

Из рисунка можно видеть, что методы ELECTRE I и ELECTRE II могут строить довольно четкое ранжирование альтернатив. Но в процессе расчета в методе ELECTRE II давались два уровня для индекса согласия: $\alpha_1 > \alpha_2$ и два уровня для индекса несогласия: $\mu_1 \leq \mu_2$. Поэтому результат выражен более четко. При этом, естественно, риск принятия неверного решения для второго уровня выше. Однако выделение в обоих случаях альтернативы А в доминирующую группу говорит о довольно устойчивом решении. Поставщик А предпочтительнее для сформулированных критериев.

Библиографический список

1. *Кини, Р. Л.* Принятие решений при многих критериях: предпочтения и замещения / Р. Л. Кини, Х. Райфа. – М. : Радио и связь, 1981. – 274 с.
2. *Ларичев, О. И.* Качественные методы принятия решений / О. И. Ларичев, Е. М. Мошкович. – М. : Физматлит, 1996. – 167 с.
3. *Ларичев, О. И.* Многокритериальные методы принятия решений / О. И. Ларичев, С. В. Емельянов. – М. : Знание, 1985. – 32 с.
4. *Ларичев, О. И.* Теория и методы принятия решений / О. И. Ларичев. – М. : Логос, 2003. – 393 с.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОВ ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

М.Д. Элькин, Е.А. Джалмухамбетова, М.Ф. Булатов

Предложенная ранее авторами методика построения структурно-динамических моделей полимеров на основе неэмпирических квантовых расчетов геометрии и параметров адиабатического потенциала модельных соединений апробирована на дейтерозамещенных полиакрилонитрила.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, колебательные спектры, структурные модели.
Key words: polyacrylonitrile, vibrational spectra, structure models.

Возможности неэмпирических квантовых методов в исследовании структуры и колебательных спектров полиакрилонитрила продемонстрированы нами в публикациях [2, 3]. На основании проведенного численного эксперимента над пятью модельными соединениями (по числу звеньев полимерной цепи) показано, что оптимизация геометрии достигается в случае двух возможных конформаций для соседних звеньев, а в колебательных спектрах можно выделить диапазон, интерпретация полос которого позволяет осуществлять идентификацию фрагмента NCCN звена полимера.

Учитывая, что внедрение металла (Me=Ni, Fe) в полиакрилонитрил приводит к образованию химической связи NMe и к существенному смещению сильных по интенсивности полос в ИК-спектрах образующегося металлополимера (диапазон 1800–2250 см⁻¹), возникает вопрос, важный как практически, так и теоретически, о возможностях привлечения методов колебательной спектроскопии для анализа технологического процесса получения металлополимера с определенными физическими свойствами, в частности, уникальной электропроводности.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Предварительный этап решения поставленной задачи – выяснение конформационного строения отдельных участков полимерной цепи и проявление этого строения в колебательных спектрах вещества. Традиционно принято такие задачи решать в рамках классического подхода к определению силового поля для звеньев полимерной цепи, что связано с переносом силовых постоянных для фрагментов звена из родственных по электронной структуре соединений. Для полиакрилонитрила такой подход, использованный в работе [1], имеет ряд недостатков. Поэтому достоверность получаемых результатов нуждается в дополнительном подтверждении. Таковыми являются неэмпирические квантовые расчеты силовых и электрооптических параметров молекулярных фрагментов.

Публикации, связанные с применением неэмпирических квантовых методов для анализа структуры полимеров, и в настоящее время носят эпизодический характер, что связано, на наш взгляд, с поиском методик подобных расчетов. Сошлемся на работы [5, 6, 8], однако используемый квантовый метод HF для описания динамики связей СН мало пригоден.

Методика возможного подхода, использующая метод функционала плотности *DFT/B3LYP* предложена нами в уже упоминавшихся публикациях [2, 3]. Она связана с анализом поведения колебательных спектров ряда модельных соединений при наращивании звеньев полимерной цепи (ПАН_1 – ПАН_5). Однако представленные в работах [2, 3] модельные расчеты касались звеньев ПАН, содержащих лишь атомы водорода. В работе [7] представлен экспериментальный материал по ИК-спектрам трех дейтерозамещенных аналогов кристаллического полиакрилонитрила. Там же предпринята попытка теоретической интерпретации колебательного спектра для четырех изотопозамещенных аналогов «Unit Cell».

