

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТОДОМ ДИХРОИЗМА В МОЛЕКУЛАХ НИЗКОЙ СИММЕТРИИ

### I. ЗАВИСИМОСТЬ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ, ВНЕДРЕННЫХ В РАСТЯНУТУЮ ПЛЕНКУ ПОЛИМЕРА, ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

К. Р. Попов

Методом дихроизма исследована зависимость параметров ориентации молекул сложных ароматических соединений различной структуры, внедренных в пленки поливинилового спирта, от степени растяжения образца. Установлена связь предельных значений параметров ориентации со структурой внедренных молекул и выяснена возможность определения этих параметров по фактору формы молекул. Предложен новый метод приближенного расчета направлений моментов электронных переходов в плоских молекулах низкой симметрии.

Для определения направлений моментов электронных переходов (поляризации) в молекулах органических соединений используется несколько экспериментальных методов. Среди них исследование спектрального хода дихроизма слоя молекул, частично ориентированных в пленке прозрачного полимера (метод дихроизма), выделяется своей простотой и возможностями широкого применения. В последние годы число работ, использующих этот метод, резко возросло.

В молекулах достаточно высокой симметрии (например,  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$ ) определение поляризации электронных переходов методом дихроизма сводится к выбору одного из немногих возможных направлений, определяемых свойствами симметрии электронной оболочки. Для огромного числа молекул низкой симметрии, в которых направления моментов электронных переходов не ограничены правилами отбора, для их расчета методом дихроизма необходимо использование дополнительных независимых данных или допущений [1, 2]. Для таких молекул экспериментально определенное значение дихроизма  $i$ -й полосы поглощения  $d_i$  является функцией угла  $\beta_i$  между направлением момента электронного перехода и эффективной осью ориентации молекулы  $c$  (т. е. осью, которой внедренная молекула ориентируется в направлении растяжения пленки) и некоторого параметра  $A$ , определяющего среднюю степень ориентации внедренных молекул и зависящего от степени растяжения полимера  $\gamma = l/l_0$  (т. е. отношения конечной длины пленки  $l$  к ее первоначальной длине  $l_0^1$ ).

<sup>1</sup> В работах [1, 2] принималось, что  $A = \cos^2 \Theta$  где  $\Theta$  — «эффективный» угол ориентации (угол между эффективной осью ориентации и осью растяжения пленки), одинаковый для всех внедренных молекул. Можно показать, что в общем случае одноосной ориентации

$$A = \int_0^{\pi/2} F(\Theta, \gamma) \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta,$$

где  $F(\Theta, \gamma)$  — некоторая функция распределения молекул по углам  $\Theta$ , зависящая от степени растяжения пленки.



Ранее было показано [1, 3], что

$$\cos^2 \beta_i = \frac{(3A - 1) + d_i(3 - A)}{(3A - 1)(3 - d_i)} \quad (1)$$

Чтобы связать направления моментов электронных переходов с молекулярной структурой, нужно дополнительно знать положение в молекуле эффективной оси ориентации  $c$ , характеризующее углом  $\varphi_0$  между осью  $c$  и произвольной молекулярной осью  $x$ . Направления моментов электронных переходов относительно оси  $x$  определяются углами

$$\varphi_i = \beta_i + \varphi_0 \quad (2)$$

Таким образом, однозначное определение направлений электронных переходов в молекуле (углов  $\varphi_i$ ) по дихроизму  $d_i$  возможно лишь в том слу-

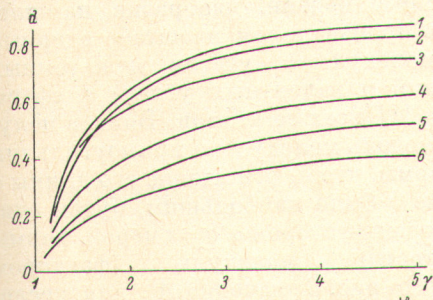


Рис. 1. Зависимость дихроизма  $d$  от степени растяжения  $\gamma$  пленок поливинилового спирта с внедренными молекулами органических соединений.

