

**РАСЧЕТ КРИВОЙ СПЕКТРАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В СОПОЛИМЕРЕ.
ПОЛИОКТЕНАМЕР**

*Л. А. Грибов, И. В. Рыбальченко, О. Б. Зубкова
и О. И. Кондратов*

Развит метод расчета ИК спектра поглощения сополимеров, состоящих из регулярно повторяющихся группировок вида ...ВВАВВ... ВА... Задача решается в два этапа. На первом этапе общие матрицы кинематических и силовых коэффициентов при определенных допущениях квазидиагонализуются с использованием двойной периодичности (всей цепи и группировки). На втором этапе полученные решения уточняются средствами теории возмущений. Метод может быть использован в случае нерегулярных сополимеров. Работоспособность метода продемонстрирована на примере расчета спектральной кривой полиоктенамера. Получено удовлетворительное согласие с экспериментом.

Ранее на основании теории, развитой в работах [1, 2], были произведены расчеты кривых спектрального распределения коэффициентов поглощения для полиэтиленгликолей разной длины и конформации [3-5], полиэтиленгликольадипата [6] и кристалла полиэтилена [7]. Расчеты показали, что с помощью разработанной теории можно строить спектральные кривые, весьма близкие к экспериментальным. Это резко повышает надежность интерпретации ИК спектров полимеров. Тем самым открывается путь корректного использования ИК спектроскопии для изучения строения и свойств полимерных соединений.

Однако все проведенные расчеты были выполнены для обычных полимерных цепей, состоящих из однородных повторяющихся единиц. В связи с большим интересом, который вызывает сейчас всестороннее изучение более сложных объектов — сополимеров, возникает задача теоретического анализа ИК спектра сополимеров. Простейшая структура сополимера представляет собой цепь чередующихся группировок А и В вида ...ВВАВВ...ВА..., т. е. имеются регулярно повторяющиеся включения группировки А в цепь, состоящую из группировок В. Мы в дальнейшем будем считать, что группировки А отделены друг от друга одним и тем же числом группировок В. Вообще говоря, это ограничение не является необходимым.

Рассмотрим сополимер, содержащий *N* повторяющихся группировок вида АВВВ... Будем считать, что каждая такая группировка содержит периодическую часть из *n* одинаковых звеньев В.

Тогда, пользуясь символикой правых кронекеровских произведений, можно матрицу кинематических коэффициентов записать в форме

$$T = I_N \times \begin{bmatrix} T_A & \theta_{AB} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{\theta}_{AB} & T_B & \theta_B & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{\theta}_B & T_B & \theta_B & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \tilde{\theta}_B & T_B \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times \begin{bmatrix} 0 & \dots & \tilde{\theta}_{BA} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \theta_{BA} & \dots & 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times \begin{bmatrix} 0 & \dots & -\tilde{\theta}_{BA} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \theta_{BA} & \dots & 0 \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Здесь символами $T_A, T_B, \theta_{AB}, \theta_B, \theta_{BA}$ обозначены субматрицы кинематических коэффициентов группировок А и В и субматрицы кинематических коэффициентов для взаимодействий группы А с последующей группой В, субматрицы кинематических взаимодействий двух соседних групп В, субматрицы взаимодействий последней группировки В с группировкой А соседнего блока АВВВВ... В общем случае, очевидно, $\theta_{AB} \neq \theta_{BA} \cdot I_N$, $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N$ и $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N$ — единичная и соответственно симметричная и антисимметричная якобиевы матрицы порядка N [см. (1)].

Матрица силовых постоянных будет иметь аналогичную структуру.

Ортогональным преобразованием $\mathcal{L} = \mathcal{L}_N \times \cdot I$, где \mathcal{L}_N — симметричная ортогональная матрица порядка N с элементами $\mathcal{L}_{s_N, r_N} = \sqrt{2/N+1} \times \times \sin s_N r_N \pi / N + 1$ и I — единичная матрица того же порядка, что и правые матрицы в кронекеровских произведениях в формуле (1), приведем выражение (1) к виду

$$T = I_N \times \begin{bmatrix} T_A & \theta_{AB} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \theta_{AB} & T_B & \theta_B & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{\theta}_B & T_B & \theta_B & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \theta_B T_B \end{bmatrix} + \left[\cos \frac{s_N \pi}{N+1} \right] \times \begin{bmatrix} 0 & \dots & \tilde{\theta}_{BA} \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \theta_{BA} & \dots & 0 \end{bmatrix} + \\ + \gamma \times \begin{bmatrix} 0 & \dots & -\theta_{BA} \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \theta_{BA} & \dots & 0 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Здесь $\left[\cos \frac{s_N \pi}{N+1} \right]$ — диагональная матрица с элементами $\cos \frac{s_N \pi}{N+1}$ и γ — квадратная антисимметричная матрица, подробно рассмотренная в работе [1].

