

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

**РАСЧЕТ КРИВОЙ СПЕКТРАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В СОПОЛИМЕРАХ.  
ПОЛИОКТЕНАМЕР**

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 31 I 1974)

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), кристалла полиэтилена (6). Расчеты показали, что с помощью разработанной теории можно строить спектральные кривые, весьма близкие к экспериментальным. Это резко повышает надежность интерпретации и.к. спектров полимеров. Тем самым открывается путь корректного использования и.к. 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 и.к. спектра сополимеров. Простейшая структура сополимера представляет собой цепь чередующихся группировок А и В вида ...ВВВВ...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

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

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, суб-

матрицы взаимодействий последней группировки В с группировкой А соседнего блока АВВВ... В общем случае, очевидно,  $\theta_{AB} \neq \theta_{BA}$ .  $I_N$ ,

$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N$  и  $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N$  — единичная и соответственно симметричная и ан-

тисимметричная якобиевы матрицы порядка  $N$  (см. (1)).

Матрица силовых постоянных будет иметь аналогичную структуру.

Ортогональным преобразованием  $L=L_N \times I$ , где  $L_N$  — симметричная ор-

тогональная матрица порядка  $N$  с элементами  $L_{s_N r_N} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{s_N r_N \pi}{N+1}$

и  $I$  — единичная матрица того же порядка, что и правые матрицы в кронекеровских произведениях в формуле (1), приведем выражение (1) к виду:

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

Здесь  $\left[ \cos \frac{s_N \pi}{N+1} \right]$  — диагональная матрица порядка  $N$  с элементами

$\cos \frac{s_N \pi}{N+1}$  и  $\gamma$  — 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  $\gamma$  при большом числе повторяющихся группировок АВВВ... (большом  $N$ ) при трансляционной симметрии активными в и.к.с. будут только колебания, отвечающие индексу  $s_N=1$ . В этом случае для таких колебаний влияние последнего слагаемого в (2), содержащего матрицу  $\gamma$ , будет мало и им можно пренебречь. Более того, 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 свыше  $50 \text{ см}^{-1}$ , 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 субматрицами  $T_{sN}$  вида, аналогичного 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, 7) и можно воспользоваться методами ее решения.

Описанная схема расчета была опробована на примере полиоктенамера  $(-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH})_6^-)_N$ .

Геометрические параметры были выбраны на основании работы (8). Расчет велся для изолированной цепи. Система силовых постоянных соот-

ветствовала набору для молекул парафинового ряда и бутадиена (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>) с незначительными изменениями для небольшого числа постоянных.

Электрические параметры перенесены без изменения из работы (<sup>11</sup>), 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 и.к.с. колебаний, с индексом  $s_N=1$  (поскольку данный сополимер обладает трансляционной симметрией). Расчет частот

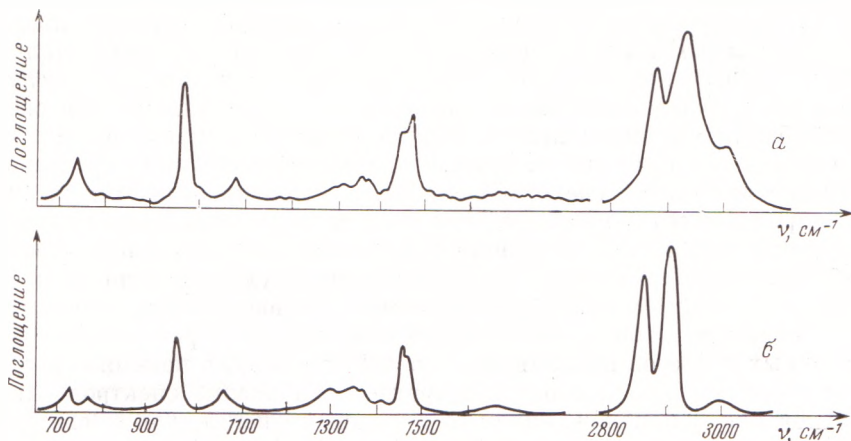


Рис. 1. Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры транс-полиоктенамера

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  $-20 \text{ см}^{-1}$ , а для наиболее интенсивных полос  $-3 \div 5 \text{ см}^{-1}$ . 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 (<sup>12</sup>). Необходимые для построения такой кривой полуширины индивидуальных полос поглощения варьировались в пределах  $40-7 \text{ (см}^{-1}\text{)}$  для разных полос на основании экспериментального спектра и данных для других молекул. Сравнение экспериментальной и теоретической кривых приведено на рис. 1.

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

Как уже указывалось, для проведения расчета и построения спектральной кривой силовые и электрооптические 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*).

Настоящие расчеты и 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 случае, если эти звенья имеют малое число собственных колебаний и связь между звеньями сильная.

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 (11).

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 неупорядоченные). Вопрос только в возможности осуществления этих расчетов в реальном масштабе времени.

Московская сельскохозяйственная академия  
им. К. А. Тимирязева

Поступило  
31 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Грибов, Т. С. Абилова, *Оптика и спектроскопия*, т. 23, 374, 535 (1967).  
<sup>2</sup> Л. А. Грибов, там же, т. 29, 876 (1970). <sup>3</sup> Л. А. Грибов, О. Б. Зубкова, *Журн. прикл. спектроскоп.*, т. 18, 101 (1973). <sup>4</sup> Л. А. Грибов, О. Б. Зубкова, А. Н. Шабадаш, Там же, т. 18, 1028 (1973). <sup>5</sup> Л. А. Грибов, О. Б. Зубкова, О. И. Кондрагов, *ДАН*, т. 205, 1121 (1972). <sup>6</sup> Л. А. Грибов, И. В. Рыбальченко и др., *ДАН*, т. 216, № 1 (1974). <sup>7</sup> Л. А. Грибов, О. И. Кондрагов, *Журн. прикл. спектроскоп.*, т. 18, 289 (1973). <sup>8</sup> I. W. Bassi, J. Fagherazzi, *Euror. Polym. J.*, 4, 123 (1968). <sup>9</sup> М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов и др., *Колебания молекул*, «Наука», 1972. <sup>10</sup> Ю. Я. Голлиб, М. В. Кубинская, *Оптика и спектроскопия*, т. 10, 335 (1961). <sup>11</sup> Л. А. Грибов, *Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул*, Изд. АН СССР, 1963. <sup>12</sup> В. А. Дементьев, М. П. Носкова, Л. А. Грибов, *Оптика и спектроскопия*, т. 33, 1004 (1972).