

ДИХРОИЗМ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛОСКИХ МОЛЕКУЛ, ОРИЕНТИРОВАННЫХ В ПЛЕНКАХ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

I. МОДЕЛЬ ОРИЕНТАЦИИ. ВЫВОД ОБЩИХ ФОРМУЛ

К. Р. Попов

Предложена модель ориентации плоских молекул, внедренных в растянутую пленку прозрачного полимера, которая позволяет связать величину дихроизма с направлением момента перехода, строением внедренных молекул и степенью ориентации полимера.

Введение

Опыт показывает, что молекулы, внедренные в пленки прозрачных линейных полимеров, ориентируются при их растяжении, и, следовательно, по спектральному ходу дихроизма пленок можно судить о направлениях моментов электронных переходов во внедренных молекулах. Количественная оценка направлений моментов переходов требует знания ориентационного распределения внедренных молекул в растянутой пленке. Чаще всего ориентация внедренных молекул считалась одноосной и характеризовалась одним параметром, определявшимся в зависимости от принятой модели ориентации либо предполагаемым распределением внедренных молекул по углам Θ между осью растяжения пленки и осью ориентации молекул [1], либо некоторым усредненным углом между этими осями [2, 3], либо воображаемой долей f молекул, полностью ориентированных в растянутой пленке [4, 5]. В любом случае связь между дихроизмом d , параметром ориентации A_1 и углом β между осью ориентации молекулы и вектором момента перехода может быть выражена уравнением [6]

$$d = \frac{(3A_1 - 1)(3 \cos^2 \beta - 1)}{(3 - A_1) + (3A_1 - 1) \cos^2 \beta} \quad (1)$$

Опыт показывает, что для описания ориентационного распределения плоских молекул мало вытянутой формы модели, использующие лишь один параметр ориентации, недостаточны. Они не отражают зависимости ориентации от строения внедренных молекул и в некоторых случаях их использование приводит к следствиям, прямо противоречащим экспериментальным данным. Так например, из уравнения (1) следует, что дихроизм переходов, перпендикулярных оси ориентации молекул (d_{\perp}), должен иметь отрицательные значения для любых возможных величин A_1 , т. е. независимо от строения молекул и степени растяжения пленки. Однако исследование высокосимметричных молекул полиаценов, ориентированных в пленках поливинилбутираля (ПВБ), показало [6], что дихроизм P -полосы, связанной с 1L_a -переходом, перпендикулярным длинной оси молекулы, являющейся также и ее осью ориентации, в мало вытянутых молекулах нафталина положителен. В более вытянутых молекулах антрацена дихроизм той же P -полосы равен нулю, и только в еще более вытянутых молекулах нафтацена дихроизм P -полосы становится отрицательным.

Для молекул, ориентированных в растянутых пленках поливинилового спирта (ПВС), дихроизм P -полосы нафталина близок к нулю [7], а антрацена становится отрицательным [8]. Модели с одним параметром ориентации не могут объяснить этих результатов. Лишь формально противоречие может быть устранено допущением о нелинейности соответствующих осцилляторов поглощения [2, 6] или произвольным, не связанным со структурой внедренных молекул выбором положения осей ориентации [7, 8].

Дихроизм полос поглощения, электронные переходы которых параллельны молекулярной оси ориентации, всегда положителен, и его величина растет с увеличением степени растяжения пленки γ . При достаточно больших γ он приближается к предельному, наибольшему значению d_{\parallel}^{\max} . Исследование зависимости дихроизма параллельных переходов от степени растяжения γ для плоских молекул различного строения, ориентированных в пленках ПВС [9], показало, что только для очень длинных, стержневидных молекул значения d_{\parallel}^{\max} могут приближаться к теоретическому пределу — единице [2]. Чем короче молекула, чем ближе ее форма к «круглой», тем меньше величина предельного дихроизма параллельных переходов и, следовательно, тем меньше степень ориентации внедренных молекул. Так например, для молекул полиаценов, ориентированных в пленках ПВБ [6], дихроизм β -полосы, связанной с 1B_u -переходом, параллельным оси ориентации молекул, равен 0.18 для антрацена и 0.26 для нафтацена при одинаковой степени растяжения пленок. Для молекул, ориентированных в растянутых пленках ПВС, дихроизм β -полосы нафталина равен 0.395 [7], а для антрацена — 0.68 [8]. Однако зависимость степени ориентации внедренных молекул от их строения не отражена в моделях с одним параметром ориентации [1-5]. Необходимо построение новой, более общей, модели ориентации молекул в растянутых пленках полимеров, в которой устранены отмеченные противоречия и недостатки.

