

КИНЕТИКА ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

В.А.Кизель, В.А.Склярчук, Д.Д.Топтыгин, Ш.Д.Хан-Магомедова

В работе экспериментально исследовалась кинетика поляризованной люминесценции примесных молекул в нематическом жидком кристалле (ЖК), представляющем собой одноосную анизотропную среду. Полученные результаты позволяют сделать существенные выводы об угловом распределении длинных осей молекул в ЖК.

Описываемый эксперимент заключался в измерении кривых затухания компонент люминесценции, поляризованных параллельно (I_{\parallel}) и перпендикулярно (I_{\perp}) направлению поляризации возбуждающего света.

В качестве образца был взят ЖК Н106 с примесями различных дихроичных красителей, молекулы которых неполярны, сильно вытянуты и хорошо встраиваются в ЖК. Результаты приводятся для красителя КД8. Возбуждающее излучение было поляризовано параллельно "директору" (оптической оси) ЖК. Кривые затухания регистрировались на наносекундном спектрофлуорометре фирмы "ORTEC" методом однофотонного статистического счета. Ширина аппаратной функции прибора (включая длительность возбуждающего импульса от искрового разряда) не превышала 2 нс. Были приняты меры по устранению систематических ошибок измерения, обусловленных уходом интенсивности и формы возбуждающих импульсов за время измерения и различием чувствительности установки к компонентам разной поляризации.

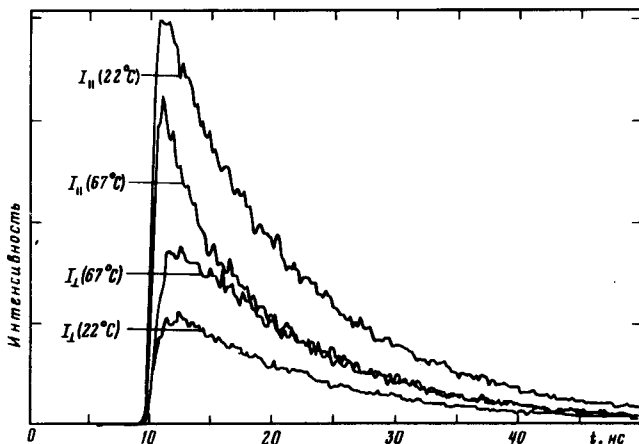


Рис. 1. Экспериментальные кривые затухания параллельной и перпендикулярной компонент люминесценции в анизотропном (22° С) и изотропном (67° С) состояниях ЖК матрицы

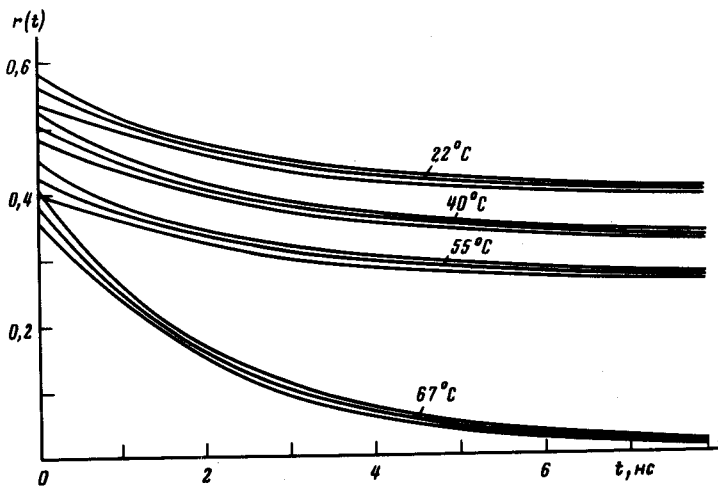


Рис. 2. Кривые затухания анизотропии излучения $r(t)$ при различных температурах. Видно существенное различие кривых для изотропного (67° С) и анизотропного (22, 40, 55° С) состояниях ЖК матрицы

