

турных дефектов (см. рис. 1). Это связано с тем, что магнитные свойства PFN зависят от местоположения антиструктурных дефектов. Также на результаты влияет и то, что PFN является спиновым стеклом [2, 4]. Для определения глобального минимума энергии сети Хопфилда для PFN следует рассмотреть несколько начальных конфигураций с различным распределением антиструктурных дефектов. Увеличение характерного размера кристаллической решетки (т.е. увеличение количества нейронов в сети) способствует устранения сходимости к локальным минимумам, но увеличивает время компьютерного эксперимента. Для того, чтобы избежать попадания сети Хопфилда в локальные минимумы, можно рассмотреть алгоритм, построенный на основе нейросетевой модели и генетического алгоритма.

#### Библиографический список

1. *Прудников, В. В.* Фазовые переходы и методы их компьютерного моделирования / В. В. Прудников, А. Н. Вакилов, П. В. Прудников. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009.
2. *Тарасевич, Ю. Ю.* Исследование влияния степени упорядочения катионов на магнитные свойства двойных 1 : 1 перовскитов в рамках модели Гейзенберга / Ю. Ю. Тарасевич, Т. В. Панченко // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, вып. 7. – С. 653–655.
3. *Хайкин, С.* Нейронные сети: полный курс / Саймон Хайкин. – 2-е изд. – М. : Изд. дом «Вильямс», 2008.
4. *Navarro, J.* Antisites and electron-doping effects on the magnetic transition of  $\text{Sr}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$  double perovskites / J. Navarro, J. Nogués, J. S. Muñoz, J. Fontcuberta // Phys. Rev. – 2003. – Bd. 67. – 6 p.
5. *Ogale, A. S.* Octahedral cation site disorder effects on magnetization in double-perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ : Monte Carlo simulation study / A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. T. Ramesh, T. Venkatesan // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75, № 4. – P. 537–539.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

#### КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

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

*На примере полиакрилонитрила описана схема расчета колебательных спектров полимеров в рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP.*

**Ключевые слова:** полиакрилонитрил, молекулярное моделирование, DFT, колебательный спектр, ИК-спектр.

**Key words:** polyacrylonitrile, molecular modeling, ab initio methods, DFT, vibrational spectra, IR-spectra.

Изучение кристаллической структуры полиакрилонитрила (ПАН) с использованием методов колебательной спектроскопии является предметом большого количества публикаций. В работе [1] изложен анализ колебательных спектров ПАН для различных исходных конформационных моделей отдельных звеньев цепи в рамках классического подхода, связанного с переносом силовых полей и электрооптических параметров из соединений парафинового ряда и ацетонитрила. Достоверность получаемых таким способом молекулярных параметров нуждается в дополнительном подтверждении. С другой стороны, неэмпирические квантовые расчеты, учитывающие ангармонизм колебаний, позволяют более точно построить структурно-динамическую модель соединения. Для свободных молекул подобные исследования представлены в литературе достаточно широко, а публикации, посвященные построению моделей полимеров, встречаются редко. Для ПАН можем сослаться на работы [3–5], где анализ колеба-

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

тельных состояний осуществлялся в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний на основании расчетов в рамках метода Хартри-Фока. Для описания колебаний молекулярных фрагментов  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  данный метод неработоспособен [2].

При использовании известных компьютерных технологий неэмпирического расчета колебательных спектров полимеров, помимо проблемы выбора базиса и метода расчета, возникает вопрос о количестве рассматриваемых звеньев цепи, формировании ее конечных фрагментов. Отметим, что такая проблема имеет место и при классическом подходе [3]. Для ПАН\_1 (рис. 1а) конечными фрагментами нами выбраны метильные группы ( $\text{CH}_3$ ), поскольку замена двух атомов водорода этой группы на метильный и акрильный ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) фрагменты, дает новое звено цепи ПАН. Взаимное расположение указанных фрагментов для двух соседних звеньев определяет конформацию соединения ПАН\_2 (рис. 1б). В этом случае меняется симметрия модельной молекулы ( $\text{C}_s$  и  $\text{C}_2$ ). Для других конформаций модельной молекулы из двух звеньев не удалось достичь оптимизации геометрии. При выборе метода неэмпирического квантового расчета предпочтение отдано методу функционала плотности DFT/B3LYP [4]. Выбор базиса влияет на смещение полос в высокочастотной области колебательного спектра (валентные и деформационные колебания связей  $\text{CH}$ ). Здесь смещение достигает  $30\text{ см}^{-1}$ , однако на предварительную интерпретацию колебаний это не влияет. Поляризационными и диффузионными эффектами атомного базиса можно пренебречь. Поэтому остановились на базисе 6-311 G(d, p).

