

добавка (в данном случае — ХФ). После нагревания и охлаждения до комнатной температуры уже имеется тройная смесь холестериков. При этом, учитывая, что свойство монотропности есть макроскопическое свойство, следует ожидать, что подобный механизм памяти будет проявляться только при концентрациях монотропной компоненты, больших некоторой. В данном случае минимальной концентрацией, при которой еще наблюдалось явление памяти в смеси, была концентрация около 36—36,5 % ХФ.

Для двух указанных состояний одной и той же смеси будут различны и длины волн селективно отраженного света. Известно, что при добавлении немезогенного вещества в холестерик [1] или холестерику с малой эффективной силой закручивания [4—6] происходит увеличение длины волны селективно отраженного света при прочих равных условиях. Рассматривая концентрационную зависимость λ_0 (см. рис. 3), можно предположить, что после нагревания в смеси произошли изменения, связанные с изменением поведения ХФ. Одной и той же концентрации ХФ до и после нагревания соответствуют разные длины волн, причем изменение таково, как если бы увеличилась концентрация ХФ (что невозможно) или взаимное влияние между ХФ и матрицей. Изменением величины взаимного влияния монотропной компоненты и матрицы после перехода из изотропного состояния в холестерическое и можно объяснить результаты эксперимента. Указать, почему в плоском капилляре и в ПКП столь различные предполагаемые механизмы оптической памяти, пока не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fergason J., Goldberg N. N. Pat. 1153959 (Great Britain), 1969.
2. Тищенко В. Г., Махотило А. П., Черкашина Р. М., Клеопов А. Г., Березина Н. А., Кузьменок Н. В., Лисецкий Л. Н. В кн.: Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов. Новосибирск: Наука, 1980.
3. Клеопов А. Г., Курик М. В., Лаврентович О. Д., Тищенко В. Г. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 10, с. 2422.
4. Adams J., Haas W., Wysocki J. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, № 6, p. 2458.
5. Adams J., Haas W. Molec. Cryst. and Liquid Cryst., 1975, v. 30, p. 1.
6. Adams J., Haas W. Molec. Cryst. and Liquid Cryst., 1971, v. 15, p. 27.
7. Шевчук В. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Харьков: Харьк. ун-т, 1983.
8. Quigley J. R., Benton W. J. Molec. Cryst. and Liquid Cryst., 1977, v. 42, p. 43.
9. Шевчук В. С., Махотило А. П., Тищенко В. Г. В кн.: Холестерические жидккие кристаллы. Новосибирск: Наука, 1976, с. 67.
10. Печекян Н. А., Сонин А. С., Титова Н. Б. Квантовая электроника, 1976, т. 3, № 7, с. 1614.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений

Поступила в редакцию
19.IV.1984

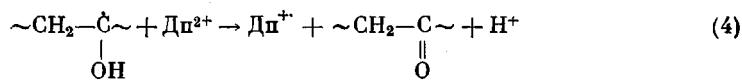
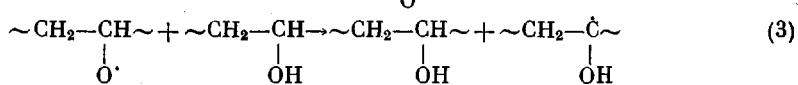
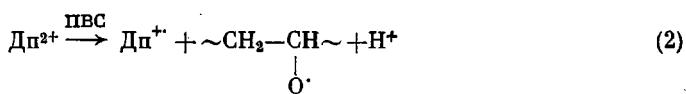
УДК 541.(64+14)

КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОН-РАДИКАЛОВ ВИОЛОГЕНА В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕРНЫЙ ВИОЛОГЕН — ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

*Иванов В.Ф., Тверской В. А., Тимофеева Т. В.,
Праведников А. Н.*

В работах [1, 2] установлено, что квантовые выходы фотовосстановления виологенов в виде полимерных ионенов примерно вдвое превышают квантовые выходы фотовосстановления низкомолекулярных виологенов в матрице ПВС. Было высказано предположение, что это обусловлено высокой локальной концентрацией дикатионов дипиридилия (Dp^{2+}), обуславливающей эффективное протекание темновой реакции восстановления (4), последующей за фотолитическими процессами (1—3):