Наличие таких экспериментальных данных по колебательным спектрам дейтерозамещенных ПАН позволяет апробировать предложенную в работах [2, 3] методику построения структурно-динамических моделей полимеров на ПАН. В этом и состоит основная цель данной публикации.

Для сопоставления с предлагаемой в работе [7] теоретической интерпретацией колебательных состояний «Unit Cell» полиакрилонитрила мы ограничились модельной молекулой ПАН_2 (см. рис.), в которой на дейтерий последовательно заменялись атомы Н₁₂ и Н₁₃, затем – атомы Н₇ и Н₈ фрагмента СН₂ и для последней модели производилась замена всех атомов водорода.

Модельные расчеты колебательного спектра. Исходное модельное уравнение во втором порядке теории возмущения имеет вид

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \left\{ P_s^2 + (v_s Q^s)^2 \right\} + [F_{srt} Q^s Q^r Q^t] + [F_{srtv} Q^s Q^r Q^t Q^v] \quad (1)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний, см⁻¹; Q^a – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми координатами ядер; F_{srt} и F_{srtv} – кубические и квартичные силовые постоянные.

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к выражению для энергий колебательных состояний

$$E^{(v)} = v_s (n_s + 1/2) + \chi_{sr} (n_s + 1/2)(n_r + 1/2)(1 + \delta_{sr}/2), \quad (2)$$

где χ_{sr} – ангармонические постоянные, являющиеся функциями параметров адиабатического потенциала, n_s – колебательные квантовые числа.

При отсутствии ангармонических резонансов качественная оценка ангармонического смещения колебательных полос фундаментальных колебаний может быть осуществлена применением процедуры масштабирования. Получаемые на этом пути расчетные данные хорошо согласуются с результатами использования адиабатической теории возмущения второго порядка для описания ангармонизма колебаний.

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:
управление и высокие технологии № 2 (10) 2010

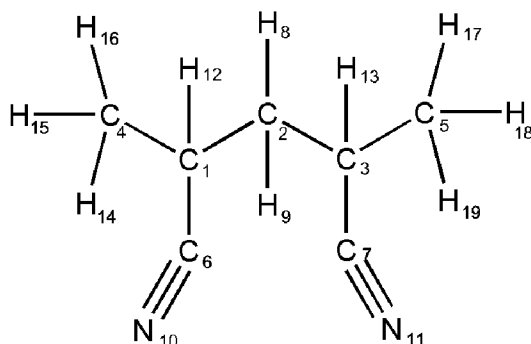


Рис. Структурная формула модельной молекулы ПАН_2

Для модельной молекулы ПАН_2 имеют место две конформационные модели, определяемые относительным положением фрагментов $N_{10}C_6C_1H_{12}$ и $N_{11}C_7C_3H_{13}$. Первая конформационная модель имеет ось симметрии второго порядка C_{2v} , вторая – плоскость симметрии C_s . Двугранные углы, определяющие конформационные модели, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вычисленные значения двугранных углов в молекуле ПАН_2*

Углы	Конформеры		Углы	Конформеры		Углы	Конформеры	
	K1	K2		K1	K2		K1	K2
$D_{(4,1,2,3)}$	174,6	163,6	$D_{(6,1,4,14)}$	-63,6	-65,4	$D_{(9,2,3,5)}$	52,5	70,6
$D_{(4,1,2,8)}$	52,5	44,8	$D_{(6,1,4,15)}$	56,8	54,7	$D_{(9,2,3,7)}$	175,9	-52,6
$D_{(4,1,2,9)}$	-63,8	-70,6	$D_{(6,1,4,16)}$	176,5	174,7	$D_{(9,2,3,13)}$	-67,3	-170,7
$D_{(6,1,2,3)}$	-61,9	-73,1	$D_{(12,1,4,14)}$	179,6	178,9	$D_{(2,3,5,17)}$	59,8	59,8
$D_{(6,1,2,8)}$	175,9	168,1	$D_{(12,1,4,15)}$	-60,0	-61,0	$D_{(2,3,5,18)}$	-179,8	179,8
$D_{(6,1,2,9)}$	59,6	52,6	$D_{(12,1,4,16)}$	59,7	58,9	$D_{(2,3,5,19)}$	-60,1	-60,1
$D_{(12,1,2,3)}$	54,9	44,9	$D_{(1,2,3,5)}$	174,6	-163,6	$D_{(7,3,5,17)}$	-63,6	-174,7
$D_{(12,1,2,8)}$	-67,3	-73,9	$D_{(1,2,3,7)}$	-61,9	73,1	$D_{(7,3,5,18)}$	56,8	-54,7
$D_{(12,1,2,9)}$	176,4	170,7	$D_{(1,2,3,13)}$	54,9	-44,9	$D_{(7,3,5,19)}$	176,5	65,4
$D_{(2,1,4,14)}$	59,8	60,1	$D_{(8,2,3,5)}$	-63,8	-44,8	$D_{(13,3,5,17)}$	179,6	-58,9
$D_{(2,1,4,15)}$	-179,8	-179,8	$D_{(8,2,3,7)}$	59,6	-168,1	$D_{(13,3,5,18)}$	-60,0	61,0
$D_{(2,1,4,16)}$	-60,1	-59,8	$D_{(8,2,3,13)}$	176,4	73,9	$D_{(13,3,5,19)}$	59,7	-178,9