Нулевому приближению будут соответствовать два первых слагаемых в выражении (2).

Заметим, далее, следующее. В силу свойств элементов матрицы γ при большом числе повторяющихся группировок АВВВ... (большом N) при трансляционной симметрии активными в ИК спектре будут только колебания, отвечающие индексу $s_N = 1$. В этом случае для таких колебаний влияние последнего слагаемого в (2), содержащего матрицу γ , будет мало и им можно пренебречь. Более того, на основании результатов работы [6] можно утверждать, что когда повторяющийся элемент цепи (в данном случае АВВВВ...) обладает большим числом собственных колебаний (это в реальных полимерах практически всегда будет иметь место), то фактически полимерный спектр, во всяком случае в области колебаний выше 50 см^{-1} , полностью передается уже в нулевом приближении теории вне зависимости от симметрии цепи, причем результат не зависит от индекса s .

Стало быть, в дальнейшем можно пренебречь третьим слагаемым в (2) и ограничиться рассмотрением лишь суммы первых двух членов.

В этом случае общая задача разбивается на N задач с матрицами T_{s_N} , имеющими вид

$$T_{s_N} = \begin{bmatrix} T_A & \theta_{AB} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \theta_{AB} & T_B & \theta_B & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{\theta}_B & T_B & \theta_B & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \theta_B T_B \end{bmatrix} + \cos \frac{s_N \pi}{N+1} \begin{bmatrix} 0 & \dots & \tilde{\theta}_{BA} \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \theta_{BA} & \dots & 0 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} T_A & \Theta_{AB} & 0 & 0 & \dots & \bar{\Theta}_{BA} \cos \frac{s_N \pi}{N+1} \\ \Theta_{AB} & T_B & \Theta_B & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \Theta_B & T_B & \Theta_B & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \Theta_{BA} \cos \frac{s_N \pi}{N+1} & 0 & \cdot & \cdot & \dots & \bar{\Theta}_B T_B \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Субматрицы T_{s_N} при этом приобретают вид, аналогичный виду матрицы кинематических коэффициентов для задачи о регулярной цепи с концевой группой, отличающейся по своему строению от групп периодической части. Такая задача была ранее рассмотрена в работах [1, 8], и можно воспользоваться методами ее решения. Совершим ортогональное преобразование с матрицей

$$L = \begin{bmatrix} I_A & 0 \\ 0 & \mathcal{L}_n \times I_B \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Здесь I_A — единичная матрица порядка, равного порядку матрицы T_A , \mathcal{L}_n — квадратная симметричная матрица того же вида, что и \mathcal{L}_N , но порядка n (n — число повторяющихся группировок В в блоке АВВВ...), I_B — единичная матрица порядка, равного порядку субматрицы T_B .

В результате субматрица T_A не изменится, субматрица периодической части ВВВ... примет в кронекеровских обозначениях вид

$$T_{s_n} = T_B + \left[\cos \frac{s_N \pi}{N+1} \right] \times \cdot (\Theta_B + \bar{\Theta}_B) + \gamma \times \cdot (\Theta_B - \bar{\Theta}_B), \quad (5)$$

а блочная субматрица $\left[\Theta_{AB} \ 0 \ 0 \ \dots \ \bar{\Theta}_{BA} \cos \frac{s_N \pi}{N+1} \right]$ превратится в блочную же субматрицу с элементами

$$\begin{aligned} \theta_{s_n} &= \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{s_n \pi}{n+1} \Theta_{AB} + \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{n s_n \pi}{n+1} \cos \frac{s_N \pi}{N+1} \bar{\Theta}_{BA} = \\ &= \sqrt{\frac{2}{n+1}} \left\{ \Theta_{AB} + (-1)^{s_n+1} \bar{\Theta}_{BA} \cos \frac{s_N \pi}{N+1} \right\} \sin \frac{s_n \pi}{n+1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Задачу снова можно разбить на задачи нулевого и первого приближения. В нулевом приближении производится диагонализация субматриц T_A и $T = T_B + (\Theta_B + \bar{\Theta}_B) \cos \frac{s_N \pi}{n+1}$, а в первом приближении учитываются возмущения, возникающие за счет элементов субматриц (6) и члена $\gamma \times \cdot (\Theta_B - \bar{\Theta}_B)$. При этом, разумеется, могут быть достигнуты упрощения, если вести все решение только для $s_n = 1$ или если группировки В имеют достаточно большое число степеней свободы.