Модель ориентации плоских молекул

В данной работе рассматривается модель ориентации плоских ароматических молекул любой формы, в том числе и мало вытянутой, близкой к «круглой», при одноосном растяжении пленок линейных полимеров. Рассматриваемая модель является достаточно общей, так как плоское или почти плоское строение является характерной особенностью многих классов текстильных красителей, ароматических и гетероциклических молекул.

Возможны два предельных случая взаимодействия внедренных молекул с полимером. 1. Внедренные молекулы связываются с полимером одной или несколькими активными группами с образованием ковалентных (активные красители) или ивых, достаточно прочных связей (случай «сильной» связи). 2. При отсутствии прочных связей активных групп внедренные молекулы механически включаются в плотно упакованную полимерную структуру, находясь в пленке полимера в виде твердого раствора [10]. Их положение в полимере определяется равновесием сил, действующих на внедренные молекулы со стороны соседних фрагментов макромолекул полимера (случай «слабой» связи). При растяжении образца эти силы вынуждают внедренные молекулы выстраиваться своими плоскостями параллельно тем ориентированным цепям полимера, вблизи которых они расположены [11]. При этом, как показывает опыт, внедренные молекулы сильно вытянутой формы располагаются параллельно цепям полимера своими длинными осями. В случае внедренных молекул мало вытянутой формы также возникает преимущественная ориентация их длинных осей параллельно цепям полимера, однако становятся возможными отклонения длинных осей отдельных молекул, т. е. существование некоторого симметричного разброса этих осей относительно ориентированных осей полимера. Чем менее вытянутой формой обладают внедренные молекулы, тем слабее связи, ориентирующие длинную ось, и, следовательно, тем вероятнее и значительнее разброс. В предельном случае «круглой» молекулы все

направления в молекулярной плоскости становятся равноправными. Важно подчеркнуть, что возможный разброс длинных осей внедренных молекул не должен сколько-нибудь значительно нарушать ориентацию их молекулярных плоскостей параллельно макромолекулярным цепям, обусловленную плотной упаковкой молекул в растянутом полимере. Именно это обстоятельство, впервые отмеченное в [11], существенно влияет на общее распределение внедренных молекул относительно оси растяжения образца. Ориентированными относительно этой оси оказываются даже молекулы «круглой» формы [5]. Следует отметить, что представление об ориентации плоскостей внедренных молекул параллельно ориентированным цепям полимера является некоторым упрощением, и в рассматриваемую модель включена поправка, учитывающая возможные небольшие отклонения молекулярных плоскостей.

Из-за плотной упаковки ориентация плоскостей внедренных молекул должна иметь место и в случае «сильной» связи. Однако наличие прочных связей внедренных молекул с полимером через активные группы может привести в зависимости от природы, числа и взаимного расположения активных групп, во-первых, к ориентации внедренных молекул осями, не совпадающими с длинной молекулярной осью [12], и, во-вторых, к уменьшению или полному отсутствию разброса осей внедренных молекул относительно цепей полимера.

Дихроизм растянутой пленки

Обозначим через x, y, z систему координат пленки. Пусть yz — плоскость пленки, z — ось ее растяжения. Через x', y', z' обозначим систему координат, связанную со структурной единицей полимера, причем z' —

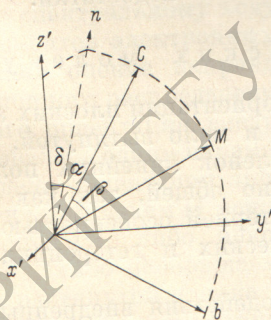


Рис. 1.

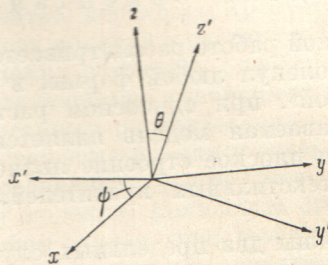


Рис. 2.

направление сегментов полимерных цепей в ней. Пусть a, b, c — система координат внедренной молекулы, bc — ее плоскость, c — ось, связанная с направлением наибольшей длины молекулы. Обозначим через β угол между вектором момента электронного перехода M (для $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов он лежит в молекулярной плоскости) и осью молекулы c . Если n — проекция оси z' на молекулярную плоскость bc (рис. 1), то положение внедренной молекулы внутри структурной единицы полимера может быть описано двумя углами δ и α , где δ — угол между осью z' и плоскостью внедренной молекулы ($\angle z'n$), α — угол поворота молекулы вокруг оси a , перпендикулярной ее плоскости ($\angle nc$).

