

## ДИХРОИЗМ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛОСКИХ МОЛЕКУЛ, ОРИЕНТИРОВАННЫХ В ПЛЕНКАХ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

### II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ. РАСЧЕТ НАПРАВЛЕНИЙ МОМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

К. Р. Попов

Рассмотрены экспериментальные методы определения параметров ориентации плоских молекул, внедренных в растянутую пленку полимера. Установлена зависимость этих величин от строения внедренных молекул и степени растяжения пленки. Предложен новый метод приближенного расчета поляризации электронных переходов в плоских молекулах мало вытянутой формы.

В предыдущем сообщении [1] была рассмотрена модель ориентации плоских молекул, внедренных в растянутую пленку прозрачного полимера, и было показано, что в общем случае дихроизм пленки определяется уравнением

$$d = \frac{(3A - 1) \{ [3C(1 - B) - 1] + 3C(2B - 1) \cos^2 \beta \}}{(3 - A) + C(3A - 1)(1 - B) + C(3A - 1)(2B - 1) \cos^2 \beta}, \quad (1)$$

где  $\beta$  — угол между длинной осью внедренных молекул и вектором момента перехода,  $A$  — параметр ориентации, характеризующий распределение структурных единиц полимера, связанных с молекулами внедренного вещества,  $B$  и  $C$  — структурные параметры, зависящие от строения полимера и внедренных молекул.

В настоящей работе рассмотрены возможности экспериментального определения этих величин. На основе полученных результатов предложен новый метод приближенного расчета поляризации электронных переходов в плоских молекулах мало вытянутой формы.

#### Экспериментальное определение параметра ориентации полимера $A$

Известно несколько методов определения степени ориентации в твердых образцах полимеров при их одноосном растяжении: по ИК дихроизму, двойному лучепреломлению, а также по дихроизму внедренных длинных, стержневидных молекул типа хризофенина или конго красного [2]. Для них параметры  $B$  и  $C$  близки к единице, и из (1) следует, что

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

Если же, кроме того,  $\beta = 0$ , т. е. электронный переход параллелен длинной оси молекулы, то из (2)

$$A = \frac{1 + d_1}{3 - d_1}. \quad (3)$$



Установлено, что величина параметра ориентации полимера растет с увеличением степени растяжения образца  $\gamma$ . Скорость ориентации, значительная в начале растяжения, уменьшается в дальнейшем, и величина параметра ориентации медленно приближается к предельному значению  $A_m$ , величина которого зависит от особенностей строения полимера, его надмолекулярной структуры и условий растяжения образца. Исследование ориентации в пленках поливинилового спирта (ПВС), произведенное несколькими методами одновременно [3], показало, что для  $\gamma > 4$  параметр ориентации приближается к  $A_m$ , а его величина может значительно превышать 0,9. Это значит, что ориентация макромолекул ПВС может приближаться к полной ( $A=1$ ). На рис. 1 приведена кривая зависимости  $A$  от  $\gamma$  для пленок

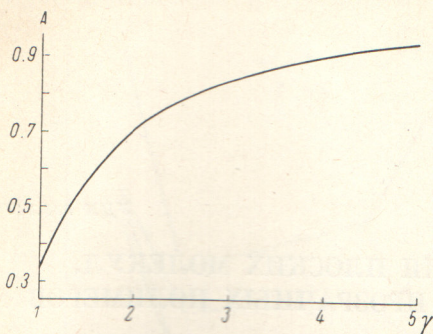


Рис. 1. Зависимость параметра ориентации  $A$  пленки ПВС от степени растяжения  $\gamma$  по измерениям ИК дихроизма полосы  $1235 \text{ см}^{-1}$  [3].

ПВС, построенная по измеренному ИК дихроизму полосы  $1235 \text{ см}^{-1}$  [3]. Эта кривая может быть использована при интерпретации дихроизма молекул, внедренных в пленки ПВС.

