

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ЦЕПОЧЕЧНОГО СТРОЕНИЯ

II. ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В РАСТЯНУТЫХ ПЛЕНКАХ

В. А. Липасова и Р. Н. Нурмухаметов

Известно, что удельный вес поляризационных исследований в общем объеме работ по электронной молекулярной спектроскопии относительно мал. В то же время такие исследования весьма важны. С помощью данных поляризационной спектроскопии определяют одну из основных характеристик электронных переходов — направление его дипольного момента [1]. Одна из причин сложившегося положения в этой области — отсутствие простых и надежных способов получения образцов с регулярной ориентацией молекулярных оптических центров. В последние годы расширилось применение метода ориентации молекул путем одноосного растяжения полимерной пленки. Поляризационные характеристики некоторых пленок свидетельствуют о возможности достижения этим методом высокой степени ориентации. Так, дихроизм поглощения растянутых пленок поливинилового спирта (ПВС), содержащих азокрасители, близок к единице (для метилоранжа — 0.8 [2], для хризофенина — 0.87 [2, 3] и конго красного — 0.8 [2-4]). Благодаря большой анизотропии поглощения, растянутые полимерные пленки нашли и практическое применение: на их основе создают поляроиды [1, 5].

Благоприятные перспективы применения растянутых пленок делают актуальным исследование влияния различных факторов на ориентационные явления. Одним из таких факторов является форма молекулы. В литературе указывалось, что лучше ориентируются молекулы вытянутой формы [6, 7]. В работе [8] отмечена зависимость степени ориентации от линейных размеров молекул аценов и некоторых их производных. Авторами этой работы установлен рост анизотропии поглощения в области 1B_u -полосы в ряду аценов: нафталин, антрацен, тетрацен и его уменьшение в области 1L_c -полосы в ряду соединений: антрацен, 9-метилантрацен, 9,10-диметилантрацен. Кроме того, ориентационные явления очень чувствительны к природе внедренного в пленку соединения. Поэтому представлялось интересным выяснить, насколько общий характер носит вышеуказанная зависимость ориентационного эффекта от линейных размеров молекул.

С целью решения этого вопроса нами были исследованы поляризационные спектры соединений цепочечного строения с различной длиной молекулярной цепи. Звеньями цепи изученных соединений, структурные формулы которых приведены в таблице, являются разные хромофорные группы: этиленовая и азометиновая связи, фенильные и оксазольные кольца. Выбор указанных соединений как объектов исследования определен следующими обстоятельствами. Во-первых, дипольный момент низшего электронного перехода у них направлен вдоль молекулярной цепи. Во-вторых, на основании поляризационных данных можно с уверенностью полагать, что молекулы такого строения всегда ориентируются своей длинной осью вдоль направления растяжения пленки. Следовательно, дихроизм в области длинноволновой полосы поглощения для такого типа соединений непосредственно отражает величину ориентационного эффекта. Благодаря высокой интенсивности этой полосы у всех исследованных соединений значение дихроизма поглощения определялось примерно в одинаковых условиях.

Пленки приготавливались из ПВС, зарекомендовавшего себя хорошим ориентантом. Методика получения и растяжения пленок применялась та же, что и в предыдущей работе [9]. Дихроизм поглощения растянутых пленок измерялся на спектрофотометре типа MPS-50L фирмы «Shimadzu» с пленочным поляризатором.

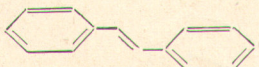
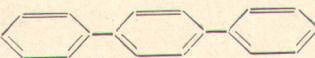
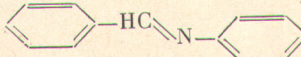
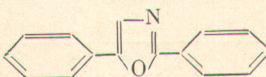
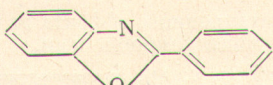
Полученные нами данные о дихроизме поглощения в максимуме длинноволновой полосы поглощения приведены в таблице. Для большинства изученных пленок значение дихроизма превышает 0.5, что свидетельствует о высокой степени ориентации молекул исследованных соединений. Заметим, что для фотоориентационного метода (возбуждение изотропных растворов линейно поляризованным светом) значение 0.5 является верхним пределом положительной поляризации [1].

Из сравнения дихроизма поглощения для соединений с примерно одинаковой длиной цепи, например, состоящих из трех хромофорных групп (терфенил, стильбен, бензилиденанилин, фенилбензоксазол и дифенилбензоксазол) видно, что у молекул углеводородов он несколько больше, чем у гетероциклических соединений. Эти различия отражают разную природу соединений. Однако примечательно, что для всех изученных рядов соединений наблюдается одна и та же закономерность: чем больше длина молекулы, тем значительней ориентирующий эффект. Эта зависимость хорошо видна на графике (см. рисунок), по горизонтали которого приведены соединения в порядке роста числа звеньев молекулярной цепи, а по вертикали — соответствующие им значения дихроизма. Для соединений, содержащих по три звена, степень ориентации составляет 30—50%, в то время как для пятичленных молекулярных цепей она составляет 70—90%, т. е. близка к максимальному значению (заметим, что бензоксазольная группа π -изоэлектронна стирольной группе [10]). Присоединение к молекуле

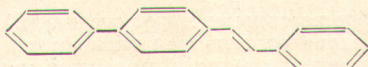
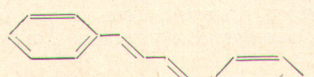
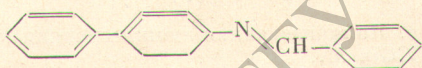


