

PACS numbers: 61.30.Pq, 64.70.Md, 78.55.Mb, 81.05.Rm, 81.16.Rf, 82.50.-m

Флуоресценция жидкокристаллического производного азоксибензола в наноразмерных порах

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

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

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

В данной работе исследуется флуоресценция (ФЛ) нематического жидкого кристалла *n*-бутил-*n*'-метоксиазоксибензола (БМАОБ) в микронном слое и в пористых стеклах с различным диаметром пор. При переходе от микрообъема к порам с размерами порядка нескольких нанометров возникает новая полоса ФЛ БМАОБ, которая вероятно связана с эксимерным свечением азомолекул. Также обнаружено свечение пористых стекол, спектр которого сдвигается в коротковолновую область при уменьшении диаметра пор. Обсуждаются механизмы фотопревращений и ФЛ БМАОБ.

В даній роботі досліджується флуоресценція (ФЛ) нематичного рідкого кристалу *n*-бутил-*n*'-метоксиазоксибензолу (БМАОБ) у мікронному шарі і в пористому склі з різним діаметром пор. При переході від мікрооб'єму до пор із розміром порядку декількох нанометрів виникає нова смуга ФЛ БМАОБ, яка ймовірно пов'язана з эксимерним світінням азомолекул. Також виявлено світіння пористого скла, спектр якого зсувається в короткохвильову область зі зменшенням діаметра пор. Обговорюються механізми фотоперетворень і ФЛ БМАОБ.

Fluorescence (FL) of the nematic liquid crystal of *n*-butyl-*n*'-methoxyazoxybenzene (BMAOB) within the micron layer and inside porous glasses with different pore diameter is investigated. During transition from microbulk to the pores of several nanometres of a diameter, a new band of BMAOB FL appears that is probably corresponding to the excimer FL of the azomolecules. In addition, FL of porous glasses is revealed. The spectrum of this FL shifts to the short-wave range with a reduction of pore diameter. The mechanisms of photoconformations and FL of BMAOB are discussed.

Ключевые слова: флуоресценция, *n*-бутил-*n*'-метоксиазоксибензол, нано-

пористые стекла.

(Получено 13 октября 2004 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Дальний ориентационный порядок жидкокристаллических мезофаз характерен для макрообъемов жидких кристаллов (ЖК) под которым подразумевается объем вплоть до долей микрона. При дальнейшем понижении размера ЖК фазы ее свойства могут кардинально изменяться. Как показано в работах [1, 2], существует размерный предел, который составляет несколько нм, ниже которого теряются специфические свойства мезофаз. В настоящей работе исследуются флуоресцентные (ФЛ) свойства ЖК в зависимости от размера ЖК фазы задаваемого размером пор пористого стекла. Выбранный нами ЖК представляет собой производную азоксибензола, для молекул которого характерна транс-цис-изомеризация при фотовозбуждении. Это позволило нам исследовать не только изменение спектра ФЛ, но и изменение фотохимических свойств при понижении размера фазы в наноразмерном диапазоне. Поскольку интенсивность транс-цис-преобразований для азопроизводных определяется свободным объемом матрицы [3, 4], то нами ожидалось изменение характера реакции при понижении размера диспергированных частей ЖК. Обнаружено, что ФЛ и фотохимические свойства ЖК кардинально изменяются при радиусе пор $d \leq 4$ нм. Обсуждается влияние фазового взаимодействия на ФЛ характеристики системы «жидкий кристалл–пористое стекло». Кроме того, описывается свечение чистого пористого стекла и его зависимость от размера пор.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве пористых матриц были использованы 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 [5]. Исследовались стекла с диаметром пор 1, 4, 14 и 44 нм. В качестве ЖК мы использовали *n*-бутил-*n'*-метоксиазоксибензол БМАОБ, являющий собой производную азоксибензола с нематической ЖК фазой в области температур 21–73°C. Данный материал, также известный как ЖК434, произведен фирмой НИОПИК (Россия).

Главным методом исследований являлась ФЛ спектроскопия. Стационарные и разрешенные во времени спектры ФЛ регистрировались с помощью монохроматора МДР-12 с фотоэлектрической приставкой и записью на компьютер. Методика эксперимента детально описана в нашей предыдущей работе [6].

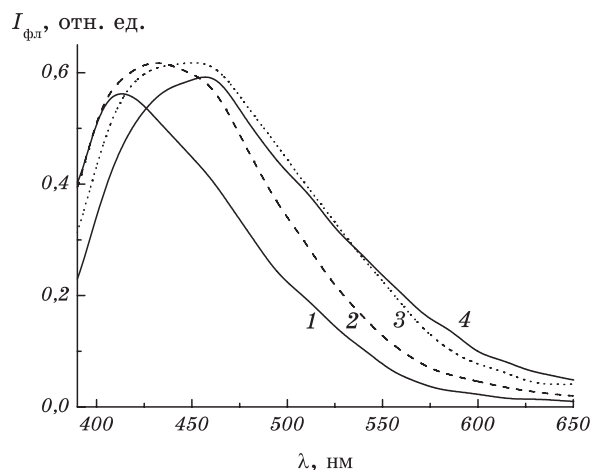


Рис. 1. Разрешенные во времени (1) и стационарные (2–4) спектры флуоресценции пористых стекол с различным диаметром пор d при $T = 300$ К. 1 — $d = 1, 4, 14$ нм, $t_s = 1$ нс; 2 — $d = 1$ нм; 3 — $d = 4$ нм; 4 — $d = 14$ нм.

