

## КЕРОВАНІЙ ЕЛЕКТРОХРОМНИЙ ЕФЕКТ У РІДИННОКРИСТАЛІЧНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ІЗ J-АГРЕГАТАМИ

**Ю. П. Пирятинський**, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

E-mail: [yupiryat@iop.kiev.ua](mailto:yupiryat@iop.kiev.ua)

**В. Г. Назаренко**, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Інститут фізики НАН України

E-mail: [vnazaten@iop.kiev.ua](mailto:vnazaten@iop.kiev.ua)

**О. В. Яцун**, кандидат фізико-математичних наук, асистент

Національний університет біоресурсів і природокористування України

E-mail: [yatsun.o@nubip.edu.ua](mailto:yatsun.o@nubip.edu.ua)

**Анотація.** Органічні і неорганічні напівпровідникові частки субмікронного лінійного розміру і впорядкованим розташуванням молекул чи атомів, що виявляють нетипові для інших агрегатних станів нелінійні властивості, є предметом тривалих і постійних досліджень. Окреме місце у таких дослідженнях займають ланцюжки молекул органічних барвників, що щільно впорядковані вздовж одного кристалографічного напрямку, - J-агрегати. Практика показала, що J-агрегати виявляють значно сильніші лінійні і нелінійні властивості, ніж еквівалентна за кількістю сума окремих молекул. Через це вважають, що J-агрегати органічних барвників – це перспективний об'єкт для досліджень з точки зору його взаємодії із електромагнітним полем. Разом з тим, цікаво було б дослідити J-агрегати не лише у розчинах, плівках чи полімерах, тобто, у нерухомому середовищі, але і у динамічній матриці. У цій роботі молекули органічного барвника були розчинені у нематичному рідинному кристалі. Як виявилось, таке середовище не завадило молекулам барвника впорядкуватися в J-агрегати. Більше того, молекули рідинного кристалу “нав'язали” J-агрегатам орієнтацію ізоморфну із власною. Такий факт зумовив анізотропію випромінювання J-агрегатів у комірці із планарною орієнтацією молекул рідинного кристала. При таких умовах експерименту ланцюжки J-агрегатів розташовуються паралельно до поверхні комірки. Якщо до комірки прикласти змінну напругу із певною частотою, то рідиннокристалічна матриця “заставить” J-агрегати переорієнтуватися вздовж зовнішнього електричного поля. Коли ми маємо комірку із похилою гомеотропною орієнтацією молекул рідинного кристалу і до комірки прикласти змінну напругу певної частоти, то інтенсивність випромінювання J-агрегатів дещо зменшиться. При зменшенні частоти зовнішнього електричного поля

фотолюмінесценція J-агрегатів буде слабнути на фоні незмінної інтенсивності випромінювання рідиннокристалічної матриці. Коли ж електричне поле стане практично постійним, випромінювання J-агрегатів зникне. Це означає, що низькочастотне зовнішнє електричне поле руйнує J-агрегати аж до повної дисоціації його складових молекул.

**Ключові слова:** нанокристали, J-агрегати, підсилення електро-оптичних властивостей, впорядкована агрегація молекул, керування орієнтацією J-агрегатів

**Актуальність.** У цій роботі досліджується поведінка таких субмікронних частинок, як J-агрегати у нематичному рідинному кристалі (РК), якому з одного боку властивий далекий орієнтаційний порядок, а з іншого, молекули РК здатні переорієнтовуватись в електричному полі.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Органічні та неорганічні напівпровідникові частинки, що мають субмікронні лінійні розміри, тривалий час перебувають у фокусі досліджень. Так, J-агрегатам деяких молекулярних барвників властиві надвисокі значення нелінійної кубічної сприйнятливості [1]. Витягнута (стрижнеподібна) форма та наявність потужного електричного диполя вздовж вісі агрегату є ключовими властивостями для створення так званих «макроанізотропних» середовищ на основі впорядкованих J-агрегатів. Такі надмалі об'єкти із вираженими нелінійними властивостями потенційно здатні знайти важливе застосування у багатьох галузях сучасної техніки, як, наприклад, сенсори і перетворювачі електромагнітного поля. Впорядкування J-агрегатів у текучих розчинах [2] і полімерах [3] як метод створення «макроанізотропії» в принципі є статичним і некерованим. Тому, створення нового підходу для впорядкування і орієнтування субмікронних об'єктів із нелінійними властивостями виглядає перспективним напрямом досліджень.