### Экспериментальное определение структурного параметра $B$

Из уравнения (1) следует, что если известен параметр ориентации полимера  $A$ , то экспериментальное определение структурного параметра  $B$  возможно для молекул высокой симметрии ( $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$ ), в которых разрешены лишь два взаимно перпендикулярных направления электронных  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в молекулярной плоскости. Если в спектрах поглощения таких молекул наблюдаются неперекрываемые полосы двух взаимно перпендикулярных переходов, то для перехода, направленного вдоль длинной оси молекулы,  $\beta=0$  и

$$d_{\parallel} = \frac{(3A - 1)(3BC - 1)}{(3 - A) + BC(3A - 1)}, \quad (4)$$

а для перехода, направленного вдоль короткой оси молекулы,  $\beta=90^\circ$  и

$$d_{\perp} = \frac{(3A - 1)[3C(1 - B) - 1]}{(3 - A) + C(3A - 1)(1 - B)}. \quad (5)$$

Из (4) и (5) можно найти  $B$

$$B = \frac{(3 - d_{\perp})[(3A - 1) + (3 - A)d_{\parallel}]}{6(3A - 1) + (10 - 6A)(d_{\parallel} + d_{\perp}) - 2(3A)d_{\parallel}d_{\perp}}. \quad (6)$$

К сожалению, молекул с двумя не перекрытыми взаимно перпендикулярными переходами не так уж много, а погрешности при определении  $B$  весьма значительны. На рис. 2 значения структурного множителя  $B$ , найденные для плоских молекул высокой симметрии, внедренных в пленки ПВС, сопоставлены с их формой. В качестве меры формы (вытянутости) плоских молекул использован их «фактор формы»  $s=c_1/b_1$  [4], определяемый по молекулярным структурным моделям. Для этого на плоскости изображают ядерный скелет исследуемой молекулы и сферы действия [5] всех ее атомов. Затем модель молекулы вписывают в прямоугольник такой формы, чтобы отношение его длины  $c_1$  к ширине  $b_1$  было наибольшим. Определенная таким способом величина  $s$  через размеры сфер действия атомов приближенно отражает геометрию электронной оболочки молекулы



и распределение зарядов в ней, определяющее равновесное положение внедренной молекулы среди макромолекул полимера.

Для молекул, в спектрах которых можно определить только  $d_{\parallel}$ , величина  $B$  рассчитана приближенно по уравнению (4) при допущении, что  $C=1$ . Для достаточно вытянутых молекул это хорошее приближение [1]. Дальнейшее уточнение значений параметра  $B$  может быть получено в ходе расчетов углов  $\beta$  по дихроизму любых электронных переходов из условия:  $0 \leq \cos^2 \beta \leq 1$ .

Число и точность найденных значений  $B$  в дальнейшем могут быть увеличены, однако уже имеющиеся данные позволяют прийти к определенным выводам.

1. Очевидна зависимость структурного параметра  $B$  от фактора формы внедренных молекул. Кривая на рис. 2 показывает приближенный вид

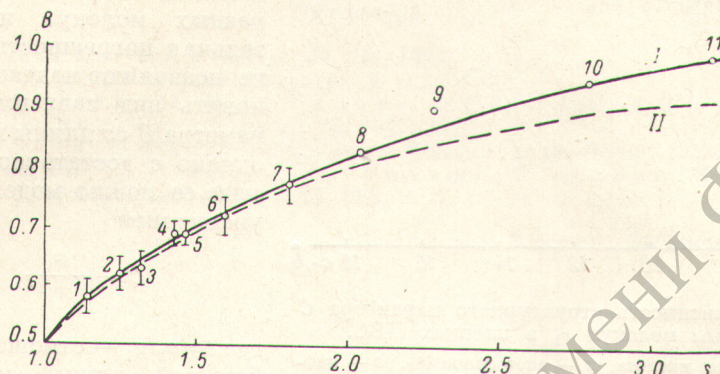


Рис. 2. Зависимость структурного параметра  $B$  от фактора формы молекул  $s$  в пленках ПВС.