Сделаем теперь одно важное замечание. Поскольку, как указывалось выше, при большой сложности группировки АВВВ... расчет полимера фактически сводится только к расчету группировки АВВВ... с учетом лишь взаимодействия ее с последующей группировкой, то требование повторяемости группировки АВВВ... не является обязательным. Способ решения может быть применен и к сополимерам вида АВВВ... ВСDD... В этом случае задача разобьется на ряд задач для каждого блока по отдельности с учетом субматриц взаимодействия последнего звена данного блока с первым звеном последующего блока. Такое поблочное рассмотрение может быть применено и к сополимерам, содержащим блоки вида ААА... ВВВВ... с разным числом звеньев в отдельных частях.

Описанная схема расчета была опробована на примере транс-полиоктенамера $(-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_N)$. В качестве повторяющейся группировки АЗВ выбиралась структура, показанная на рис. 1. Для практического осуществления вычислений была создана специальная программа для машин

«Минск-22» и «Минск-32», обеспечивающая как расчет в нулевом приближении, так и переход к первому приближению. Формирование матрицы для векового уравнения при вычислении поправок к взаимодействующим колебаниям нулевого приближения совершается автоматически. При этом выделяются колебания, взаимодействие между которыми больше некоторого, наперед заданного числа [9].

Геометрические параметры были выбраны на основании работы [10]. Расчет велся для изолированной цепи. Система силовых постоянных соответствовала набору для молекул парафинового ряда и бутадиена [11, 12] с незначительными изменениями для небольшого числа постоянных (в скобках указаны значения, приводимые в литературе) в единицах 10^6см^{-2}

$$a_{\text{CH}}^{\text{CCH}} = 0.5 (0.66), \quad a_{\text{CH}}^{\text{C=CH}} = 0.66 (0.5), \quad l_{\text{C=CC}}^{\text{C=CH}} = 0.095 (0.1), \quad \delta = -0.03 (-0.01), \\ \rho = 0.33 (0.357).$$

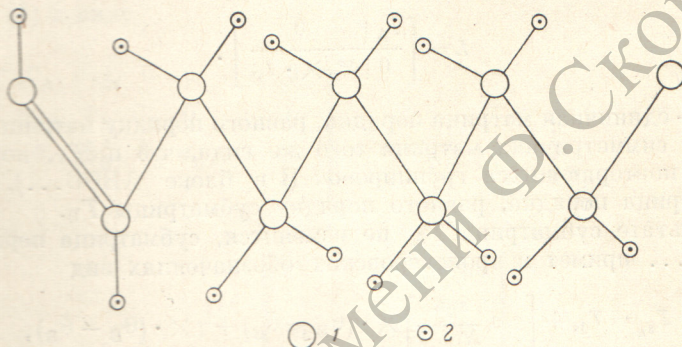


Рис. 1. Повторяющаяся группировка АЗВ транс-полиоктена, выбранная в качестве транслирующего звена.

1 — атом углерода, 2 — атом водорода.

Электрооптические параметры перенесены без изменения из работы [13] и вводились только для СН-связей. Все остальные электрооптические параметры, относящиеся к скелету структуры (связи СС), полагались равными нулю. Задача решалась в нулевом, а затем в первом приближении теории для активных в ИК спектрах колебаний с индексом $s_N = 1$ (поскольку данный сополимер обладает трансляционной симметрией). Расчет частот колебаний проводился (как в нулевом приближении, так и в первом) с учетом всех взаимодействий между колебаниями нулевого приближения, возникающих как за счет связи между группировками внутри звена АЗВ, так и между звеньями. Таким образом частотная задача решалась фактически точно.

При этом обнаружилось, что переход к первому приближению дает очень малые поправки к частотам: максимум 20см^{-1} , а для наиболее интенсивных полос $3-5 \text{см}^{-1}$. Таким образом, уже расчет в нулевом приближении теории обеспечивает вполне удовлетворительную точность.

После вычисления частот колебаний с помощью модели связанных осцилляторов при заданном наборе электрооптических параметров был проведен расчет интегральных интенсивностей полос поглощения и построена кривая спектрального распределения коэффициентов поглощения методом, описанным в работе [14]. Необходимые для построения такой кривой полуширины индивидуальных полос поглощения варьировались в пределах $40-7 \text{см}^{-1}$ для разных полос на основании экспериментального спектра и данных для других молекул. Сравнение экспериментальной и теоретической кривых приведено на рис. 2.¹

¹ Экспериментальный спектр был получен сотрудниками Института ИНХС АН СССР Г. Н. Бондаренко, Л. М. Варданыан, за что мы пользуемся случаем выразить им благодарность.