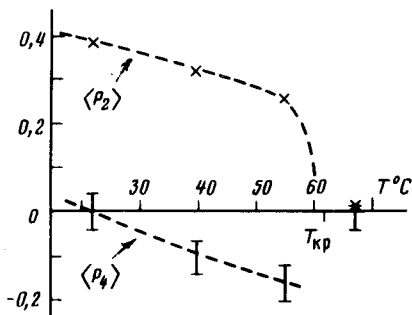


Рис. 3. Температурный ход коэффициентов $\langle p_2 \rangle$ и $\langle p_4 \rangle$ разложения функции $f(\theta)$ по полиномам Лежандра, определенных из кинетических измерений. $T_{кр}$ — температура перехода ЖК в изотропное состояние

Поляризованную люминесценцию удобно описывать анизотропией излучения r , определяемой через интенсивности I_{\parallel} и I_{\perp} . $r = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp})$. Если известны временные зависимости полной интенсивности люминесценции $I(t)$ и анизотропии $r(t)$ при δ -возбуждении, то кривые затухания компонент $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$ имеют вид ^{1, 2}:

$$I_{\parallel}(t) = \frac{1}{3} I(t) (1 + 2r(t)), \quad (1)$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{1}{3} I(t) (1 - r(t)). \quad (2)$$

Экспериментальные кривые затухания параллельной и перпендикулярной компонент люминесценции (рис. 1) представляют собой, с точностью до случайных статистических ошибок, свертку теоретических зависимостей (1) и (2) с аппаратной функцией установки. Для определения зависимостей $I(t)$ и $r(t)$ при δ -возбуждении производилась деконволюция экспериментальных кривых на ЭВМ по методу наименьших квадратов с учетом весовой функции ^{3, 4}. Процедура деконволюции требовала выбора той или иной физической модели. Физическая модель определяла вид функций $I(t)$ и $r(t)$ с точностью до нескольких неизвестных параметров. Зависимости (1) и (2) сворачивались с аппаратной функцией и вычислялись квадраты отклонений свертки от экспериментальных значений I_{\parallel} и I_{\perp} . Значения неизвестных параметров вычислялись таким образом, чтобы свести к минимуму сумму по всем точкам кривых I_{\parallel} и I_{\perp} квадратов отклонений, деленных на квадраты статистических ошибок. Эта сумма подчиняется хи-квадрат статистике, что позволило применять критерий значимости хи-квадрат для проверки адекватности выбранной модели.

Было установлено, что зависимости вида

$$I(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ I_0 \exp(-t/\tau_F), & t \geq 0, \end{cases} \quad (3)$$

$$r(t) = r_{\infty} + (r_0 - r_{\infty}) \exp(-t/\tau_R). \quad (4)$$

являются адекватными для всех полученных кривых затухания. Закон затухания полной интенсивности (3) является экспоненциальным. Время жизни флуоресценции τ_F , определенное для одного и того же образца при различных температурах, оказалось одинаковым с точностью до ошибок измерения и составляет $10,90 \pm 0,08$ нс.

Закон изменения анизотропии излучения (4) является суммой константы и экспоненты и зависит от трех параметров — конечного значения анизотропии r_{∞} , изменения анизотропии $r_0 - r_{\infty}$ и времени релаксации анизотропии τ_R , — значения которых для различных температур, при которых проводились измерения, оказываются существенно различными (см. таблицу):

$T, ^\circ\text{C}$	$r_{\infty} = \langle p_2 \rangle$	$r_0 - r_{\infty}$	$\tau_R, \text{нс}$	$\langle p_4 \rangle$
22 (анизотроп)	$0,383 \pm 0,007$	$0,182 \pm 0,025$	$2,7 \pm 0,7$	$-0,004 \pm 0,040$
40 (анизотроп)	$0,317 \pm 0,007$	$0,187 \pm 0,025$	$2,6 \pm 0,7$	$-0,071 \pm 0,035$
55 (анизотроп)	$0,259 \pm 0,007$	$0,166 \pm 0,025$	$2,5 \pm 0,7$	$-0,157 \pm 0,035$
67 (изотроп)	$0,003 \pm 0,005$	$0,384 \pm 0,025$	$2,2 \pm 0,2$	$-0,015 \pm 0,025$

Ошибки определения отдельных параметров находились с помощью ковариационной матрицы ⁵. На рис. 2 приведены зависимости $r(t)$ для различных температур с коридорами ошибок.