Дихроизм в области длинноволновой полосы поглощения для
цепочечных молекул с различным числом (n) звеньев

№ веще- ства	Соединение	λ_{max} , нм	d
-----------------	------------	--------------------------------	-----

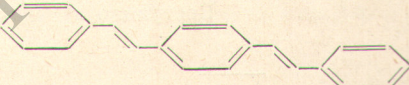
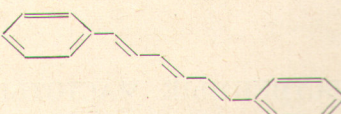
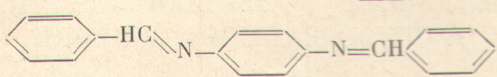
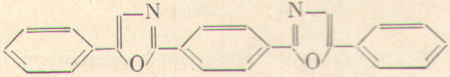
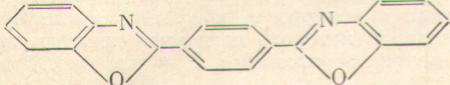
$n = 3$

1		313	0.5
2		290	0.46
3		320	0.43
4		322	0.33
5		303	0.33

$n = 4$

6		338	0.82
7		335	0.58
8		350	0.6
9		335	0.55
10		330	0.68

$n = 5$

11		365	0.9
12		370	0.72
13		360	0.68
14		370	0.73
15		347	0.79

$$L_\varepsilon = 2(a+l) + b + \varepsilon b,$$

$$\omega_{00n,q} = \frac{1}{L_\varepsilon} \left[2\pi q = \frac{\varphi}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\psi}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \pi(n+1) \right],$$

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \cos \left\{ \omega_{0n,q} 2(a+l) + \frac{\varphi}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \right.}$$

$$\left. - \omega_{0n,q} (b + \varepsilon b) - \frac{\psi}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \pi(n+1) \right\}}.$$

Так как $\omega_{0n,q}$ отличается от $\omega_{00n,q}$ на величину порядка ε/L , то $\omega_{0n,q}$ под корнем можно заменить на $\omega_{00n,q}$. Таким образом, двукратновырожденные собственные частоты пустого резонатора, соответствующие двум встречным резонансным волнам, при введении в резонатор линзы, изготовленной из вещества с коэффициентом преломления, близким к единице, расщепляются.

2. Линза очень тонкая $2(a+l) \gg b \gg 1/\omega$. В частотном интервале $(\omega', \omega'+\Delta)$, $\Delta b/c_2 \ll 2\pi$, $\Delta 2(a+l)/c_1 \gg 2\pi$ уравнение (8) при фиксированном n имеет много решений. Если $\sin[\omega'/c_2 b + (\psi/2)(n+1/2)] = \pm \sin \beta \approx 0$, то в интервале $(\omega', \omega'+\Delta)$ имеется несколько пар близких собственных частот, т. е. частоты пустого резонатора слабо расщеплены. При изменении ω' , по мере того как $|\sin \beta|$ приближается к единице, расщепление частот внутри интервала увеличивается. При $|\sin \beta| = 1$ оно максимально. Разности частот, образующих пары, при этом приближенно равны $[c_1/(a+l)] \left[\frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{2}{(c_1/c_2) + (c_2/c_1)} \right]$ и сравнимы по величине с $\pi c_1/(a+l)$ — разностью соседних двукратновырожденных частот пустого резонатора.

3. $c_1 \gg c_2$. Из условий (6) и (7) видно, что резонатор устойчив, если, например, $2\rho \approx b$, т. е. внутренний парциальный резонатор почти конфокальный.

Рассмотрим такой интервал значений ω , в котором частоты внешнего парциального резонатора не совпадают с частотами внутреннего парциального резонатора. В этом интервале собственными частотами резонатора будут пары расщепленных двукратновырожденных частот каждого из парциальных резонаторов.

Вернемся теперь к случаю 1. Собственные частоты резонатора расположены парами поблизости от двукратновырожденных собственных частот пустого резонатора. Однако колебания на этих частотах — не встречные волны. Собственные колебания в резонаторе с линзой из-за отражений и преломлений волн на ее поверхностях не являются двумя независимыми совокупностями встречных волн.

Частоты колебаний, которые можно найти из уравнения (8), однократные, причем в общем случае в широких интервалах частот все соседние однократные собственные частоты расположены на значительном (не малом по сравнению с $\pi c_1/(a+l)$) расстоянии друг от друга. Примеры 2 и 3 показывают, однако, что, кроме случая 1, возможны и другие соотношения между параметрами резонатора, при которых имеется серия пар близких однократных собственных частот.

Все вычисления проводились с использованием асимптотической техники, разработанной Лазуткиным в [3]. Автор благодарит В. Ф. Лазуткина за постановку задачи и В. Ф. Бойцова за ценные советы.

Литература

- [1] В. Ф. Бойцов. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1968.
 [2] В. М. Бабич. Сб. «Записки науч. сем. ЛОМИ АН СССР», т. 15. Математические вопросы теории распространения волн, 2, 9. Изд. «Наука», Л., 1969.
 [3] В. Ф. Лазуткин. Сб. «Проблемы математической физики», вып. 6, 90. Изд. ЛГУ, 1973.

Поступило в Редакцию 23 января 1975 г.