I — по экспериментальным данным: 1—7 — значения  $B$ , рассчитанные по  $d_{\parallel}$  и  $d_{\perp}$  (1 — ацетофенон [6], 2 — нафталин [6], 3 — бензойная кислота, 4 — *n*-нитрофенол, 5 — *n*-нитроанилин, 6 — акридин (катион), 7 —  $\beta$ -сульфонатрацен), 8—11 — приближенные значения  $B$ , рассчитанные по  $d_{\parallel}$  (8 — акридиновый оранжевый, 9 — *n*-аминоазобензол, 10 — метилоранж, 11 — хризофенин). II — расчет по уравнению (7).

этой зависимости в пленках ПВС. Для «круглых» плоских молекул ( $s=1$ ), как показано в [1],  $B=1/2$ . По мере увеличения  $s$ , т. е. перехода к молекулам все более вытянутой формы, структурный параметр  $B$  растет и уже для  $s=3$  приближается к предельному, максимальному значению  $B=1$ .

2. Общий характер зависимости  $B$  от  $s$  указывает на то, что для всех исследованных молекул (весьма разнообразного строения), по крайней мере в пленках ПВС, взаимодействие активных групп имеет второстепенное значение для процесса ориентации молекул, т. е. имеет место вариант, близкий к «слабой» связи внедренных молекул с полимером [1]. Разброс молекул по углам  $\alpha$ , характеризуемый параметром  $B = \cos^2 \alpha$ , формально эквивалентен повороту всех внедренных молекул вокруг молекулярной оси  $\alpha$ , перпендикулярной ее плоскости, на одинаковый угол  $\alpha_3$ , который определяет положение «эффективной» оси ориентации молекул. Подсчет  $\alpha_3$  по экспериментально определенным значениям  $B$  показал, что для молекул мало вытянутой формы направление «эффективной» оси ориентации приблизительно совпадает с диагональю прямоугольника, в который вписывается модель молекулы, и экспериментальные значения  $B$  хорошо модулируются уравнением

$$B = \frac{s^2}{1 + s^2}. \quad (7)$$

Однако проверка на большом числе молекулярных моделей показала, что диагональ не определяет в самой молекуле направления, имеющего какой-либо физический смысл.

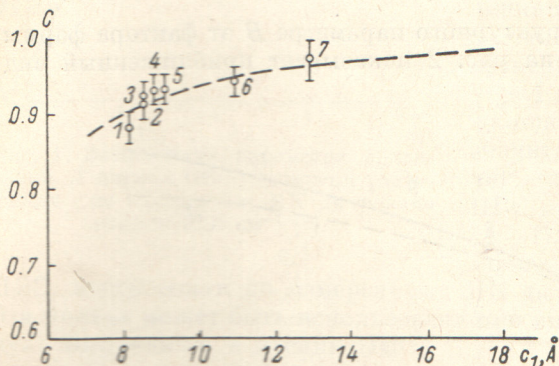


## Экспериментальное определение параметра $C$

Для молекул высокой симметрии с двумя взаимно перпендикулярными переходами из (4) и (5) можно найти  $C$

$$C = \frac{6(3A - 1) + 10 - 6A)(d_{\parallel} + d_{\perp}) - 2(3 - A)d_{\parallel}d_{\perp}}{(3A - 1)(9 - 3d_{\parallel} - 3d_{\perp} + d_{\parallel}d_{\perp})}. \quad (8)$$

Найденные по формуле (8) величины параметра  $C$ , как и следовало ожидать, мало отличаются от единицы и лежат в пределах от 0.88 до 0.97.