В изотропном состоянии ЖК матрицы (67°C) r_{∞} равно нулю с точностью до ошибок измерения, что согласуется с теорией, известной для изотропных сред ^{1, 2}. Значение r_0 равно $0,4$ с точностью до ошибок измерения, что говорит о параллельности направлений поглощающего и излучающего осцилляторов ⁶.

Поскольку коэффициенты диффузии для вращения вытянутой молекулы вокруг разных осей существенно различны, зависимость $r(t)$ от времени может оказаться неэкспоненциальной. Обнаруженная экспериментально экспоненциальность затухания свидетельствует о совпадении направлений осцилляторов с длинной осью молекулы.

В анизотропном ЖК состоянии ($22^\circ, 40^\circ, 55^\circ\text{C}$) функцию распределения $f(\theta)$ молекул по углам θ отклонений их длинных осей от направления "директора" ЖК принято представлять в виде разложения по полиномам Лежандра ⁷:

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4l+1}{2} \langle p_{2l}(\cos\theta) \rangle p_{2l}(\cos\theta), \quad (5)$$

где треугольные скобки означают усреднение по всевозможным ориентациям молекул, а p_{2l} — полином Лежандра степени $2l$. Коэффициенты разложения по полиномам Лежандра $\langle p_2 \rangle$ и $\langle p_4 \rangle$, также как и параметры r_0 и r_∞ , определяются через $\langle \cos^2\theta \rangle$ и $\langle \cos^4\theta \rangle$, что позволяет выразить одни через другие: $\langle p_2 \rangle = r_\infty$; $\langle p_4 \rangle = \frac{1}{36}(70r_0r_\infty + 35r_0 - 55r_\infty - 14)$. Вычисленные значения коэффициентов для различных температур приведены в таблице. Значения $\langle p_4 \rangle$ при приближении к точке перехода (40 и 55°C) заведомо отрицательны. Отрицательные значения $\langle p_4 \rangle$, получаемые из статических поляризационных измерений, связывались обычно ⁸ с незнанием соотношения между временами τ_R и τ_F . Использование кинетического метода измерений позволило в настоящей работе определить время релаксации анизотропии τ_R и время жизни флуоресценции τ_F , а также независимо от их соотношения, коэффициенты $\langle p_2 \rangle$ и $\langle p_4 \rangle$. Отрицательные значения $\langle p_4 \rangle$ говорят о том, что функция $f(\theta)$ имеет локальный минимум при $\theta = 0$.

Представление о вращательной диффузии люминесцирующих молекул в вязкой среде не может объяснить существование минимума. Мы объясняем существование минимума колебательным характером движения молекул вокруг положения равновесия $\theta = 0$. Очевидно, что вероятность обнаружить колеблющуюся молекулу в крайних положениях выше, чем в положении равновесия. Уменьшение коэффициентов $\langle p_2 \rangle$ и $\langle p_4 \rangle$ при увеличении температуры (рис. 3) объясняется увеличением амплитуды колебаний. При дальнейшем увеличении температуры ЖК переходит в изотропное состояние и колебательное движение переходит в неограниченное вращение.

Таким образом в настоящей работе впервые удалось измерить поведение поляризации люминесценции в наносекундном диапазоне при переходе среды из анизотропного в изотропное состояние, что дает ценную информацию о характере движения молекул. В частности, показано, что при сохранении среднего направления оси люминесцирующих молекул вдоль "директора" ЖК, излучение с наибольшей вероятностью происходит в отклоненных положениях молекул.

Авторы выражают благодарность М.Д.Галанину за ценные советы и полезное обсуждение результатов.

Литература

1. Jablonski A. Z. Phys., 1935, 95, 53; 1936, 103, 526.
2. Саржевский А.М., Севченко А.Н. Кн. "Анизотропия поглощения и испускания света молекулами", Мн. Изд БГУ, 1971.
3. Grinvald A., Stainberg J.Z. Annal. Biochem., 1974, 59, 583.
4. Топтыгин Д.Д. Препринт ФИАН, 1986, 209.
5. Hamilton W.C. Statistics in Physical Science, The Ronald Press, N-Y, Co. N-Y, 1964.
6. Вавилов С.И., Левшин В.Л. Zs. P. Phys., 1923, 16, 135.
7. Szabo A. J. Chem. Phys., 1980, 72, 4620.
8. Dozov I.N., Penchev I.I. J. of Luminescence, 1980, 22, 69.