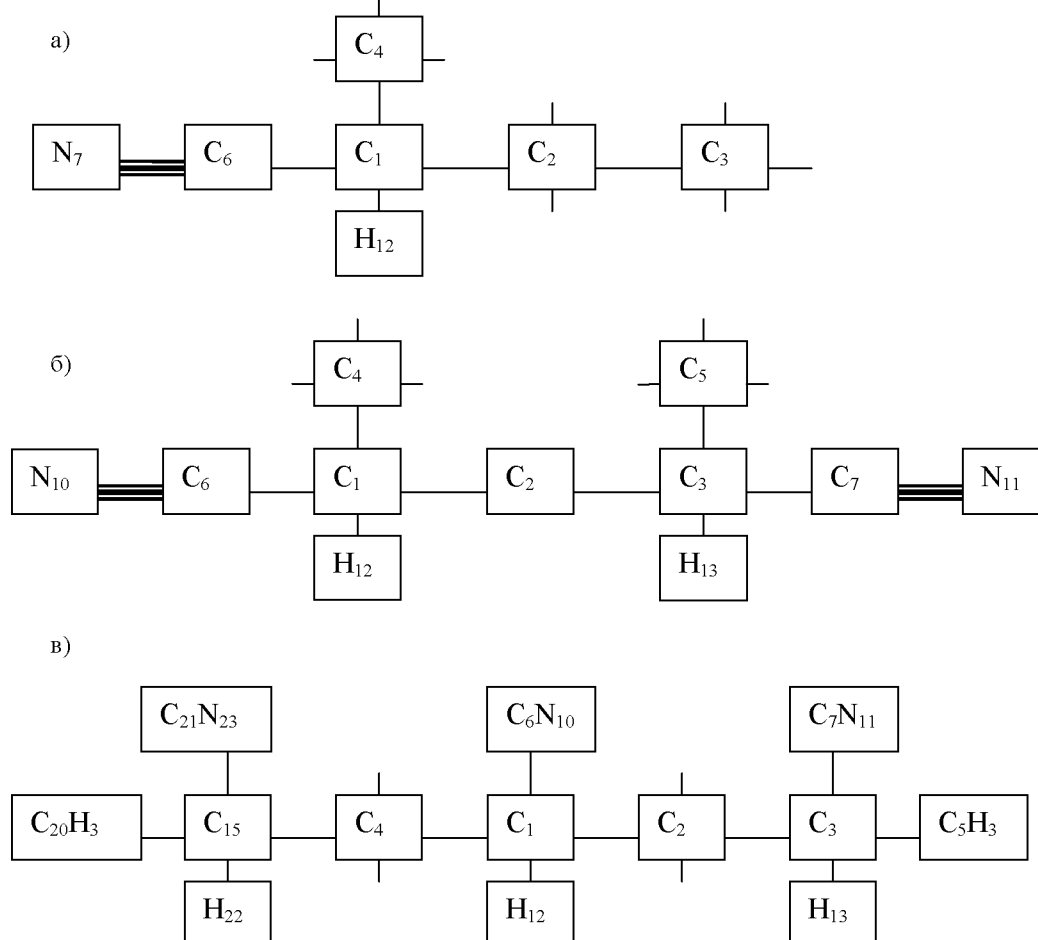


Рис. 1. Модельные соединения а) ПАН\_1; б) ПАН\_2; в) ПАН\_3

*Модельные расчеты геометрии и колебательных состояний ПАН*

**ПАН\_1.** Длины связей  $C_1C_2$ ,  $C_1C_4$ ,  $C_1C_6$ ,  $C_2C_3$  равны, соответственно, 1,55, 1,54, 1,47, 1,53 Å. Длина связи  $C_6N_{10}$  – 1,15 Å, длины связей СН изменяются в пределах 1,09–1,10 Å. Приведенные данные 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  $A(C_1C_2C_3) = 114,2^\circ$ . Отклонение угла  $A(C_1C_6N_{10})$  от линейного укладывается в интервал  $1,5^\circ$ . Оптимизация геометрии достигается для трансконформационного расположения молекулярных фрагментов относительно связей  $C_1C_2$  и  $C_2C_3$ .

Расчеты параметров адиабатического потенциала модельной молекулы и интерпретация фундаментальных состояний осуществлена в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний, что позволило оценить влияние ангармонических резонансов. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Интерпретация фундаментальных колебаний модельной молекулы ПАН 1**

| Форма           | $\nu_{\text{экс}}$ | $\nu_{\text{гар}}$ | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК   | КР   | Форма                    | $\nu_{\text{экс}}$ | $\nu_{\text{гар}}$ | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК   | КР   |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|------|
| q               | 2973*              | 3114               | 2970               | 20,6 | 67,4 | $\beta, \alpha, \phi$    | 1227               | 1284               | 1252               | 0,19 | 1,34 |
| q               | 2973*              | 3109               | 2963               | 28,8 | 61,6 | $\alpha, \beta, \phi$    | 1175               | 1179               | 1152               | 0,17 | 2,61 |
| q', q           | 2969*              | 3102               | 2961               | 23,8 | 55,2 | $\beta, \alpha$          | 1115               | 1140               | 1119               | 0,99 | 1,12 |
| q, q'           | 2930*              | 3093               | 2949               | 36,9 | 57,7 | $Q', Q, \alpha$          | 1070               | 1111               | 1084               | 2,49 | 6,86 |
| q               | 2930               | 3062               | 2918               | 8,67 | 78,8 | $Q', Q$                  | –                  | 1027               | 1001               | 0,25 | 0,74 |
| q               | 2890*              | 3039               | 2954               | 26,0 | 150  | $Q', Q, \alpha$          | –                  | 1021               | 1004               | 4,98 | 3,81 |
| q'              | 2890*              | 3030               | 2955               | 32,3 | 42,8 | $\alpha, \beta, \phi$    | –                  | 980                | 966                | 4,84 | 0,20 |