Облучение образцов производилось УФ излучением (365 нм) ртутной лампы ДРШ 500.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Спектры ФЛ пористого стекла

Перед рассмотрением ФЛ системы «ЖК–пористое стекло» приведем характеристики свечения компонентов этой системы — пористых стекол и слоя ЖК. Мы обнаружили, что пористые стекла флуоресцируют, причем интенсивность их ФЛ вполне достаточна для проведения измерений. Соответствующие спектры ФЛ приведены на [рис. 1](#). С уменьшением диаметра пор полоса излучения сдвигается в коротковолновую область. Такое смещение может иметь квантово-механическую природу, как и в случае пористого кремния [7]. К сожалению, на данном этапе, мы не располагаем более полным набором пористых матриц, чтобы более четко исследовать зависимость смещения спектра ФЛ от диаметра пор.

3.2. Спектры ФЛ слоя БМАОБ

Спектры ФЛ БМАОБ в оптической кювете толщиной 6 мкм приведены на [рис. 2](#). Спектры 1–3, 5 соответствуют ЖК состоянию при 300 К, а спектр 4 — твердокристаллическому (ТК) состоянию при 77 К. В стационарном (кривая 4), а также в измеренных с наносекундным

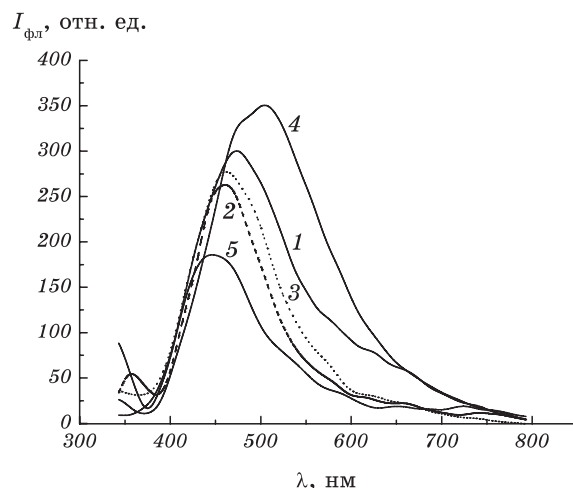


Рис. 2. Спектры ФЛ слоя БМАОБ: 1 — стационарный спектр при $T = 300$ К; 2 — временно разрешенный ($t_s = 0,7$ нс) спектр при $T = 300$ К; 3 — временно разрешенный ($t_s = 4$ нс) спектр при $T = 300$ К; 4 — стационарный спектр при $T = 77$ К; 5 — стационарный спектр после УФ облучения ($\lambda = 365$ нм, $I = 8$ мВт/см²).

временным разрешением, спектрах ФЛ молекул БМАОБ в ТК состоянии помимо полосы 475 нм появляется новая полоса 503 нм, которой не видно в ЖК фазе. Ее можно отнести к свечению транс-изомеров, поскольку в ТК состоянии при низких температурах транс-цис-переходы пространственно затруднены и концентрация цис-изомеров пренебрежимо мала. Как видно из рис. 2, интенсивность ФЛ в ТК выше, чем в ЖК фазе. Можно предположить, что транс-изомеры БМАОБ при 77 К имеют уплотненную форму, как и молекулы азобензола [8]. Из-за пространственных затруднений в ТК фазе, форма молекул должна слабо меняться при возбуждении. Поэтому наиболее вероятно, что полоса 503 нм связана со свечением уплотненных транс-изомеров из нижайшего $^1(n, \pi^*)$ состояния. Полоса 475 нм проявляющаяся как слабое плечо при 77 К и являющаяся главной полосой излучения в ЖК фазе, по-видимому, связана с промежуточной конформацией возбужденных транс-изомеров.

3.3. Спектры ФЛ БМАОБ в пористых стеклах

Спектры ФЛ БМАОБ в пористых стеклах представлены на **рис. 3**. Резкое отличие спектра ФЛ ЖК БМАОБ в порах малого диаметра ($d \leq 4$ нм) от спектра ЖК в макроскопическом объеме может быть связано с подавлением ЖК фазы. Это может произойти за счет возросшей доли ЖК молекул находящихся в контакте со стенками пор. Эффективное взаимодействие с матрицей, например за счет об-