**Мета дослідження** – дослідити можливість впорядкування молекул органічного напівпровідника у частинки субмікронного лінійного розміру у зовнішній матриці. Перевірити можливість стимулювання матрицею просторової орієнтації агрегованих молекул в об'ємі матриці. Переконатися, чи можливо шляхом впливу на матрицю впливати також на агреговані молекули барвника задля

зміни їх властивостей. З'ясувати технологічність (придатність) системи матриця-агрегат для наступних досліджень і розробок.

**Матеріали і методи дослідження.** Як середовище для орієнтування J-агрегатів були вибрані молекули модельного РК 5СВ. На внутрішні поверхні 20-мікронної РК комірки було напилено електроди та нанесено шари орієтанту. Орієтант задавав потрібну орієнтацію молекул 5СВ на поверхні і в об'ємі комірки – планарну або гомеотропну. У якості молекул, що легко утворюють J-агрегати, було взято барвник із сімейства псевдоізоціанінів – астрофлоніт. Концентрація барвника у РК дорівнює 0,5 ваг.%. Формування планарної чи гомеотропної орієнтації нематичної фази такої суміші контролювалось за допомогою оптичного поляризаційного мікроскопа. Фотолюмінісценція (ФЛ) зразків збуджувалась випромінюванням ртутної лампи із максимумом при 365 нм та азотного лазера із максимумом при 337 нм під прямим кутом до поверхні комірки. ФЛ реєструвалась під невеликим кутом до напрямку збудження.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Якщо допустити, що випромінювальний дипольний момент молекули 5СВ направлений вздовж її осі, то анізотропію ФЛ одноосного РК можна пов'язати із ступенем впорядкованості нематичної фази [4]:

$$s = (I_{pl} - I_{pp}) / (I_{pl} + 2I_{pp}), \quad (1)$$

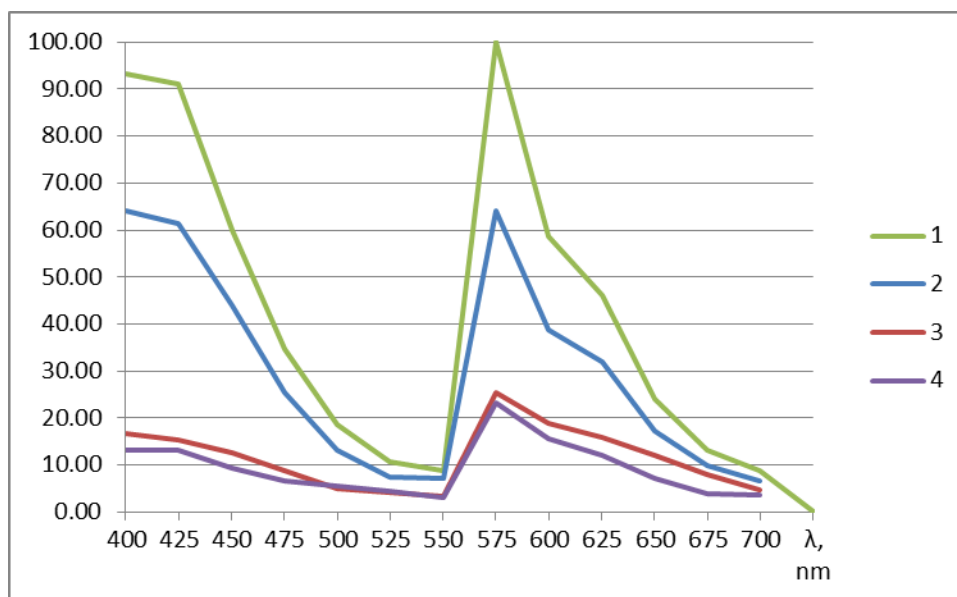
де  $I_{pl}$  – інтенсивність компоненти ФЛ, що лінійно поляризована паралельно, а  $I_{pp}$  – перпендикулярно площині поляризації збуджуючого випромінювання.