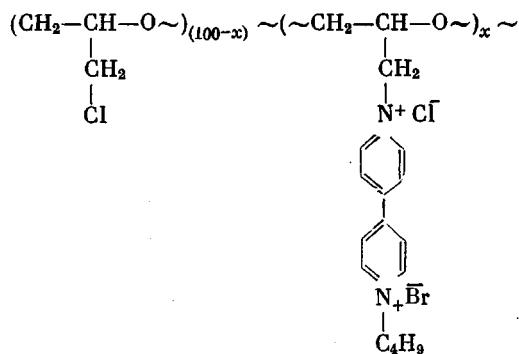




В данной работе представлены результаты, подтверждающие такой механизм фотолиза полимерных виологенов в матрице ПВС. Следует отметить, что предположения о влиянии локальной концентрации D^{2+} на квантовый выход их фотовосстановления в матрице ПВС [1, 2], сделанные нами ранее, подтверждены японскими авторами применительно к растворам производных дипиридилия в *n*-пропаноле. Они установили, что скорость фотовосстановления низкомолекулярных производных дипиридилия, в которых варьировалось расстояние между дикатионами, зависит от этого расстояния.

При анализе данных, полученных в настоящей работе, мы учитываем, что в других условиях (в аprotонных средах [5] либо сухих пленках полимерных виологенов) возможны процессы фотопереноса электрона с участием анионов.

Нами изучен фотолиз пленок ПВС с добавками полизихлоргидрина (ПЭХГ), модифицированного N-бутилпиридинийпиридином. Строение модифицированного ПЭХГ может быть представлено следующей структурной формулой:



Для приготовления светочувствительных пленок в водный раствор ПВС (~5 вес.%) вводили необходимые количества модифицированного ПЭХГ. Раствор выливали на ровную стеклянную поверхность и высушивали при комнатной температуре. Толщина полученных таким образом пленок составляла ~20 мк. Спектры поглощения их практически не отличались от спектров поглощения пленок, содержащих низкомолекулярные и полимерные виологены [1, 6].

Под действием света полоса поглощения дикатионов Dp^{2+} $\nu_{\text{макс}} = 38000 \text{ см}^{-1}$ претерпевает изменения, аналогичные отмеченным ранее [1, 6]: появляется поглощение, обусловленное образованием катион-радикалов Dp^+ , и в спектрах наблюдаются три изобестнические точки, свидетельствующие о переходе Dp^{2+} в форму катион-радикалов Dp^+ . Квантовые выходы их образования для образцов с различной степенью замещения представлены ниже

Степень замещения ПЭХГ, %	14	25	35	65
Квантовый выход $\Phi \cdot 10^2$	6,0	6,0	5,4	9,8

В интервале степеней замещения 14–35 % квантовый выход образования Dp^+ практически неизменен и близок к квантовому выходу образования Dp^+ для системы с низкомолекулярным виологеном – метилвиологен дихлоридом ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$). И только при степени замещения 65 % Φ заметно воз-

растает, достигая тех значений, которые получены для полимерных ионенов [1] ($\sim 10^{-1}$). Это говорит о том, что темновая стадия (4) реакции восстановления Dp^{2+} начинает играть заметную роль только при определенной частоте расположения дипиридилиевых фрагментов (степень замещения 65% или более), при которой алкильный радикал $\sim \text{CH}_2-\overset{\sim}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-$

успевает прореагировать с соседним дикатионом Dp^{2+} .

Таким образом, стадия (4) должна протекать весьма быстро. Действительно, измерение скорости фотоокрашивания пленок ПВС с добавками полимерных и низкомолекулярных виологенов, проведенное на скоростном спектрофотометре, показывает, что световая и темновая стадии фотолиза протекают за время менее 100 мкс. Предложенный ранее в работе [1] механизм фотолиза пленок ПВС с добавлением виологенов подтверждается экспериментально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. Ф., Гришина А. Д., Тверской В. А., Тимофеева Г. В., Праведников А. Н. В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1979, № 10, с. 132.
2. Иванов В. Ф. Автореферат дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. М.: Ин-т электрохимии АН СССР, 1977, с. 16.
3. Furue M., Yamada S., Phat L., Nosakura S. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 10, p. 2635.
4. Furue M., Nosakura S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, № 2, p. 513.
5. Kamogawa H., Masui T., Nanosawa M. Chem. Letters, 1980, № 9, p. 1145.
6. Иванов В. Ф., Гришина А. Д., Шапиро Б. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 6, с. 1383.

Институт электрохимии АН СССР
Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20.IV.1984