

Л. А. ГРИБОВ, О. В. ЗУБКОВА, О. И. КОНДРАТОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ДЛИНЫ И КОНФОРМАЦИИ

(Представлено академиком И. П. Алимариным 20 III 1972)

Теории колебательных спектров полимеров посвящен ряд работ (см., например, ⁽¹⁻¹²⁾), позволивших выяснить основные закономерности формирования и-к. спектров полимеров и, в частности, специфические эффекты, связанные с конечностью длины отрезков полимерных цепей. Однако в этих работах не было сделано попытки теоретически рассчитать спектральную кривую инфракрасного поглощения полимера и развитые в них методы не давали этой возможности.

Одним из авторов настоящего сообщения ранее был предложен метод расчета и-к. спектров олигомеров и полимеров с произвольной длиной цепи с учетом концевых эффектов, включая и случай связанных цепей (^{13, 14}). Этот метод был реализован в виде программ для ЭВМ «Минск-22» и с его помощью был проведен ряд расчетов частот колебаний полимерных молекул (полиины, полиены, полиэтилен, полистирол, полиэтиленгликоли) и в ряде случаев интенсивностей полос поглощения и огибающих частотных ветвей и полных спектральных распределений. Во всех случаях необходимые для подобных расчетов силовые постоянные и электрооптические параметры отдельных атомных групп исследуемых соединений определялись предварительно на основании изучения спектров мономеров, димеров и тримеров; одновременно на основании переносимости этих параметров в ряду малых молекул решался вопрос о возможности их использования в молекулах более сложной периодической структуры. В данной работе мы останавливаемся на основных выводах из приобретенного опыта.

1. Развитые в (^{13, 14}) методы расчета частот нормальных колебаний периодических молекул произвольной длины с учетом концевых групп могут быть применены для самых различных случаев и обеспечивают точность порядка 10—15 см⁻¹. Процесс расчета поддается полной автоматизации.

2. Для анализа и-к. спектров полимерных цепей в высшей степени полезно вычисление и построение частотных ветвей в нулевом приближении метода. Вид этих ветвей указывает, в частности, на существование или отсутствие взаимодействий колебаний отдельных звеньев периодической молекулы. Такое поведение частотных ветвей позволяет сразу выделить те области спектральной кривой полимера, которые могут оказаться чувствительными к изменению длины и конформации цепи.

3. Сложность образования спектральной кривой поглощения для полимера делает необходимым для интерпретации спектра расчет интенсивностей полос поглощения, формы контура огибающих частотных ветвей в зависимости от длины цепи и конформации и построение огибающей всех частотных ветвей. Именно эта последняя кривая и должна сопоставляться с наблюдаемым спектром. Подобный расчет был осуществлен на примере полиэтиленгликолей разной длины и конформации. При этом

интегральные интенсивности отдельных нормальных колебаний вычислялись средствами валентнооптической теории с помощью электрооптических параметров, найденных из спектров мономера, димера и тримера. Полуширины полос оценивались на основании экспериментальных данных, а форма контура полосы полагалась гауссовой. Несмотря на ряд

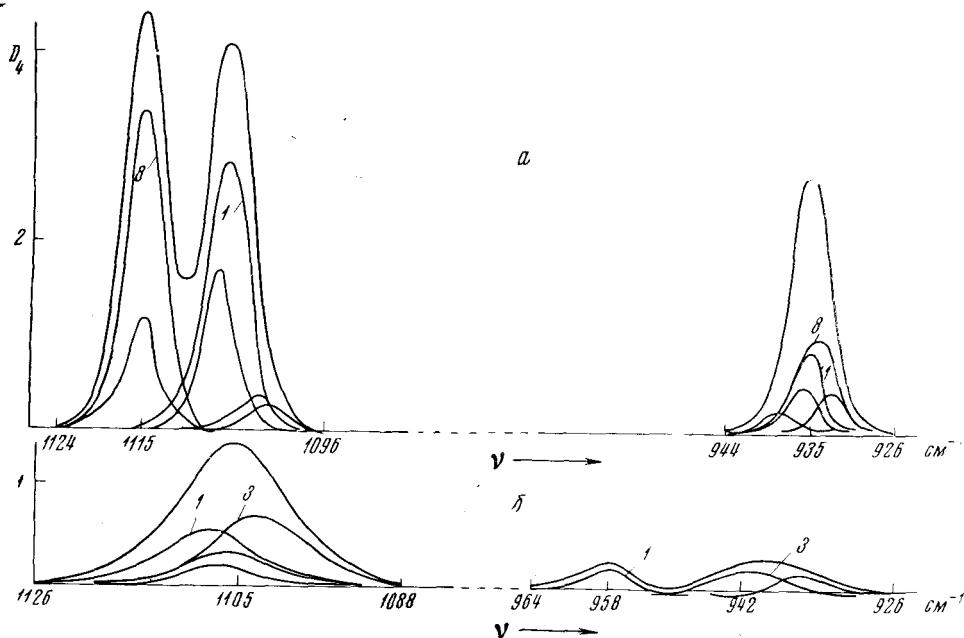


Рис. 1. Теоретически рассчитанные контуры огибающих частотных ветвей в области валентных колебаний СО- и СС-связей для полиэтиленгликолевых цепей, состоящих из четырех (а) и одиннадцати (б) звеньев, в $TTGTGT\dots$ конформации. Цифры у кривых соответствуют наиболее интенсивным нормальным колебаниям ветвей