| q, q'           | 2875*              | 3027               | 2951               | 9,10 | 119  | $Q, Q'', \alpha$         | 862                | 893                | 879                | 0,42 | 4,52 |
| q''             | 2860               | 3017               | 2882               | 2,34 | 139  | $\beta, \alpha$          | 778                | 820                | 812                | 2,11 | 3,09 |
| $Q_{\text{CN}}$ | 2237               | 2348               | 2318               | 8,30 | 68,7 | $Q'', \beta$             | –                  | 745                | 736                | 0,35 | 4,89 |
| $\alpha$        | 1487*              | 1509               | 1471               | 6,87 | 2,91 | $\theta, \rho, \gamma''$ | –                  | 588                | 583                | 0,22 | 1,21 |
| $\alpha$        | 1468*              | 1505               | 1462               | 8,44 | 6,53 | $\rho, \theta, \gamma''$ | 532                | 552                | 543                | 1,08 | 3,02 |
| $\alpha$        | 1468*              | 1502               | 1461               | 5,48 | 13,2 | $\gamma$                 | 430                | 408                | 408                | 0,45 | 2,33 |
| $\alpha, \beta$ | 1447               | 1498               | 1461               | 7,08 | 16,7 | $\theta, \rho$           |                    | 281                | 277                | 1,24 | 1,44 |
| $\alpha$        | 1460*              | 1488               | 1450               | 1,80 | 4,66 | $\gamma, \gamma''$       | 259                | 266                | 271                | 0,85 | 0,54 |
| $\alpha$        | 1390*              | 1422               | 1390               | 6,18 | 0,60 |                          | 223*               | 226                | 214                | 0,14 | 0,08 |
| $\alpha$        | 1360               | 1416               | 1387               | 1,85 | 1,58 | $xx, \gamma''$           |                    | 217                | 199                | 1,52 | 1,31 |
| $\beta$         | 1335*              | 1370               | 1338               | 3,50 | 0,73 | $xx, \gamma''$           | 127                | 163                | 170                | 3,60 | 1,98 |
| $\beta, \phi$   | 1310               | 1367               | 1332               | 2,00 | 8,18 | $xx$                     |                    | 102                | 109                | 1,45 | 0,67 |
| $\phi, \beta$   | 1247               | 1310               | 1285               | 0,05 | 8,53 |                          |                    |                    |                    |      |      |