1 — метилоранж (450 нм) 2 — *n*-аминоазобензол (400 нм), 3 — акридиновый оранжевый (500 нм), 4 —  $\beta$ -сульфоантрахинон (340 нм), 5 — *n*-нитроанилин (400 нм), 6 — бензойная кислота (248 нм). В скобках указана длина волны, на которой производились измерения.

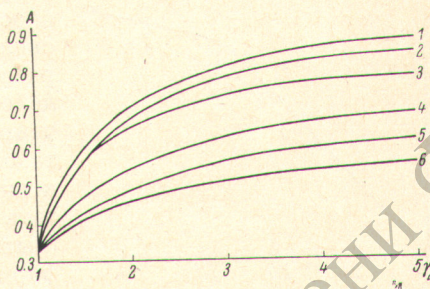


Рис. 2. Зависимость параметра ориентации внедренных молекул  $A$  от степени растяжения пленок поливинилового спирта  $\gamma$ .

Цифровые обозначения те же, что и на рис. 1.

чае, если известны параметр ориентации  $A$  и угол  $\varphi_0$ . Для их определения может быть использована зависимость степени и направления ориентации от структуры внедренных молекул.

Опыт показывает [1, 3-5], что скорость ориентации молекул, значительная при начале растяжения, уменьшается в дальнейшем, так что величина дихроизма, уже начиная с трех-четырехкратного растяжения, приближается к предельному значению  $d_m$ , величина которого зависит от особенностей строения полимера и ориентируемых молекул, а также от условий растяжения образца. На рис. 1 приведены кривые зависимости дихроизма  $d$  от степени растяжения  $\gamma$  в полосах поглощения с известным направлением электронного перехода для молекул бензойной кислоты, *n*-нитроанилина,  $\beta$ -сульфоантрахинона, *n*-аминоазобензола, красителей акридиновый оранжевый и метилоранж, ориентированных в пленках поливинилового спирта. Выбранные молекулы резко различаются по своему строению и свойствам. Из (1) следует, что для молекул, в которых известен угол  $\beta$  для одного из электронных переходов, параметр ориентации  $A$  может быть вычислен по дихроизму соответствующей полосы поглощения. На рис. 2 для тех же молекул показаны результаты такого расчета в зависимости от степени растяжения пленок. С растяжением пленки увеличивается степень ориентации внедренных молекул, параметр  $A$  растет и, как и дихроизм, при многократном растяжении достигает наибольшего предельного значения  $A_m$ . Для всех исследованных молекул значения предельных параметров ориентации можно приближенно определить из кривых на рис. 2. Так как пленки изготавливались из одной партии поливинилового спирта, по единой методике и растягивались в одинаковых условиях, обеспечивающих наилучшую ориентацию, то относительные особенности различ-



ных кривых на рис. 1 и 2 следует связать с различиями в строении внедренных молекул.

Давно замечено, что величины предельного дихроизма, а следовательно, и предельного значения параметра ориентации зависят от того, насколько вытянутой формой обладают внедренные молекулы. Для очень вытянутых молекул величина  $A_m$  приближается к предельному значению—единице [3]. При постоянной степени растяжения  $\gamma$  параметр ориентации уменьшается в ряду: антрацен—9-метилантрацен—9,10-диметилантрацен, т. е. в порядке возрастания ширины молекулы при постоянной ее длине [5]. В ряду нафталин—антрацен—тетрацен значения параметра ориентации растут с увеличением длины молекулы при постоянной ширине ее [5, 6]. Все это позволяет связать предельные значения параметра ориентации  $A_m$  с различиями между длиной и шириной молекулы. Для сравнения формы

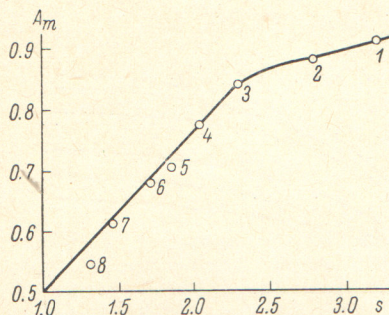


Рис. 3. Зависимость предельного значения параметра ориентации  $A_m$  от фактора формы внедренных молекул  $s$ .