На рис. 1 показано спектри поляризованої ФЛ планарної нематичної фази РК із J-агрегатами при різних умовах експерименту:

- 1 – поляризація збуджуючої хвилі паралельна напрямку переважної орієнтації молекули 5СВ та ідентична поляризації реєстрування ФЛ, орієнтуюче електричне поле відсутнє;
- 2 – поляризаційні умови ті самі, що у випадку 1, але до електродів комірки прикладене змінне електричне поле частотою  $f = 1 \text{ kHz}$  і амплітудою  $U_0 = 12 \text{ V}$ ;
- 3 – поляризація збуджуючої хвилі паралельна напрямку натирання орієнтуючого шару комірки і є ортогональною поляризації реєстрування ФЛ РК, орієнтуючого

поля немає;

4 – поляризаційні умови аналогічні умові 3, але до комірки прикладене електричне поле із частотою  $f = 1\text{kHz}$  і амплітудою  $U_0 = 12\text{V}$ .



**Рис. 1. Спектри поляризованої ФЛ планарного нематичного РК 5СВ із J-агрегатами. Умови експерименту описано у тексті**

Характерні часові і концентраційні залежності ФЛ барвника дозволяють пов'язати довгохвильові смуги на рис.1 з максимумом ФЛ при  $\lambda=577\text{nm}$  із випромінюванням J-агрегатів. Завдяки високому ступеню агрегації, ФЛ мономерів барвника практично відсутня. Короткохвильові смуги на рис.1 демонструють ФЛ матриці – молекул 5СВ. Прикладання електричного поля до РК комірки призводить до суттєвого зменшення інтенсивності ФЛ як РК матриці, так і J-агрегатів. Інтенсивність ФЛ падає приблизно на  $\Delta I = 35\%$ . Електрохромний ефект для J-агрегатів можна спостерігати навіть візуально. Без електричного поля комірка має рожеве забарвлення, а при прикладанні поля вона майже цілком просвітлюється.

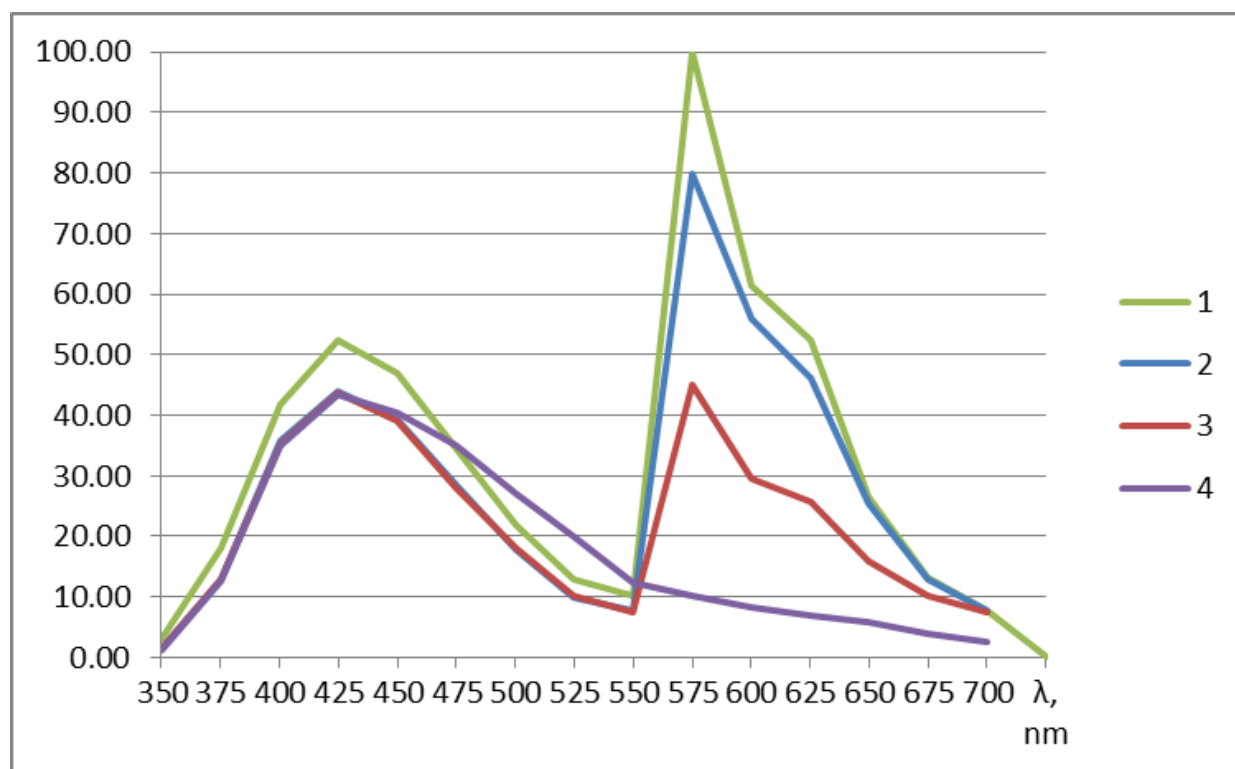
За формулою (1) із рис.1 (крива 1 і 3) можливо оцінити анізотропію ФЛ (ступінь впорядкованості) планарного РК та J-агрегатів. Так, анізотропія у максимумі ФЛ для РК  $s_{1c} = 0,61$ , а для J-агрегатів  $s_J = 0,49$ . Можна бачити, що РК матриця нав'язує J-агрегатам орієнтацію ізоморфну до молекул РК, хоча ступінь орієнтаційного впорядкування агрегатів менший ніж у молекул 5СВ. Однак,

