономерным ($\lambda < 360$ нм) излучением объема ЖК [2]. Во-вторых, время ФЛ в нанопорах уменьшается с уменьшением размера пор.

Наибольшее отличие наблюдается в спектрах ФЛ измеренных в начальный момент времени ($t = 0-0,7$ нс) после импульсного лазерного возбуждения. На **рис. 2** представлены разрешенные во времени спектры ФЛ 5ЦБ в нанопорах размером 1, 4, 14 и 44 нм (соответственно, кривые 1, 2, 3 и 4), а также спектр слоя 5ЦБ толщиной 5 мкм. Видна тенденция гипсохромного сдвига спектра поглощения при уменьшении размера пор. В порах с $d > 1$ нм различаются две полосы — 370 нм и 395 нм. С уменьшением размера пор интенсивность полосы 395 нм падает, а полосы 370 нм возрастает.

Низкотемпературные спектры ФЛ 5ЦБ ($T = 77$ К) в порах различного диаметра представлены на **рис. 3**. При $d > 1$ нм проявляется структура спектра: в нем можно выделить полосы 370 и 390 нм. Для состояния 5ЦБ в порах с $d = 1$ нм, как и при 300 К, характерна бесструктурная полоса 380 нм с плечом около 355 нм.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем перейти к интерпретации спектров 5ЦБ в нанопорах,

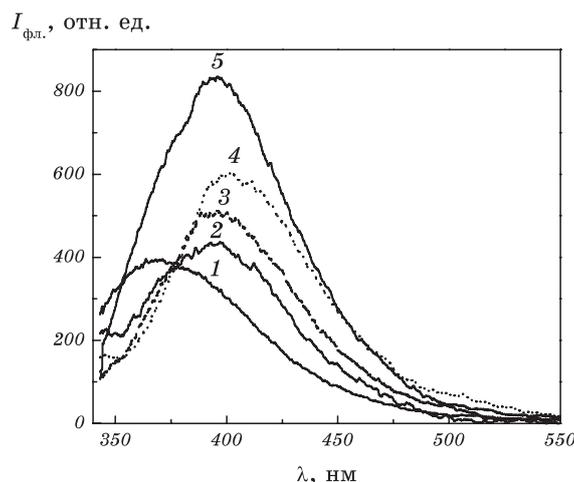


Рис. 2. Разрешенные во времени спектры флуоресценции 5CB в пористых стеклах с диаметром пор 1 (1), 4 (2), 14 (3), 44 (4) нм и 5 (5) мкм при 298 К, измеренные за время $t = 0-0,7$ нс после начала возбуждения.

кратко напомним особенности ФЛ 5ЦБ в макрообъеме, изученные ранее в ряде работ [4–10]. Спектр ФЛ 5ЦБ и его молекулярных растворов можно условно разбить на коротковолновую $\lambda = 320-360$ нм и длинноволновую ($\lambda = 360-500$ нм) области. В спектральной области 320–360 нм можно выделить полосу, поляризованную вдоль длинной оси молекулы и связанную с мономерным излучением из $^1L_\alpha$ состояния [12]. В спектрах поглощения и возбуждения ФЛ ей соответствует полоса 280 нм [6]. В длинноволновой области спектра ФЛ 5ЦБ наблюдаются полосы 380, 395 и 405 нм. ФЛ с большим временем жизни ($\tau = 22$ нс) в полосе 405 нм характерна для классических эксимеров. При низких температурах ($T < 77$ К) эта полоса не наблюдается, однако взамен в той же спектральной области появляется полоса с другим временем жизни, предположительно связанная с другим типом эксимеров образующихся из преддимерных пар молекул имеющих уплощенную форму [9].

Полосы ФЛ 380 и 395 нм, скорее всего, отвечают димерным состояниям, хорошо изученным в литературе посвященной ЖК 5ЦБ [13]. Они наблюдаются в виде четко выделенных относительно узких полос, как при комнатной температуре, так и при низких температурах. В спектрах возбуждения ФЛ им соответствуют полосы 270 и 294 нм, смещенные в длинноволновую и коротковолновую сторону по отношению к мономерной полосе поглощения. Как представляется, наличие нескольких полос ФЛ в длинноволновой области спектра связано с различными конформациями молекул 5ЦБ, образующими преддимерные состояния, различающиеся стереометрией и степенью связи молекул.

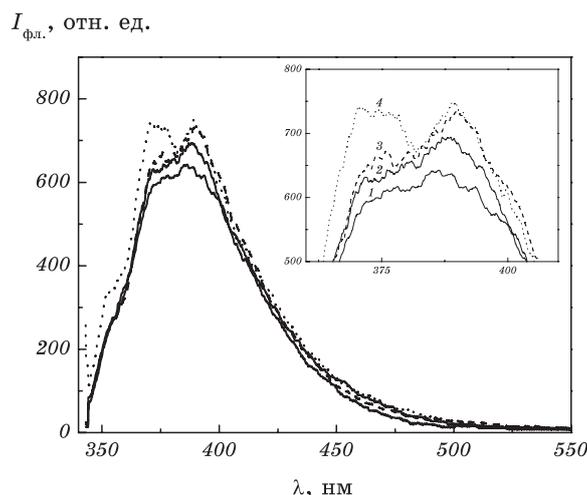


Рис. 3. Разрешенные во времени спектры флуоресценции 5CB в пористых стеклах с диаметром пор 1 (1), 4 (2), 14 (3), 44 (4) нм при 77 К, измеренные за время $t = 0-0,7$ нс после начала возбуждения.