Компоненты вектора момента перехода вдоль осей координат структурной единицы полимера могут быть выражены следующим образом:

$$M_{z'} = M [\cos \beta \cos \alpha \cos \delta - \sin \beta \sin \alpha \cos \delta], \quad (2)$$

$$M_{y'} = M [\cos \beta (\sin \alpha \cos \omega - \cos \alpha \sin \delta \sin \omega) + \sin \beta (\sin \alpha \sin \delta \sin \omega + \cos \alpha \cos \omega)], \quad (3)$$

$$M_{x'} = M [\cos \beta (\sin \alpha \sin \omega - \cos \alpha \sin \delta \cos \omega) + \sin \beta (\sin \alpha \sin \delta \cos \omega + \cos \alpha \sin \omega)], \quad (4)$$

где ω — угол поворота оси n вокруг z' . Пусть направление оси z' составляет угол θ с осью растяжения пленки z (рис. 2). Преобразование

координат позволяет найти компоненты вектора момента перехода M в системе координат пленки

$$M_z = M_{z'} \cos \Theta - M_{y'} \sin \Theta, \quad (5)$$

$$M_y = M_{z'} \sin \Theta \cos \psi + M_{y'} \cos \Theta \sin \psi - M_{x'} \sin \psi. \quad (6)$$

Поглощение поляризованного света с электрическим вектором, направленным вдоль оси растяжения пленки z , пропорционально M_z^2 . Его полная интенсивность (оптическая плотность) получается суммированием M_z^2 по всем молекулам в световом пучке

$$D_{\parallel} = D_z = k_0 \overline{M_z^2}, \quad (7)$$

где k_0 — коэффициент пропорциональности. Подставим (2), (3) и (5) в (7). Учтем, что

$$\overline{\sin^2 \psi} = \overline{\cos^2 \psi} = \overline{\sin^2 \omega} = \overline{\cos^2 \omega} = \frac{1}{2}$$

и

$$\overline{\sin \omega} = \overline{\sin \psi \cos \psi} = \overline{\sin \omega \cos \omega} = 0.$$

Обозначим

$$\overline{\cos^2 \Theta} = \int_0^{\pi/2} f_1(\Theta) \cos^2 \Theta d\Theta = A,$$

$$\overline{\cos^2 \alpha} = \int_0^{\pi/2} f_2(\alpha) \cos^2 \alpha d\alpha = B,$$

$$\overline{\cos^2 \delta} = \int_0^{\pi/2} f_3(\delta) \cos^2 \delta d\delta = C,$$

где $f_1(\Theta)$ — функция распределения осей z' структурных единиц полимера по углам Θ , $f_2(\alpha)$ и $f_3(\delta)$ — функции распределения длинных осей внедренных молекул по углам α и δ соответственно. Все три функции распределения являются четными, и в (7) все перекрестные члены типа $\int f(x) \cos x \sin x dx$ равны нулю [13]. Рассматриваемые функции нормированы

$$\int_0^{\pi/2} f_1(\Theta) d\Theta = 1, \quad \int_0^{\pi/2} f_2(\alpha) d\alpha = 1 \quad \text{и} \quad \int_0^{\pi/2} f_3(\delta) d\delta = 1.$$

Тогда уравнение (7) после ряда упрощений примет вид

$$D_{\parallel} = \frac{k_0 M^2}{2} \{[(1-A) + C(3A-1)(1-B)] + C(3A-1)(2B-1) \cos^2 \beta\}. \quad (8)$$

Величина оптической плотности D_{\perp} , описывающая поглощение поляризованного света с электрическим вектором, направленным вдоль оси y , получается аналогичным расчетом, суммированием M_y^2

$$D_{\perp} = \frac{k_0 M^2}{4} \{[(1+A) - C(3A-1)(1-B)] - C(3A-1)(2B-1) \cos^2 \beta\}. \quad (9)$$

Отсюда дихроизм пленки

$$d = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + D_{\perp}} = \frac{(3A-1) \{[3C(1-B) - 1] + 3C(2B-1) \cos^2 \beta\}}{(3-A) + C(3A-1)(1-B) + C(3A-1)(2B-1) \cos^2 \beta}. \quad (10)$$

Анализ полученных уравнений

Функция A описывает ориентационное распределение осей z' структурных единиц полимера и может быть названа его параметром ориентации. При полной ориентации полимера $A_{\max} = 1$. При отсутствии ориентации $d=0$ независимо от β . Тогда из (10) следует, что $A_{\min} = 1/3$.