Результаты оптимизации геометрии приводят к следующим результатам. Длины связей C_1C_2 , C_1C_4 равны, соответственно, 1,55, 1,54 Å, связи C_6N_{10} – 1,15 Å, связей СН изменяются в пределах 1,09–1,10 Å, что с точностью до 0,01 Å совпадают с соответствующими длинами связей в пропане и ацетонитриле. Отклонение валентных углов от тетраэдрических значений не превышает 3°. Исключение составляет значение угла $A(C_1C_2C_3) = 114,9–116,6^\circ$. Значение угла $A(C_1C_6N_{10})$ отличается от линейного и укладывается в интервал 181–184,1°.

Модельные расчеты колебательного спектра конформеров ПАН_2, представлены в табл. 2. Из рассмотрения исключены частоты валентных колебаний связей СН (диапазон = ~ 3000 cm^{-1}).

* В табл. 1, 2, 3 приняты следующие обозначения: ФК – форма колебаний; Q, Q', Q'' – валентные колебания связей C_1C_2 , C_1C_4 , C_1C_6 ; β , β' , β'' – деформационные колебания фрагментов CH_3 , CH_2 , CH ; δ_{CN} – деформационные колебания связи CN; γ, γ'' – деформационные колебания углов $C_1C_2C_3$, $C_4C_1C_6$, $C_2C_1C_6$, $C_2C_1C_4$; $\chi\chi$ – крутильные колебания фрагментов CH_3 ; χ – крутильные колебания звеньев полимерной цепи относительно связей C_1C_2 , C_2C_3 . Символом* обозначены частоты, предложенные в [5] на основании модельных расчетов. K1 и K2 – обозначения конформеров.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Их поведение при дейтерозамещении предсказуемо и для данного исследования интереса не представляет. Оставшийся набор частот фундаментальных колебаний конформеров ПАН_2 можно разделить на две части.

К первой части (табл. 2) можно отнести колебания, зависимостью которых от дейтерирования можно пренебречь (за исключением валентных колебаний связей C_1C_6 и C_3C_7). Интерпретация по форме колебаний, приведенная в табл. 2 для указанной группы частот, свидетельствует о делокализации деформационных колебаний фрагментов ССС и ССN, имеющих общий атом углерода. Рассматриваемый диапазон частот может быть использован для спектральной идентификации самого полимера (наряду с полосой, соответствующей валентному колебанию связи $C\equiv N$), но не его конформеров. Возможное исключение составляет частота деформационного колебания фрагмента $C_1C_2C_3(\gamma)$, однако следует учитывать, что информационная технология Gaussian зачастую неудовлетворительно воспроизводит частоты колебаний в диапазоне ниже 150 м^{-1} .

