

Л. В. СМЕРНОВ

АНИЗОТРОПНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА И ОРИЕНТАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В МОЛЕКУЛАХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 XI 1951)

Применение поляризованного света в спектроскопии позволяет получить, кроме частот максимумов, интенсивностей и формы полос, также и степень поляризации или дихроизм полос. Как мера анизотропии электронных переходов степень поляризации $p = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$ или дихроизм $d = \frac{K_{\parallel} - K_{\perp}}{K_{\parallel} + K_{\perp}}$ могут служить важным средством для исследования пространственных свойств элементарных актов излучения и поглощения. В работах С. И. Вавилова и его школы⁽¹⁾ по исследованию поляризованной люминесценции была показана на некоторых примерах возможность определения относительной и абсолютной ориентации электронных осцилляторов молекулы.

Методика поляризационных спектров поглощения подразумевает ориентацию молекул. Применявшийся нами способ ориентации молекул состоял в растяжении пленки поливинилового спирта, окрашивание которого производилось путем смешения раствора красителя с раствором полимера. Преимуществом этого способа является возможность изменять в широких пределах концентрацию красителя и степень ориентации. Недостатком его (присущим, впрочем, и другим методам ориентации) является неизбежная неполнота ориентации, которая, однако, может быть учтена.

Экспериментальные результаты

Поляризационные спектры поглощения 35 красителей были получены на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-11 и кварцевом спектрографе К-24. Поляризатором служила кальцитовая двупреломляющая призма. Систематизация полученных спектров производилась в порядке постепенного усложнения структуры ядерного скелета молекул красителей. Для нахождения соответствия между видом спектра и строением ядерного скелета молекул в качестве первичных спектроскопических признаков были приняты: 1) число полос в интервале от 1000 до 220 м μ , 2) положение полос, 3) величина и знак дихроизма.

Сопоставление исследованных спектров со структурами молекул показывает, что происхождение некоторых полос связано с наличием в молекуле красителя групп замещенных бензола и нафталина. На рис. 1 представлены поляризационные спектры поглощения, типичные для соответствующих групп красителей. Для удобства описания спектров весь исследованный диапазон условно разделен справа налево

на четыре области: *A* — область основной длинноволновой полосы, *B* — область между основной полосой и полосой нафталиновой группы.

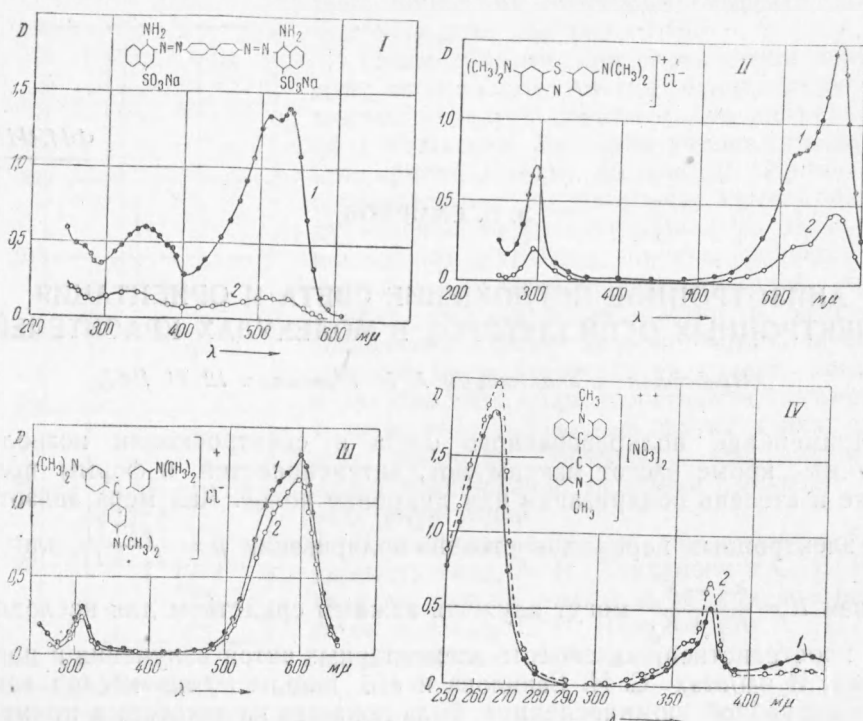
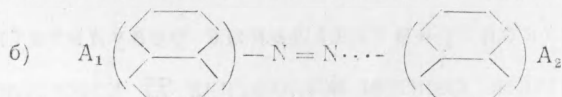
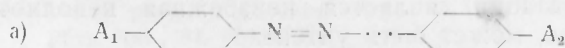


Рис. 1. *I* — конго красный, *II* — метиленовый голубой, *III* — кристаллический фиолетовый, *IV* — люцигенин. 1 — D_{\parallel} , 2 — D_{\perp} — оптические плотности, соответственно, для светового вектора параллельного и перпендикулярного оси ориентации

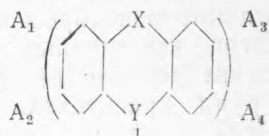
C — область нафталиновой группы (280—350 м μ), *D* — область бензольной группы (230—280 м μ).

I. Азокрасители. Общие формулы:



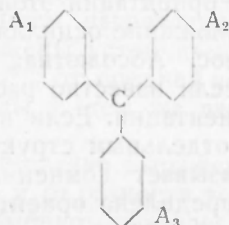
Соответственно виду общей формулы, спектры этих красителей можно разделить на два типа: а) содержащие *A*- и *D*-полосы (метиловый оранжевый, руберол, хризоидин, хризофенин, везувин); б) содержащие *A*-, *C*- и *D*-полосы (нафтоловый оранжевый, 2-фенилазо-1,5-аминонафтол, конго красный, кислотный красный Ж, рис. 1). Дихроизм всех полос всех азокрасителей положителен.

