

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ЭНЕРГИИ КВАНТОВ 5—23.1 эв

Л. Н. Винокурова, Ю. А. Черкасов и П. П. Кисилица

С целью выяснения механизма поглощения и связи спектров поглощения с молекулярным строением исследовано оптическое отражение широкого класса фоточувствительных полимеров [1, 2] в области энергии квантов 5—23.1 эв.

Объектами исследования служили органические полимеры с различной молекулярной структурой (см. таблицу): виниловые полимеры с простыми радикалами (1, 2), сополимеры на их основе (3—5), виниловые полимеры, содержащие бензольные кольца в качестве боковых радикалов (6—8), полимеры, содержащие сопряженные связи в основной цепи и бензольные кольца в качестве боковых радикалов (9, 10), полимеры, содержащие бензольные кольца в качестве элементов основной цепи (11).

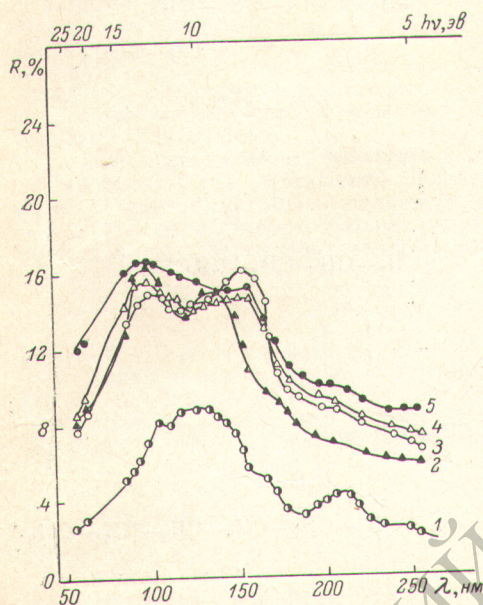


Рис. 1. Спектры отражения виниловых полимеров с простыми радикалами и сополимеров на их основе.

1 — полиакрилонитрил, 2 — поливинилхлорид, 3 — сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом, 4 — сополимер винилхлорида с винилацетатом, 5 — сополимер винилхлорида с метакрилатом.

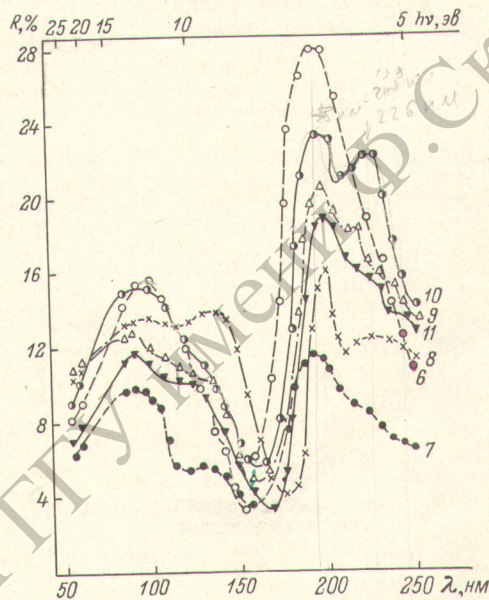


Рис. 2. Спектры отражения органических полимеров, содержащих бензольные кольца:

6 — полистирол, 7 — сополимер стирола с акрилонитрилом, 8 — сополимер стирола с 2-этилгексилакрилатом, 9 — политолан, 10 — сополимер стирола и политолана, 11 — поликарбонат.

Исследования выполнены при углах падения излучения, близких к нормальному, на полимерных пленках толщиной несколько мкм, нанесенных из раствора на полированную стеклянную планшайбу. Спектральное распределение отражения было измерено на вакуумном монохроматоре ВМР-2 при разрешении 0.8 нм в области 5—11 эв и 1.6 нм в области 11—23 эв. Источником излучения служил тлеющий разряд в водороде и техническом гелии ГОСТ МРТУ-54-77-66 при давлении 0.1—1 тор.

На рис. 1 приведено спектральное распределение отражения виниловых полимеров с простыми радикалами и сополимеров на их основе. Из рисунка видно, что спектры отражения полимеров состоят из ряда взаимно налагающихся полос с максимумами, индивидуальными для каждого полимера. В спектре полиакрилонитрила (1) наблюдаются полосы с максимумами около 106 и 125 нм, в спектре поливинилхлорида (2) — полосы с максимумами около 100 и 137 нм. Спектры отражения сополимеров на основе винилхлорида (3—5) состоят из двух полос с максимумами в области 90—100 и 145—155 нм.