виходячи із кривих 2 і 4 на рис. 1, можна припустити, що одержані величини  $s$  не є граничними. Тим не менш, під впливом високочастотного електричного поля, РК ефективно переорієнтовує J-агрегати молекул барвника у напрямку поля. Про це говорять не лише спектри ФЛ, але також мікроскопічні дослідження. Так, якщо підвищити концентрацію барвника у РК до близько 1 ваг.%, то тоді в об'ємі матриці «виростуть» мікрочастинки барвника, які можна побачити через оптичний мікроскоп. Прикладаючи напругу до електродів комірки (створюючи електричне поле в об'ємі матриці), можна наочно спостерігати переорієнтацію цих мікрочастин. У цьому випадку величина електрохромізму  $\Delta I = 35\%$ , але вона, очевидно, не гранична.

Розглянемо нематичний РК із гомеотропною орієнтацією молекул 5СВ у комірці. Результат для випадку ідеальної гомеотропної орієнтації, коли молекули 5СВ знаходяться строго під прямим кутом до поверхні комірки, є очевидним. Незалежно від частоти і напруженості електричного поля, довжини хвилі збудження ФЛ ані сам 5СВ, ані J-агрегати в РК матриці електрохромного ефекту не проявляють. Випадок похилої геометричної орієнтації, коли кут між віссю молекул РК і підложкою дещо відрізняється від прямого, нагадує попередній випадок із планаром. Однак, величина  $\Delta I$  тут суттєво менша (рис.2). Залежно від конкретної гомеотропної комірки (кута нахилу молекул 5СВ до площини підложки)  $\Delta I$  може змінюватись, але не перевищує 10-15 %.

Рис.2 демонструє також вплив частоти електричного поля на J-агрегати. Поле із  $f > 100$  Гц лише переорієнтує J-агрегати вздовж поля. Тоді як низькочастотне електричне поле із  $f < 10$  Гц ефективно руйнує J-агрегати на окремі молекули. Причому швидкість конверсії агрегатів у мономери ти вища, чим менша частота поля  $f$ . Із рис.2 (криві 3 і 4) видно, як низькочастотне електричне поле придушує J-смуго і підвищує інтенсивність мономолекулярної ФЛ. При цьому інтенсивність випромінювання 5СВ суттєво не змінюється. J-агрегати також можна швидко зруйнувати низькочастотним електричним полем, якщо заповнити комірку планарним РК або будь-яким полярним органічним розчинником. Деградацію J-агрегатів викликають електрогідродинамічні потоки між електродами, які

виникають у постійному або низькочастотному змінному електричному полі у комірці.