Как видно, получается вполне удовлетворительное согласие вычисленного и экспериментального спектров, за исключением некоторых незначительных деталей.

Проведенный расчет позволяет сделать следующие выводы.

Разработанная методика обеспечивает возможность проведения подробного теоретического анализа ИК спектра сополимера. Заметим, что для выбранного метода расчета наличие короткой цепи ВВ...В является неблагоприятным. При увеличении длины такого участка цепи различие частот нулевого и первого приближений для активных колебаний должно уменьшаться. Поэтому можно утверждать, что метод расчета заведомо будет применим и даже с лучшей точностью для сополимеров, содержащих более длинные участки цепей типа ВВ...В. Цепочка АВВ...В в нашем

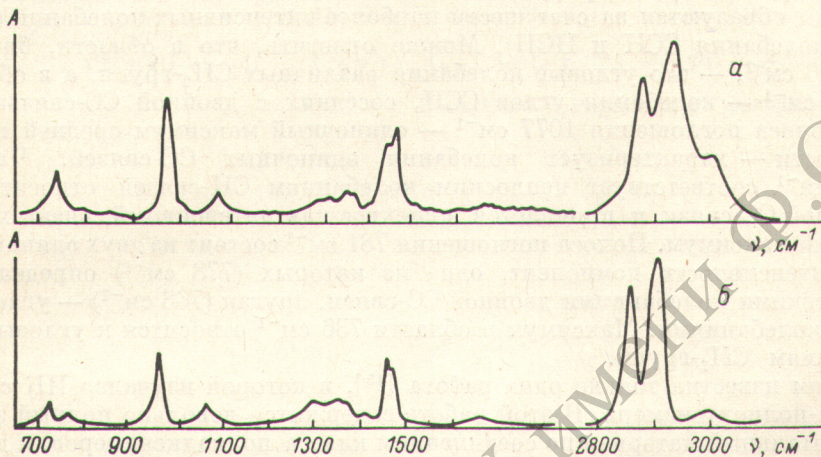


Рис. 2. Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры поглощения транс-полиоктенамера.

случае состояла из звеньев с относительно малым числом колебательных степеней свободы. Это также является неблагоприятным в том смысле, что можно было ожидать сильных взаимодействий между колебаниями соседних группировок АВВВ.

В результате могло бы возникнуть существенное расхождение результатов нулевого и первого приближений. С увеличением числа степеней свободы в звене АВВ результаты нулевого и первого приближений сближаются. Таким образом, можно утверждать, что при расчете более сложных структур сополимеров чем тот, с которым мы имели дело, переход к первому приближению, по-видимому, не будет требоваться. Это обстоятельство весьма существенно упрощает вычислительную процедуру.

Как уже указывалось, для проведения расчета и построения спектральной кривой силовые параметры были почти без изменений заимствованы из молекул, содержащих те же структурные элементы. Хорошее согласие вычисленной и экспериментальной кривых говорит о том, что в случае сополимеров, как и ранее для других полимеров, можно производить расчеты, обладающие предсказательной силой (расчеты типа *ab initio*).

Предыдущие расчеты полимерных соединений указывают на то, что характер связей в них не меняется по сравнению с характером связей в малых молекулах, содержащих аналогичные структурные элементы. Таким образом полимеры, не содержащие развитые сопряженные системы, строятся как аддитивные образования. Из-за сложности отдельных звеньев полимеров спектр их в основном определяется спектрами отдельных звеньев. Специфические эффекты, связанные с упорядоченным расположением звеньев в цепи, спектрально будут проявляться только в том слу-

чае, если эти звенья имеют малое число собственных колебаний и связь между звеньями сильная.

Проводимый расчет позволяет дать полную интерпретацию спектра транс-полиоктенамера. При этом оказывается, что большинство наблюдаемых полос поглощения возникают как результат наложения большого числа колебаний. Полосы в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ связаны с различными валентными колебаниями СН-связей и получаются в результате наложения девяти интенсивных колебаний. При этом колебания в области 3000 см^{-1} относятся к СН-связям, образующим группу $\text{HC}=\text{CH}$, в то время как в области $2900-2800\text{ см}^{-1}$ — к СН-связям метильных групп. Полосы поглощения в области $1500-1400\text{ см}^{-1}$ представляют собою шесть интенсивных колебаний, форма которых определяется угловыми колебаниями различных CH_2 -групп. В области $1400-1300\text{ см}^{-1}$ наблюдаемые полосы образуются за счет шести наиболее интенсивных колебаний (угловые колебания CCH и HCH). Можно отметить, что в области, близкой к 1400 см^{-1} , — это угловые колебания различных CH_2 -групп, а в области 1300 см^{-1} — колебания углов CCH , соседних с двойной CC -связью.