II. Азиновые и подобные им (тиазиновые, оксазиновые, акридиновые). Общая формула:



Сходство в строении позволяет предполагать в данном случае одинаковый тип связи этих молекул с цепочками полимера и одинаковую степень ориентации при равных растяжениях и концентрациях. Осциллятор основной полосы метиленового голубого, как показали работы других авторов (3), ориентирован вдоль длинной оси молекулы. Так как дихроизм основной полосы этого красителя положителен, то, следовательно, осциллятор и длинная ось молекулы при полной ориентации направлены вдоль оси растяжения пленки. (Это обстоятельство говорит в пользу предположения о том, что при возникновении взаимодействия между молекулой красителя и цепочкой полимера активными группами являются именно ауксохромные группы.) Все полосы в спектрах этой группы имеют положительный знак дихроизма (рис. 1, II). Последнее обстоятельство во многих случаях может служить признаком для определения ориентации молекул красителей относительно молекул ориентирующей среды.

III. Трифенилметановые. Общая формула:



Анализ поляризационных спектров молекул, имеющих ось симметрии порядка $n > 2$, значительно труднее. Для системы трех осцилляторов одинаковой силы, расположенных под углом 60 и 120°, дихроизм $d = 0$. Опыт показывает, что дихроизм всех полос кристаллического фиолетового и фуксина отличен от нуля, что, по видимому, следует объяснить влиянием солеобразующего аниона, взаимодействующего с одним из ауксохромов и тем самым нарушающего симметрию конфигурации осцилляторов (рис. 1, III). Для трифенилметановых с двумя ауксохромами дихроизм A -полосы не меньше дихроизма D -полосы, как у кристаллического фиолетового и фуксина, а больше, хотя и не достигает вычисленного значения. Свободная от ауксохрома фенильная группа, будучи легко поляризуемой, сама представляет электронную колебательную систему, т. е. электронный осциллятор, по принятой терминологии. Таким образом, электронную систему и этих молекул можно рассматривать как состоящую из трех осцилляторов, из которых два одинаковых. Для этого случая предельное значение дихроизма должно быть промежуточным между 0 и 0,63.

IV. Сложные структуры (многокольчатые). При переходе к более сложным структурам обнаруживаются полосы с разным знаком дихроизма. Определение относительной ориентации осцилляторов легко производится по знаку дихроизма. В качестве иллюстрации применения методики поляризационных спектров поглощения приводится спектр люцигенина (рис. 1, IV).

Рассмотрение структуры молекулы люцигенина показывает, что наиболее важными являются две оси симметрии 2-го порядка: первая — соединяющая ауксохромы, вторая — перпендикулярная к первой и лежащая в плоскости молекулы. Скелет молекулы люцигенина можно считать состоящим из двух акридиновых скелетов, связанных простой связью С — С. Должно, следовательно, быть сходство и в электронных спектрах люцигенина и акридиновых. Осциллятор коротковолновой полосы ($\lambda = 272 \text{ м}\mu$) соответствует электронной системе бензольного кольца, поляризованной благодаря связям с атомами N и С вдоль

длинной оси акридинового скелета. Полоса $\lambda = 372$ м μ с побочным максимумом $\lambda = 355$ м μ соответствует электронным переходам, поляризованным вдоль цепи сопряженных связей акридинового скелета. Дихроизм этой полосы и бензольной полосы должен быть, следовательно, одинакового знака, как это и видно на спектре. Отрицательный знак дихроизма этих полос свидетельствует о том, что длинная ось акридинового скелета перпендикулярна оси растяжения пленки (оси ориентации). Этот вывод подтверждается положительным знаком дихроизма длинноволновой полосы ($\lambda = 440$ м μ), соответствующей электронным переходам, поляризованным вдоль более длинной цепи сопряженных связей, на концах которой находятся группы NH_2 .

Выводы. 1. Ориентация электронного осциллятора, соответствующего основной полосе, определяется направлением наиболее длинной цепи сопряженных связей. Ориентация электронных осцилляторов в локальных π -электронных системах зависит от положения и природы замещающих групп, а при наличии достаточно длинной цепи сопряженных связей подчинена ориентации этой последней.

2. Относительное расположение осцилляторов легко определяется по знаку дихроизма полос. Абсолютная ориентация осцилляторов может быть определена, если известно расположение молекул красителя относительно оси ориентации. Если в спектре имеются полосы, принадлежность которых отдельным структурным группам (бензольным, нафталиновым) не вызывает сомнений, то по знаку дихроизма этих полос может быть определена ориентация молекул относительно оси растяжения препарата, т. е., следовательно, оси нитевидной молекулы полимера, и, таким образом, решаться обратная задача: определение ориентации молекул в анизотропном слое полимера. Это может служить средством исследования характера связи молекул красителя и полимера.

Приношу глубокую благодарность проф. М. В. Волькенштейну за ценные указания в работе.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. Феофилов, ЖЭТФ, **12**, 328 (1942); ДАН, **45**, 387 (1944); Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 317 (1945); ДАН, **57**, 343 (1947); УФН, **36**, 417 (1948); Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 33 (1949). ² W. Kuhn, Koll. Zs., **101**, 248 (1942). ³ S. Anderson, Journ. Opt. Soc. Am., **39**, 49 (1949).