В работе [9] также исследовался спектр ФЛ молекулярного слоя 5ЦБ нанесенного на кварцевую подложку. В этом спектре проявляется полоса 370 нм и плечо при 340 нм. Они соотносены мономерному свечению из различных конформаций молекул 5ЦБ в возбужденном состоянии. При этом более длинноволновая компонента отвечает более уплощенной конформации. Также предполагается, что длинноволновое свечение может быть обусловлено образованием комплексов молекул 5ЦБ с поверхностными группами кварцевой подложки.

Из приведенных выше спектров ФЛ 5ЦБ видно, что при $d < 14$ нм в них практически отсутствует полоса излучения 405 нм со временем жизни 22 нс, ответственная за эксимерное свечение макрообъема 5ЦБ. Следовательно, в таких нанопорах затруднено образование преддимерных состояний, дающих эксимерное свечение. Согласно рис. 2, при переходе от $d = 4$ нм к $d = 1$ нм происходят еще более радикальные изменения спектра ФЛ: он существенно смещается влево, освобождаясь от длинноволновых компонент 380 и 395 нм, ранее соотносённых излучению физических димеров. Это говорит о том, что в порах с $d < 1$ нм подавляется образование как преддимерных, так и димерных состояний. Спектр ФЛ 5ЦБ при $d = 1$ нм становится подобным спектру ФЛ молекулярного слоя 5CB, адсорбированного на поверхности кварцевой пластины [9]. Исходя из этого, можно предположить, что преддимерные и димерные состояния главным образом подавляются из-за взаимодействия молекул 5ЦБ с подложкой. Это хорошо согласуется с результатами других групп, подтверждающими диссоциацию димеров 5ЦБ на границе

раздела ЖК–подложка [14–15].

Конечно, при этом нельзя игнорировать стерический фактор. Пространственные ограничения в нанопорах также препятствуют молекулярной агрегации, прежде всего, агрегации Н-типа [16]. Такая агрегация характеризуется сэндвичевой упаковкой молекул, которая, как предполагается, реализуется при образовании димерных и преддимерных пар. Более вероятной в нанопорах представляется агрегация J-типа, характеризующаяся линейным размещением молекул вдоль оси поры. Доказательство ее реализации, однако, требует более точного анализа спектров поглощения и возбуждения ЖК 5ЦБ в порах.

Согласно рис. 3, в порах с $d < 1$ нм также подавляется структурирование спектра ФЛ наблюдаемое в макрообъеме 5ЦБ при низких температурах. Это может свидетельствовать о том, что влияние поверхности пор и ограничение пространства также предотвращают процессы молекулярной агрегации и кристаллообразования, наблюдаемые при этих температурах в макрообъеме.

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, в процессе изучения ФЛ ЖК 5ЦБ в нанопористых стеклах обнаружен предельный размер $d \approx 1$ нм, ниже которого ЖК теряет свойства ФЛ, типичные для макрообъема. Как было показано ранее [1, 2], при примерно таком же размере пор размывается переход нематик–изотропная жидкость в ЖК 5ЦБ. Согласно данным наших исследований, при $d < 1$ нм спектр ФЛ 5ЦБ приближается к спектру ФЛ молекулярного слоя 5ЦБ. Это указывает на существенные затруднения в формировании димерных и преддимерных состояний, что обусловлено взаимодействием ЖК молекул с подложкой и пространственными ограничениями. При $d < 1$ нм также подавляется структурирование спектра ФЛ при низких температурах наблюдаемое для макрообъемов 5ЦБ.

Исследования проведены в рамках целевого проекта ВЦ 89-297-13 НАН Украины.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Iannacchione, S. H. Qian, G. P. Crawford, S. S. Keast, M. E. Neubert, J. W. Doane, and D. Finotello, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **262**: 13 (1995).
2. G. S. Iannacchione, G. P. Crawford, S. Zimmer, J. W. Doane, and D. Finotello, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, No. 16: 2595 (1993).
3. Ю. Пирятинский, О. Ярощук, Л. Долгов, Т. Бидна, Д. Энке, *Опт. и спектр.*, **97**, № 4: 566 (2004).
4. В. В. Данилов, Ю. Т. Мазуренко, Д. А. Савельев, *Опт. и спектр.*, **57**, № 4: 748 (1984).

5. В. В. Данилов, Л. П. Загайнова, Г. В. Климушева, Д. А. Савельев, А. И. Хребтов, Л. П. Яценко, *Химическая физика*, **8**, № 2: 214 (1989).
6. Т. Ikeda, S. Kurihara, and S. Tazuke, *J. Phys. Chem.*, **94**, No. 17: 6550 (1990).
7. J. I. Kukielski, *J. Mol. Struct.*, **478**: 1 (1999).
8. S. Kato, V. Lee, and C. Pac, *Liq. Cryst.*, **22**, No. 5: 595 (1997).
9. Ю. П. Пирятинский, О. В. Ярошук, *Опт. и спектр.*, **89**, № 6: 937 (2000).
10. Ю. П. Пирятинский, О. В. Ярошук, *Опт. и спектр.*, **92**, № 4: 569 (2002).
11. С. П. Жданов, *Физика и химия кремнезёмов* (Ред. М. М. Шульц и Р. Г. Гребенщикова) (Москва: Наука: 1987).
12. C. David and D. Baeyens-Volant, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **59**: 18 (1980).
13. J. E. Lydon and C. J. Coacley, *J. Phys.*, **36**: 45 (1975).
14. M. Oh-e, S.-C. Hong, and Y. R. Shen, *J. Phys. Chem. B*, **104**: 7455 (2000).
15. T. Sakai, K. Shirota, T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**: 3971 (1996).
16. M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. Boyoumi, *Pure Appl. Chem.* **11**: 371 (1965).