Полоса поглощения 1077 см^{-1} — одиночный максимум средней интенсивности — характеризует колебания одиночных CC -связей. Частота 974 см^{-1} соответствует неплоским колебаниям СН-связей относительно двойной CC -связи и проявляется в спектре как интенсивный, очень характерный максимум. Полоса поглощения 781 см^{-1} состоит из двух одинаковых по интенсивности компонент, одна из которых (778 см^{-1}) определяется неплоскими колебаниями двойной CC -связи, другая (768 см^{-1}) — угловыми CCH -колебаниями. Максимум в области 736 см^{-1} относится к угловым колебаниям CH_2 -групп.

Нам известна только одна работа [15], в которой изучался ИК спектр транс-полиоктенамера. В этой работе содержится довольно полный экспериментальный материал по соединениям класса полиалкенамеров, и дается интерпретация спектров по аналогии с родственными соединениями, т. е. по существу без достаточного обоснования. На основании приведенной нами интерпретации спектра полиоктенамера очевидно, что для полимеров, как правило, нельзя приписывать наблюдаемой полосе поглощения одно нормальное колебание и проводить интерпретацию, подобную интерпретации малых молекул. Само понятие интерпретация меняет свое содержание. Можно говорить лишь о наложении колебаний одного типа и лишь в этом смысле интерпретировать спектр.

Интересно отметить следующее. Выше было сказано, что для расчета интенсивностей полос поглощения вводились электрооптические параметры только для СН-связей. Согласие вычисленного и экспериментального спектров, которое при этом получилось показывает, что в данном случае, как и в ранее рассмотренном случае кристалла полиэтилена, для скелетных колебаний мы имеем полное несовпадение интерпретации частот и интенсивностей в том смысле, что частоты таких колебаний определяются упругими константами скелетных связей, а интенсивности этих же колебаний определяются движением СН-связей вслед за колебаниями скелета. Это является одной из иллюстраций общего вывода о зависимости частот и интенсивностей от различных факторов в молекуле, сделанного в монографии [13].

В заключение заметим, что удовлетворительное согласие вычисленного и экспериментального спектров для сополимера и результаты ранее проведенных расчетов показывают, что, по-видимому, с помощью разработанной теории можно проводить теоретический анализ спектров любых полимеров как в приближении изолированных цепей, так и связанных цепей (исключая полностью неупорядоченные). Вопрос только в возможности осуществления этих расчетов в реальном масштабе времени.

Литература

- [1] Л. А. Грибов, Т. С. Абилова. Опт. и спектр., 23, 374, 535, 1967.
- [2] Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 29, 876, 1970.
- [3] Л. А. Грибов, О. Б. Зубкова. Ж. прикл. спектр., 18, 101, 1973.

- [4] Л. А. Грибов, О. Б. Зубкова, А. Н. Шабадаш. Ж. прикл. спектр., 18, 1028, 1973.
- [5] Л. А. Грибов, О. Б. Зубкова, О. И. Кондратов. ДАН СССР, 205, 1121, 1972.
- [6] Л. А. Грибов, И. В. Житлова, О. И. Кондратов. Опт. и спектр., 36, 911, 1974.
- [7] Л. А. Грибов, И. В. Житлова, О. Б. Зубкова, О. И. Кондратов. Опт. и спектр., 38, 554, 1975.
- [8] Л. А. Грибов, О. И. Кондратов. Ж. прикл. спектр., 18, 289, 1973.
- [9] Л. А. Грибов, О. И. Кондратов. Ж. прикл. спектр., 17, 132, 1972.
- [10] I. W. Bassi, G. Fagherazzi. Europ. Polym. J., 4, 123, 1968.
- [11] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. Изд. «Наука», М., 1972.
- [12] Ю. Я. Готлиб, М. В. Кудинская. Опт. и спектр., 10, 335, 1964.
- [13] Л. А. Грибов. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. Изд. АН СССР, М., 1963.
- [14] В. А. Дементьев, М. П. Носкова, Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 33, 1004, 1972.
- [15] F. Ciampelli, M. P. Laehi, C. Tosì. Europ. Polym. J., 4, 497, 1968.

Поступило в Редакцию 26 февраля 1974 г.