**Рис.2. Спектри ФЛ нематичного РК і J-агрегатів при похилій гомеотропній орієнтації молекул 5CB:**

1 – поле відсутнє, 2-4 – до електродів комірки прикладено електричне поле амплітудою  $U_0 = 12V$  і частотою  $f = 100-1000$  (2), 10 (3), 1 (4) Гц

**Висновки і перспективи.** У результаті проведених досліджень встановлено, що органічні напівпровідники субмікронних лінійних розмірів, якими є J-агрегати деяких органічних барвників, розчинені у нематичних рідинних кристалах утворюють стійку керовану систему, що є перспективною для подальших досліджень з метою застосування у багатьох галузях науки і техніки. Зокрема встановлено таке:

1. молекули органічних барвників розчинені у нематичних рідинних кристалах здатні само-організовуватись у J-агрегати.
2. РК матриця орієнтує ланцюжки J-агрегатів ізоморфно до власних молекул.
3. Високочастотне електричне поле прикладене до РК комірки із планарною орієнтацією молекул нематичного РК переорієнтовує ланцюжки J-агрегатів вздовж

прикладеного поля, чим зумовлює електрохромний ефект.

4. Низькочастотне змінне або постійне електричне поле руйнує упорядкування молекул у J-агрегаті і «розсипає» агрегат на мономери як при планарній, так і при гомеотропній просторовій орієнтації молекул РК у комірці.

5. Таким чином, показано, що у нематичному РК можна сформувати, зорієнтувати, переорієнтувати, зруйнувати J-агрегати - органічні нано-частинки, що проявляють потужні нелінійні властивості.

### Список використаних джерел

1. Богданов В.Л., Викторова Е.Н., Куля С.В. Нелинейная восприимчивость цепочек органических молекул. Письма в ЖЭТФ. 1991. №2(53). С.100-103.
2. Scheibe G., *Optische Anregungen organischer Systeme*. Wienheim: Verlag Chemie 1966, 109-116.
3. Misawa K., Ono H., Minoshima K. Fluorescence of J-aggregates in solid polymers. *Appl. Phys. Lett.* 1993, 63(5), 577-581.
4. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.

### References

1. Bogdanov, V. L., Viktorova, E. N., Kulya S. V. (1991). Nelineynaya vospriimchivost' tsepochek organicheskikh molekul [Non-linear susceptibility of organic molecules's chains]. *Pisma v ZhETF*, 53, 100-103.
2. Scheibe, G. (1966). *Optische Anregungen organischer Systeme*. Wienheim: Verlag Chemie, 109-116.
3. Misawa, K., Ono, H., Minoshima, K. (1993). Fluorescence of J-aggregates in solid polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 63(5), 577-581.
4. Blinov, L. M. (1978). *Elektro- i magnitooptika zhidkikh kristallov* [Electro and Magnetic Optics of Liquid Crystals]. Moskow: Nauka, 384.

## CONTROLLED ELECTROCHROMIC EFFECT OF LIQUID CRYSTAL CELL WITH J-AGGREGATES

*Yu. Piryatinskii, V. Nazarenko, O. Yatsun*

**Abstract.** *Organic dye molecules dissolved in the liquid crystal (LC) cell were studied by spectroscopic and optical observations. It was shown that the LC cell is a right matrix for organic dye molecules association into submicron size particles (J-aggregates). Nematic liquid crystal matrix arranges J-aggregates in isomorphic way to LC molecules orientation. External electric voltage of higher frequency, applied to LC cell, directs J-aggregate's chains along applied field and perpendicularly to cell's surface. External electric voltage of lower frequency destroys J-aggregates to monomers.*

**Key words:** *nano-size organic dye particles, J-aggregates involved in liquid crystal matrix, association of dye molecules, controlled association and dissociation*