Величина C характеризует средний наклон плоскостей внедренных молекул относительно осей z' структурных единиц полимера. Согласно

принятой модели, угол наклона не может быть большим. Следовательно, C не должна значительно отличаться от единицы. Следует ожидать зависимости C от структуры макромолекул полимера и внедренных молекул. Для очень длинных, вытянутых молекул $C_{\max}=1$.

Функция B характеризует распределение внедренных молекул по углам α . Это распределение зависит от структуры полимера и строения внедренных молекул. Для данного полимера и стандартных условий приготовления образца B определяется только строением внедренных молекул. Поэтому она может быть названа (как, впрочем, и C) структурным параметром. Для длинных, очень вытянутых молекул существование разброса мало вероятно. В этом случае $\alpha=0$ и $B_{\max}=1$. Для «круглых» плоских молекул дихроизм не должен зависеть от β . Тогда из (10) следует, что $B_{\min}=1/2$, а само уравнение (10) принимает вид

$$d = \frac{(3A-1)(3C-2)}{2(3-A)+C(3A-1)}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что если $C > 2/3$, то для любой степени ориентации полимера ($A > 1/2$) дихроизм пленок с внедренными «круглыми» плоскими молекулами имеет положительные значения, которые не могут превышать $1/2$ (случай $A=1$ и $C=1$).

Для очень вытянутых, стержневидных молекул $B=1$ и $C=1$. Тогда (10) переходит в уравнение (1) для моделей ориентации с одним параметром, и $A=A_1$. Для переходов, направленных перпендикулярно длинной оси молекулы ($\beta=90^\circ$), из (10) следует, что

$$d_{\perp} = \frac{(3A-1)[3C(V+B)-1]}{(3-A)+C(3A-1)(1-B)}. \quad (12)$$

Если C мало отличается от единицы, то независимо от величины параметра ориентации полимера A дихроизм перпендикулярных переходов d_{\perp} будет положительным для малых значений структурного параметра B . Если $C=1$, то достаточно, чтобы B было меньше $2/3$. Следовательно, можно легко объяснить уже полученные результаты измерений дихроизма P -полос полиаценов, если допустить, что по мере увеличения вытянутости плоских молекул и отдаления их формы от «круглой» величина параметра B возрастает. Для переходов, направленных параллельно длинной оси молекулы ($\beta=0$), из (10) следует, что

$$d_{\parallel} = \frac{(3A-1)(3BC-1)}{(3-A)+BC(3A-1)}. \quad (13)$$

Тогда наблюдаемое увеличение дихроизма параллельных переходов (например, в β -полосах полиаценов) при переходе к молекулам все более вытянутой формы также может быть объяснено ростом значений параметра B .

Литература

- [1] Y. Tanizaki. Bull. Chem. Soc. Japan., 38, 1798, 1965.
- [2] Л. В. Смирнов. Опт. и спектр., 3, 123, 1957.
- [3] К. Р. Попов, Л. В. Смирнов. Опт. и спектр., 28, 1134, 1970.
- [4] A. Vogel, L. Margulis, Y. Mazur. Chem. Phys. Lett., 8, 157, 1971.
- [5] B. Norden. Chemica Scripta, 1, 145, 1971.
- [6] К. Р. Попов. Опт. и спектр., 3, 579, 1957; 4, 575, 1958.
- [7] T. Hoshi, J. Yoshino, H. Funami, H. Kadoi, H. Inoue. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 888, 1972.
- [8] H. Inoue, T. Hoshi, S. Masamoto, Y. Tanizaki. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75, 144, 1971.
- [9] К. Р. Попов. Опт. и спектр., 35, 1046, 1973.
- [10] Т. Вуккерстафф. Физическая химия крашения, 197. ГНТИ, М. 1956.
- [11] D. Patterson, I. M. Ward, Trans. Farad. Soc., 53, 1516, 1957.
- [12] Н. В. Платонова, К. Р. Попов, И. И. Шамолина, Л. В. Смирнов. Опт. и спектр., 29, 473, 1970.
- [13] Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, 257. Изд. «Мир», М., 1966.

Поступило в Редакцию 26 февраля 1974 г.