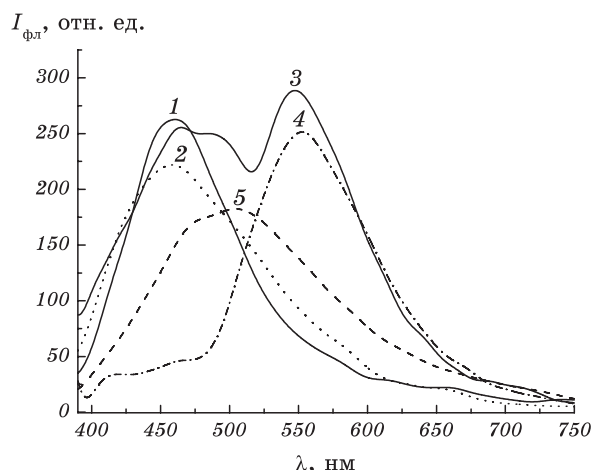


Рис. 3. Стационарные спектры ФЛ БМАОБ в пористых стеклах с разными диаметрами пор: 1 — $d = 44$ нм, $T = 300$ К; 2 — $d = 14$ нм, $T = 300$ К; 3 — $d = 4$ нм, $T = 300$ К; 4 — $d = 1$ нм, $T = 300$ К; 5 — $d = 4$ нм, $T = 77$ К.

разования водородных связей [9], может привести к «замораживанию» молекулярных движений и переходу ЖК в качественно иное термодинамическое состояние. Калориметрические исследования, проведенные для других ЖК в этом диапазоне размеров пор, показывают, что переход первого рода «нематик–изотропная жидкость» подавляется, а взамен наблюдается размытый переход, похожий на переход стеклования, отражающий эволюцию локального ориентационного порядка [1, 2].

Сильное батохромное смещение полосы ФЛ можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, это может быть связано с образованием комплексов с переносом заряда между молекулами БМАОБ и молекулами, адсорбированными стенками пор. Однако это должно было бы также проявиться в заметном батохромном смещении спектра поглощения БМАОБ в порах, что не подтверждается экспериментально. Во-вторых, появление полосы в длинноволновой области спектра может быть связано с эксимерным свечением [10]. Действительно, плотная упаковка молекул БМАОБ в порах с частичным перекрытием бензольных колец (H агрегация) может привести к появлению преддимерных состояний, при возбуждении которых наблюдается эксимерная ФЛ. Также не исключено образование преддимерных пар посредством J агрегации. Подавление полосы 475 нм может быть связано с наличием потенциального барьера между мономерным и эксимерным состояниями, вследствие чего происходит излучение преимущественно из эксимерного состояния.

В заключение заметим, что полоса свечения пористого стекла (рис. 1) в образцах заполненных БМАОБ практически не наблюда-

ется. Тушение ФЛ пористой матрицы может происходить из-за эффективного переноса энергии от матрицы к молекулам БМАОБ.

4. ВЫВОДЫ

Полученные результаты демонстрируют эффективность метода ФЛ для сравнительного анализа свойств жидких кристаллов в макро- и нанобъемах. Полученные этим методом результаты хорошо согласуются с результатами калориметрических [1, 2, 11], ЯМР [2], диэлектрических [12] и др. измерений, указывающих на качественные изменения свойств ЖК при переходе к объемам меньше 10 нм. Результаты измерения ФЛ подтверждают сделанный ранее [13, 14] вывод о том, что главный механизм фотопревращений в порах отличается от транс-цис-изомеризации, доминирующей в макрообъеме. Наиболее вероятно, это — механизм фотодеструкции.

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Iannacchione, S. Qian, G. Crawford, S. Keast, M. Neubert, J. Doane, and D. Finotello, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **262**: 13 (1995).
2. G. Iannacchione, G. Crawford, S. Žumner, J. Doane, and D. Finotello, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, No. 16: 2595 (1993).
3. C. Eisenbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**: 680 (1980).
4. *Photochemistry in Organized and Constrained Media* (Ed. V. Ramamurthy) (VCH Publishers: 1991).
5. С. П. Жданов, *Физика и химия кремнезёмов* (Ред. М. М. Шульц и Р. Г. Гребенщиков) (Москва: Наука: 1987).
6. Ю. П. Пирятинский, О. В. Ярощук, *Опт. и спектр.*, **89**, № 6: 937 (2000).
7. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surface Science Reports*, **38**: 1 (2000).
8. *Органические фотохромы* (Ред. А. В. Ельцов) (Ленинград: Химия: 1982).
9. I. Gnatyk, G. Puchkovska, O. Yaroshchuk, K. Otto, G. Pelzl, and T. Morawska-Kowal, *J. Mol. Structure*, **555**: 235 (2000).
10. М. Поуп, Ч. Свенберг, *Электронные процессы в органических кристаллах* (Москва: Мир: 1985) (пер. с англ.).
11. Ф. Алиев, И. Мешковский, В. Кузнецов, *Доклады АН СССР*, **279**, № 4: 848 (1984).
12. Ф. Алиев, М. Бреганов, *Письма в ЖЭТФ*, **47**, № 2: 97 (1988).
13. Ю. Резников, О. Ярощук, *Укр. физ. журн.*, **36**, № 7: 1062 (1991).
14. O. Yaroshchuk, K. Otto, G. Pelzl, F. Janovski, and P. Ramanujam, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **359**: 315 (2001).