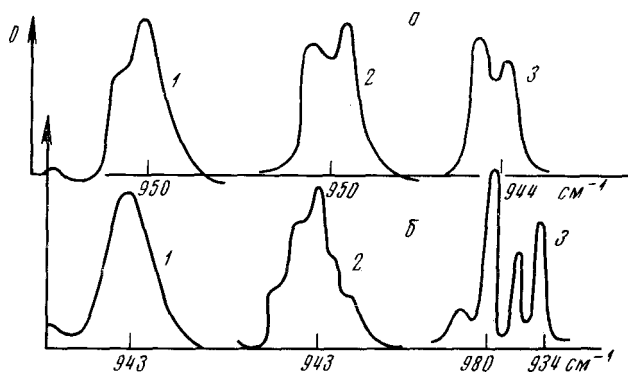
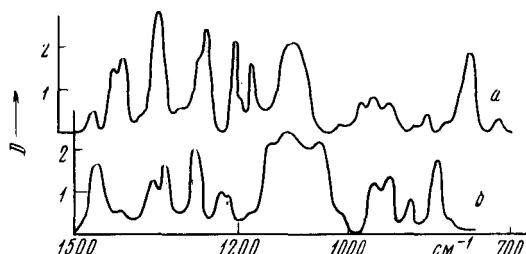


Рис. 2. Теоретические (3) и экспериментальные формы контуров полос поглощения полиэтиленгликоля для $N = 7$ (а) и $N = 11$ (б) при различной температуре: 1а, б — 6° , 2а — 11° , 2б — 31° С

сделанных для упрощения расчетов допущений и отсутствие точных сведений о составе конформеров в исследованных образцах, удалось получить спектральные кривые, достаточно хорошо коррелирующие с экспериментальными. Примеры вычисленных огибающих для некоторых частотных ветвей полиэтиленгликолей в зависимости от длины периодической части и примеры сопоставлений экспериментальных и вычисленных спектральных кривых приведены на рис. 1, 2, 3.

В целом можно сказать, что развитые методы теоретического анализа и.-к. спектров олигомеров и полимеров могут послужить, по-видимому, основой для интерпретации спектров столь сложных объектов, какими являются полимерные образцы. Теоретическая модель позволяет в общем правильно передать основные особенности экспериментального спектра и

Рис. 3. Спектры полиэтиленгликоля для $N = 4$ теоретический (а) и экспериментальный (б). Теоретический спектр строился как огибающая совокупности спектров для различных, наиболее вероятных конформеров



неизбежные упрощения модели и погрешности самого расчета не приводят к существенным расхождениям с экспериментом. Следует ожидать, что во многих случаях удаются с достаточной степенью точности проследить динамику кристаллизации полимеров, особенно в самом начале этого процесса, когда длина упорядоченных участков цепи еще очень мала. В этом убеждают нас результаты, представленные на рис. 2.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
15 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Видро, Б. И. Степанов, ДАН, **82**, 557 (1952). ² H. von Primas, Hs. H. Günthard, Helv. chim. acta, **36**, 1659, 1791 (1953). ³ P. W. Higgs, Proc. Roy. Soc. A, **220**, 472 (1953). ⁴ Ю. Я. Готлиб, Оптика и спектроскопия, **7**, № 3, 295 (1959). ⁵ Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., **1**, № 3, 475 (1959). ⁶ H. Tadokoro, J. Chem. Phys., **33**, № 2, 1558 (1960). ⁷ S. Krimm, Fortschritte Hochpolym. Forschung., **2**, 51 (1960). ⁸ R. G. Snyder, J. Mol. Spectr., **4**, 411 (1960); **7**, 116 (1961). ⁹ S. Krimm, J. Molec. Biol., **4**, № 6, 528 (1962). ¹⁰ T. Miyazawa, Y. Ideguchi, K. Fukushima, J. Chem. Phys., **38**, № 11, 2709 (1962). ¹¹ H. Matsuda, K. Okada et al., J. Chem. Phys., **41**, № 6, 1527 (1964). ¹² C. G. Opaskar, S. Krimm, J. Polym. Sci., **7**, A2, 57 (1969). ¹³ Л. А. Грибов, Т. С. Абилова, Оптика и спектроскопия, **23**, № 3, 374 (1967); **23**, № 4, 535 (1967); **26**, № 6, 915 (1969). ¹⁴ Л. А. Грибов, Оптика и спектроскопия, **29**, № 5, 876 (1970).