1 — хризифенин, 2 — метилоранж, 3 — *n*-аминоазобензол, 4 — акридиноранжевый, 5 —  $\beta$ -сульфоантрацен, 6 —  $\beta$ -сульфоантрахинон, 7 — *n*-нитроанилин, 8 — бензойная кислота.

$s=1$  («круглая» плоская молекула)  $A_m=0.5$ , так как в этом случае предельный дихроизм равен одной трети.

Анализ зависимости  $A$  от  $\gamma$  (рис. 2) показывает, что для всех исследованных молекул различного строения значения их параметров ориентации (начиная с  $\gamma=2.5$ ) отличаются друг от друга лишь постоянным множителем (в пределах погрешностей измерений). Это дает основание представить (разумеется, лишь в первом приближении) параметр ориентации  $A$  в виде произведения

$$A = T(\gamma) K(s), \quad (3)$$

где  $T(\gamma)$  — функция, описывающая зависимость ориентации от степени растяжения пленки (функция ориентации). Она связана с ориентацией (распрямлением) цепей полимера при растяжении образца. Так как ориентация полимера существенно зависит от его химического и физического строения и условий растяжения, то вид функции может быть определен только для определенного образца полимера в строго определенных условиях вытяжки. При больших растяжениях пленки ориентация линейных молекул полимера приближается к полной [8] и, следовательно, значения  $T(\gamma)$  стремятся к единице. Тогда из уравнения (3) следует, что предельное значение параметра ориентации  $A_m$  любой молекулы равно  $K(s)$ . Следовательно,  $K(s)$  — множитель, характерный для данной молекулы (в данном полимере) и определяемый ее структурой в первую очередь ее формой (структурный множитель). По-видимому, он характеризует распределение внедренных молекул относительно выпрямленных цепей полимера.

Зависимость параметра ориентации  $A$  от формы молекул и разложение его на множители могут быть использованы для расчета поляризации элек-



тронных переходов в плоских молекулах любой симметрии. В зависимости от исходных данных, такой расчет может быть осуществлен двумя способами.

1. Если спектральный ход дихроизма измерен в образце, растянутом не менее чем в 4.5—5 раз, то функция ориентации  $T(\gamma)$  близка к единице, и из (3) следует, что  $A_m = K(s)$ . В этом случае параметр ориентации  $A_m$ , найденный по фактору формы молекулы  $s$  с помощью графика на рис. 3, может быть непосредственно использован для расчета углов  $\beta_i$  по уравнению (1).

2. Если же измеренный образец имел меньшую степень растяжения ( $\gamma = 2.5-4.5$ ), то соответствующий такому растяжению параметр ориентации  $A$  может быть найден из уравнения (3). Для этого в качестве эталонной нужно использовать одну из кривых  $A_1(\gamma)$  на рис. 2. Лучше, если эталонная кривая будет относиться к молекулам наиболее вытянутой формы. Для этих молекул

$$A_1(\gamma) = T(\gamma) K(s_1),$$

а для исследуемых молекул

$$A(\gamma) = T(\gamma) K(s).$$

Их отношение

$$\frac{A_1(\gamma)}{A(\gamma)} = \frac{K(s_1)}{K(s)} = \frac{A_m(s_1)}{A_m(s)}$$

при  $\gamma > 2.5$  не зависит, или почти не зависит, от степени растяжения пленки. Отсюда искомое значение параметра ориентации

$$A(\gamma) = A_1(\gamma) \frac{A_m(s)}{A_m(s_1)}. \quad (4)$$

Величину  $A_1(\gamma)$  находят по эталонной кривой на рис. 2 для соответствующего растяжения  $\gamma$ , а  $A_m(s)$  и  $A_m(s_1)$  — по графику на рис. 3. Очевидно, что все образцы должны быть изготовлены и растянуты в одинаковых условиях.