Таблица 2

Интерпретация колебаний конформеров модельного соединения ПАН_2

ФК	10H			D12,13			D8,9			10D		
	V _{эксп}	K1	K2	V _{эксп}	K1	K2	V _{эксп}	K1	K2	V _{эксп}	K1	K2
		V _м	V _м		V _м	V _м		V _м	V _м		V _м	V _м
Q _{CN}	2237	2260	2259	2237	2262	2262	2237	2260	2259	2237	2265	2265
Q _{CN}	2237	2260	2258		2262	2260		2260	2258		2263	2263
Q''	778	779	795	765	759	780	752	744	755		726	726
Q''		763	750	755	759	737	702	697	705	683	676	676
$\delta_{CN,\gamma''}$		599	595		587	585		595	581		566	566
$\delta_{CN,\gamma''}$	570	570	565	563	567	555		566	555	502	536	536
$\delta_{CN,\gamma''}$	537	562	555		548	546		528	545	502	499	499
$\delta_{CN,\gamma''}$	520	535	526	532	522	515	505	516	491	480	495	495
γ,γ''	357*	358	355	357*	353	350	345*	358	354	341*	337	337
γ''		345	345		342	343		339	340		309	309
xx, δ_{CN}	260	265	268	256	262	265	234	257	262	230	233	234
xx, δ_{CN}		258	263		254	260		247	253		230	231
$\delta_{CN,\gamma''}$	204*	197	152	204*	197	149	184*	188	148	174*	181	181
γ,γ''	127	108	149		107	148		107	146		102	102
x	86	83	83		81	83		81	82		76	76
x		43	9		42	9		43	9		41	41

Иная ситуация для второго набора частот фундаментальных колебаний (табл. 3). Естественно, что дейтерирование существенно сказывается на частотах деформационных колебаний связей СН (β , β' , β''). Имеет место смешивание форм нормальных колебаний. По указанным деформационным колебаниям (диапазон выше 1150 см^{-1}) спектральная идентификация конформеров затруднена. Отметим, что этот факт имеет место и в парафиновых углеводородах. Для этих целей можно использовать диапазон $850\text{--}1150\text{ см}^{-1}$. В него попадают валентные колебания связей C_1C_2 и C_1C_4 углеродного остова модельного соединения ПАН_2. Это согласуется с выводами, сделанными в публикациях [2, 3] при построении структурно-динамических моделей ПАН_1 – ПАН_5.

ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:
управление и высокие технологии № 2 (10) 2010

Таблица 3

Интерпретация колебательных спектров дейтерозамещенных полиакрилонитрила

10H					D12,13				
V _{экс}	K2		K1		V _{экс}	K2		K1	
	ФК	v _M	ФК	v _M		ФК	v _M	ФК	v _M
1447	β	1461	β	1468	1447	β	1460	β	1468
	β	1457	β	1463		β	1455	β	1462
	β	1451	β	1458		β	1448	β	1456
	β	1446	β	1446		β	1446	β	1445
	β'	1439	β'	1433		β'	1438	β'	1429
1362	β	1378	β	1379	1355	β	1376	β	1379
	β	1364	β	1377		β	1362	β	1375
1355	β',β''	1351	β'',β'	1345		β'	1328	β',Q	1313
	β''	1324	β',β''	1334		β',Q	1280	β'	1267
1310	β',β''	1321	β'',β'	1309	1176	Q,β	1217	β'',β	1194
1247	β''	1277	β''	1294		Q,β	1149	Q,β	1156
1227	β''	1254	β''	1259		β,β''	1130	Q',β''	1129
1175	β',β''	1196	β',β''	1177	1087	β,β''	1103	Q,Q'	1125
	β,Q	1155	β,β''	1138		Q',β	1072	Q',β	1073
1115	β,Q	1103	β,Q	1102	1020	Q',β	1022	Q',β	1036
1073	β,β''	1082	Q',β	1078	1014	β'',β'	1020	β',β''	998
1044	Q'	1050	β,β''	1073	969	β,Q	970	Q,β	967
1015	Q',β	1013	Q',β	1022	894	β,β''	929	β'',β	935
985	Q,β	996	β,Q'	993	889	β''	872	β'',Q	894
	Q,β	942	Q,β	938		β''	869	β''	855
	β,β'	911	β',β,	887		β''	821	β'',Q''	828
865	β,β'	868	Q,β	881		β''	802	β'',β'	786
D8,9					10D				
V _{экс}	K2		K1		V _{экс}	K2		K1	
	ФК	v _M	ФК	v _M		ФК	v _M	ФК	v _M
1418	β	1460	β	1468	1198	Q'',β''	1174	Q,β'	1177
	β	1455	β	1461		Q,β'	1171	Q',Q''	1177
	β	1451	β	1457	1142	β',Q''	1163	Q',Q''	1140
	β	1445	β	1445		Q',β,	1120	Q,Q'	1124
	β	1372	β	1379	1085	β'	1078	β,Q'	1084
	β	1364	β	1374		β,Q'	1078	β'	1070
	β''	1318	β''	1328		β	1055	β	1062
1286	β''	1308	β''	1312		β	1048	β	1055
	β''	1276	β''	1281		β	1046	β	1050
	β'',Q	1259	β'',Q	1273		β	1043	β	1044
1185	β,Q	1152	β',Q	1140	1003	β,β''	1024	β,β'	1041
1134	Q,β'	1128	β,Q	1136		β',β''	991	β'',β'	986
1094	β	1108	β	1091	957	β',β''	979	β,β'	973
1077	Q',β'	1081	β,Q'	1081	942	β',β''	933	β'',β'	932
	β'	1066	β'	1061		β'',β	908	β,β''	896
1043	β,Q	1040	β	1050	873	β',β''	874	β'',β	895
1010	Q',β'	1017	β',Q'	1017		β''	872	β'',β'	879
	Q',β'	985	Q',β'	980		β''	865	β''	856
873	β',Q''	892	β',β''	894	807	β',Q	791	β'	789
	β,Q	892	β',β	874		β	749	β,Q	762
	β',β	856	β',β	846		β,β'	739	Q'',β	726
810	β',β	821	β',β	834		Q'',β	719	β,β'	694