На рис. 2 приведены спектры отражения полимеров, содержащих бензольные кольца. Как видно из рис. 2, спектры отражения этих полимеров состоят из двух полос: коротковолновой в области 50—150 нм и более длинноволновой — 150—250 нм. Структура полос для каждого полимера индивидуальна, однако во всех спектрах наблюдаются максимумы около 195 и 90—100 нм.

Как показано в работе [2], на примере типичного представителя полимеров рассматриваемого класса — полистирола — в вакуумной УФ области спектра наблюдается соответствие спектров отражения и поглощения. В применении к спектрам поглощения полимеров с насыщенными связями теория молекулярного экситона, основанная на предположении, что связи в основном состоянии не взаимодействуют, а при возбуждении между ними осуществляется диполь-дипольное взаимодействие, предсказывает квазиконтинуум [3]. Наличие полос поглощения с ярко выраженными максимумами в спектре, высокой квантовый выход фотопроводимости, достигающий единицы [2], и соответствие полос поглощения спектральной области ионизации мономерного звена (115 нм для поливинилхлорида, 104 и 127 нм для полиакрилонитрила [4]) позволяют связать природу поглощения этих полимеров с ионизацией соответствующего мономерного звена. Наличие в спектрах отражения полимеров, содержащих бензольные кольца, максимумов в области 195 и 90—100 нм, характерных для возбуждения (195 нм) и ионизации (95 нм [4]) бензола, позволяет предполагать, что механизм поглощения этих полимеров определяется свойствами бензольного кольца. Действительно, в полимерах, содержащих бензольные кольца в качестве элементов основной цепи или боковых радикалов, может наблюдаться смещение электронной плотности мономерного звена в сторону бензольного кольца [5]. Тогда природа спектра поглощения таких полимеров, по-видимому, будет определяться свойствами бензольного кольца, возмущенного остальными атомами мономерного звена. В области спектра 180—250 нм (длинноволновая полоса) за поглощение ответственны π -электроны бензольного кольца [6], в более коротковолновой области вероятно наличие двух механизмов возбуждения: π -электронов и σ -электронов связей бензольного кольца. Последний процесс может сопровождаться отрывом протона, так как энергия σ -связи C_6H_5-H составляет 12.6 эв (98 нм) [4].

Таким образом, спектр поглощения виниловых полимеров с простыми радикалами в области 5—23.1 эв определяется свойствами мономерного звена, а не изолированных связей. Спектры поглощения полимеров, содержащих бензольные кольца либо в основной цепи, либо в качестве боковых радикалов, определяются свойствами бензольного кольца, возмущенного остальными атомами мономерного звена.

Литература

- [1] Л. Н. Винокурова, С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 13, 299, 1968.
 [2] Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, О. М. Сорокин, В. А. Бланк. ФТТ, 7, 1978, 1969.
 [3] R. N. Partridge. J. Chem. Phys., 49, 3656, 1968.
 [4] В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, 178, 180. Изд. АН СССР, М., 1962.
 [5] Э. Стрейтвизер. Теория молекулярных орбиталей. 185. Изд. «Мир», М., 1965.
 [6] В. Л. Бродде, Г. В. Климусева, А. Л. Либерман, М. И. Онуприенко, А. Ф. Прихотько, А. И. Шатенштейн. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Бензол и некоторые его гомологи, 118. Изд. «Наукова Думка», Киев, 1965.

Поступило в Редакцию 28 июня 1971 г.

УДК 539.183+621.373 : 535

СДВИГ ЧАСТОТЫ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА АТОМОВ, «ОДЕТЫХ» РАДИОЧАСТОТНЫМ ПОЛЕМ

Л. Г. Малышев и Л. Н. Новиков

Параметрический резонанс атомной системы в условиях поперечной оптической накачки был впервые описан в работе [1]. Атомы находятся в постоянном магнитном поле H_0 и взаимодействуют с радиочастотным полем $h_1 \cos \omega t$, осциллирующим вдоль H_0 , подвергаясь одновременно воздействию линейно или циркулярно поляризованного резонансного света, направленного перпендикулярно к полю H_0 . В этих условиях параметрический резонанс наблюдается по модуляции интенсивности поглощенного или рассеянного атомной системой света на частотах $n\omega$, глубина которой возрастает резонансным образом, если $k\omega = \gamma H_0$, где γ — гиромагнитное отношение атомов, а n