Накопленный опыт показывает, что при растяжении пленки полимера внедренные молекулы ориентируются своей наибольшей длиной параллельно направлению растяжения [5, 9-11] и, следовательно, в принципе, положение эффективной оси ориентации  $s$  может быть определено, если известно строение молекулы. Однако на практике применение этого эмпирического правила к молекулам низкой симметрии встречает затруднения. Были предложены различные методы определения положения оси  $s$ : как прямой, проходящей через два наиболее удаленных друг от друга атома молекулы [1], как направления, перпендикулярного наименьшему из всех возможных сечений в плоскости молекулы [5], как прямой, проходящей через два удаленных друг от друга поляризирующих заместителя [3, 4]. Последний вариант не применим, если в молекулах нет поляризирующих заместителей, или если имеется только один такой заместитель. Первые два метода являются более общими, и для многих молекул они эквивалентны, т. е. приводят к одинаковым углам  $\varphi_0$ . Однако обнаружены молекулы ( $\beta$ -замещенные нафталина), для которых результаты различны. Сравнение наших результатов определения поляризации электронных переходов с теоретическими расчетами (см. ч. II работы) показывает, что в этом случае следует отдать предпочтение второму методу. В нем эффективная ось ориентации параллельна длинной стороне  $a$  прямоугольника, в который вписана модель молекулы. Лишь дальнейший опыт покажет пределы применимости такого метода. В любом случае его точность, как, впрочем, и двух других методов, не может быть большой.

Таким образом, метод определения направлений моментов электронных переходов в плоских молекулах низкой симметрии сводится к следующему:



1) измеряют дихроизм  $d_i$  всех электронных полос поглощения в пленке с известной степенью растяжения  $\gamma$ ;

2) по структурной модели исследуемой молекулы находят ее фактор формы  $s$  и положение эффективной оси ориентации  $c$  (угол  $\varphi_0$ );

3) в зависимости от достигнутой степени растяжения образца  $\gamma$  непосредственно по графику (рис. 3) или с помощью уравнения (4) и эталонной кривой (рис. 2) находят величину параметра ориентации  $A$ ;

4) подсчитывают значения углов  $\beta_i$  по формуле (1) и углов  $\varphi_i$  по формуле (2).

Конкретные приложения изложенного метода рассматриваются в следующих сообщениях.

#### Литература

- [1] К. Р. Попов, Л. В. Смирнов. Опт. и спектр., 28, 1134, 1970.
- [2] Y. Tanizaki, S. Kubodera. J. Molec. Spectr., 24, 4, 1967.
- [3] Л. В. Смирнов. Опт. и спектр., 3, 123, 1957.
- [4] Л. В. Смирнов. ЖЭТФ, 23, 68, 1952.
- [5] E. W. Thulstrup, J. Michl, J. H. Eggers. J. Phys. Chem., 74, 3868, 1970; J. Michl, E. W. Thulstrup, J. H. Eggers. J. Phys. Chem., 74, 3879, 1970.
- [6] К. Р. Попов. Опт. и спектр., 4, 575, 1958.
- [7] H. A. Stuart. Die Struktur des freien Moleculs. Berlin, S. 94, 1952.
- [8] W. Hanle, H. Kleinporren, A. Scharmann. Z. Naturforsch., 13a, 64, 1958.
- [9] F. Dörr. Angew. Chem., 78, 457, 1966.
- [10] H. Jakobi, A. Novak, H. Kuhn. Z. Elektrochem., 66, 863, 1962.
- [11] К. Р. Попов. Опт. и спектр., 3, 579, 1957.

Поступило в Редакцию 4 октября 1972 г.