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

1. Метод функционала плотности DFT/B3LYP/6-311G(d,p) позволяет в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам полиакрилонитрила построить структурно-динамическую модель соединения, оценить геометрическую структуру и конформационные свойства исследуемого полимера, параметры адиабатического потенциала.

2. Использование ангармонического приближения позволяет улучшить согласие с экспериментом. Особенно это касается высокочастотной части колебательного спектра, куда попадают валентные и деформационные колебания связей СН, валентное колебание связи CN. Эти колебания, как и ожидалось, следует считать характеристическими. Их интерпретация не вызывает затруднений.

3. Возможности спектральной идентификации предлагаемых конформационных моделей на основании неэмпирических квантовых расчетов геометрических параметров модельных соединений ограничены ввиду делокализации колебаний в низкочастотной части спектра и низкой интенсивности колебательных полос.

4. Существенное различие в расстояниях между атомами азота молекулярных фрагментов NCCN двух соседних звеньев для различных конформационных моделей позволяет предположить, что внедрение в полимер атомов металла может привести к существенному сдвигу полос, интерпретируемых как валентные колебания связей C≡N. Такие модельные расчеты нами осуществляются. Они подтверждают высказанное предположение. В последующих публикациях будут представлены данные по структуре и спектрам металлополимеров ПАН+Me.

Показано, что методика построения структурно-динамических моделей свободных молекул на основании неэмпирических квантовых расчетов геометрии и параметров адиабатического потенциала может быть использована для решения аналогичных задач для полимеров и их изотопозамещенных аналогов.

Библиографический список

1. *Грибов, Л. А.* Теоретический анализ и интерпретация колебательных спектров полиакрилонитрила и полиметакрилонитрила / Л. А. Грибов, С. Д. Демухамедова, О.В. Зубкова // Журнал прикладной спектроскопии. – 1983. – Т. 38, № 4. – С. 605–613.
2. *Степанович, Е. Ю.* Моделирование колебательных спектров полиакрилонитрила / Е. Ю. Степанович, М. Д. Элькин // Проблемы оптической физики и биофотоники. – Саратов, 2007. – С. 151–156.
3. *Элькин, М. Д.* Компьютерный расчет колебательной динамики полиакрилонитрила / М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, М. Ф. Булатов // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 4. – С. 32–38.
4. *Gaussian 03.* Revision B.03. / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003.
5. *Mathieu, D.* Dependence of the vibrational frequencies and intensities on the configuration of polyacrylonitrile an ab initio study / D. Mathieu [et al.] // J. Chemical Physics. – 1993. – Vol. 171 (1). – P. 133–143.
6. *Mathieu, D.* Insight into polyacrylonitrile molecular structure from calculated vibrational frequencies and infrared intensities / D. Mathieu [et al.] // J. Chemical Physics. – 1994. – Vol. 188 (2). – P. 183–195.
7. *Yamadera, R.* Normal vibrations of polyacrylonitrile and deuterated polyacrylonitriles / R. Yamadera, H. Tadokoro, S. Muranahashi // J. Chemical physics. – 1964. – Vol. 41, № 5. – P. 1233–1247.
8. *Zhaoxiang, W.* The vibrational spectroscopic study of polyacrylonitrile-based electrolyte / W. Zhaoxiang [et al.] // Spectrochimica Acta. – 1996. – Vol. 52A, № 6. – P. 691–703.