Они растут по мере увеличения длины внедренных молекул (рис. 3). Небольшие изменения значений  $C$  для разных молекул и значительная погрешность расчета не позволяют надежно установить вид зависимости параметра  $C$  от длины молекул, однако с достаточной точностью ее можно моделировать уравнением

$$C = \frac{t^2}{1 + t^2}, \quad (9)$$

Рис. 3. Зависимость структурного параметра  $C$  от длины молекул  $c_1$  в пленках ПВС.

1 — бензойная кислота, 2 — ацетофенон [6], 3 — нафталин [6], 4 — *p*-нитрофенол, 5 — *p*-нитроанилин, 6 — акридин (катион), 7 — сульфаноантрацен. Штриховая кривая — расчет по уравнению (9).

где  $t = c_1/a_1$  — отношение наибольшей длины молекулы к ее толщине.

### Расчет направлений моментов электронных переходов

Возможность независимого, хотя и приближенного, определения параметров  $A$ ,  $B$  и  $C$  позволяет использовать уравнение (1) для приближенных расчетов направлений моментов электронных переходов по измеренному дихроизму плоских молекул, внедренных в растянутые пленки линейных полимеров. Для удобства таких расчетов уравнение (1) может быть приведено к более удобному виду

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

Параметр ориентации полимера  $A$  может быть определен по степени растяжения пленки  $\gamma$  с помощью графика, найденного независимыми экспериментальными методами (рис. 1 для пленок ПВС). Для больших  $\gamma$ , когда величина параметра ориентации медленно приближается к  $A_m$ , вполне реально его определение с погрешностью  $\Delta A = \pm 0.01$ .

Для определения структурных параметров  $B$  и  $C$ , а также направления длинной оси в молекуле, необходимо построение ее плоской структурной модели. Если это возможно, то структурные параметры  $B$  и  $C$  находят по фактору формы молекулы  $s$  и ее длине  $c_1$  при помощи графиков заранее построенных по измерениям дихроизма высокосимметричных молекул (рис. 2 и 3 для пленок ПВС). Разумеется, все измерения дихроизма должны производиться на пленках, изготовленных и вытянутых в одинаковых условиях. Для приведенных графиков (рис. 2 и 3)  $\Delta B = \pm 0.02$  и  $\Delta C = \pm 0.02$ .

Расчет по уравнению (10) позволяет найти наиболее вероятные значения  $\cos^2 \beta$  для каждого электронного перехода и их возможные предельные отклонения. Переход к углам  $\beta$  не однозначен и дает два возможных значения углов между направлением электронного перехода в молекуле



и ее длинной осью  $\beta'$  и  $\beta''=180^\circ-\beta'$ . Выбор между ними требует дополнительных критериев.

Чтобы связать направления моментов электронных переходов с молекулярной структурой, необходимо знать положение в молекуле длинной оси  $c$ , которое можно описать углом  $\varphi_0$  относительно произвольной молекулярной оси (например, оси симметрии ароматического ядра молекулы). Методы определения угла  $\varphi_0$  обсуждались в [4]. Предпочтительным кажется направление оси  $c$ , параллельное длинной стороне прямоугольника, в который вписывается плоская модель молекулы, хотя не исключено, что на направление оси  $c$  может влиять наличие активных групп в молекуле. Направления электронных переходов относительно молекулярной оси будут определяться углами  $\varphi'=\varphi_0+\beta'$  и  $\varphi''=\varphi_0+\beta''$ .

#### Литература

- [1] К. Р. Попов. Опт. и спектр., 39, 248, 1975.
- [2] Л. В. Смирнов. Опт. и спектр., 3, 123, 1957.
- [3] M. L. Gulrajani, M. R. Padhye. Ind. J. Technol., 9, 211, 1971.
- [4] К. Р. Попов. Опт. и спектр., 35, 1046, 1973.
- [5] H. A. Stuart. Die Struktur des freien Moleculs. s. 94, Berlin, 1952.
- [6] T. Hoshi, J. Yoshino, H. Funami, H. Kadai, H. Inoue. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 76, 888, 1972.

Поступило в Редакцию 26 февраля 1974 г.