Отметим, что качественная оценка смещения колебательных полос фундаментальных колебаний может быть осуществлена как применением процедуры масштабирования, так и использованием методов спектроскопической массы. При отсутствии ангармонических резонансов получаемые на этом пути расчетные данные хорошо согласуются с результатами использования адиабатической теории возмущения второго порядка для описания ангармонизма колебаний [2]:

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

где  $\chi_{sr}$  – ангармонические постоянные, являющиеся функциями параметров адиабатического потенциала,  $\nu_s$  – частоты фундаментальных колебаний,  $n_s$  – колебательные квантовые числа.

---

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

---

Соотношение (1) позволяет оценить обертоновые состояния свободной молекулы. Интерпретация фундаментальных колебаний модельной молекулы ПАН\_1, представленная в таблице 1, позволят сделать вывод о характеристичности колебаний метильной группы ( $q$ ,  $\alpha$  – обозначают, соответственно, валентные и деформационные колебания фрагмента  $\text{CH}_3$ ), характеристичности колебаний фрагмента  $\text{CH}_2$  ( $q'$ ,  $\beta$ ), валентных и деформационных колебаний связей  $\text{CH}$  ( $q''$ ,  $\phi$ ), валентных колебаний связи  $\text{CN}$ . При этом расчетные значения частот указанных фундаментальных колебаний хорошо согласуются как с экспериментальными данными для указанных фрагментов (в таблице 1 помечено \*), так и с отнесением, предложенным для этих молекулярных фрагментов в работе [1]. Поэтому при рассмотрении последующих молекулярных моделей, связанных с наращением звеньев в полимерной цепи, указанные колебания не рассматриваются, так же как крутильные колебания метильных групп ( $\chi_m$ ).

В дальнейшем интерес будет представлять характер поведения полос, интерпретированных как валентные колебания связей  $\text{CC}$ :  $\text{C}_1\text{C}_2$  ( $Q$ ),  $\text{C}_1\text{C}_4$  ( $Q'$ ),  $\text{C}_1\text{C}_6$  ( $Q''$ ), деформационные колебания валентных углов углеродного остова ( $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $\gamma''$ ), деформационные колебания валентных углов нитрильного фрагмента  $\text{CCN}$  ( $\theta$ ,  $\rho$ ). Все эти колебания лежат в диапазоне ниже  $1100\text{ см}^{-1}$ , имеют слабую интенсивность в спектрах ИК и КР. Влияние ангармонического смещения фундаментальных полос можно оценить процедурой масштабирования.

Добавление второго звена приводит к модельной молекуле ПАН\_2 (рис. 1б). Как указано выше, здесь имеют место две конформационные модели, определяемые относительным положением фрагментов  $\text{N}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_{12}$  и  $\text{N}_{11}\text{C}_7\text{C}_3\text{H}_{13}$ . Первая конформационная модель имеет плоскость симметрии ( $C_s$ ), вторая – ось симметрии второго порядка ( $C_2$ ).

Оптимизация геометрии дает следующие результаты. Отличие соответствующих длин валентных связей ПАН\_1 и ПАН\_2 не превосходит  $0,002\text{ \AA}$ , тетраэдрических валентных углов –  $0,8^\circ$ . Такого же порядка отличие для соответствующих геометрических параметров конформационных моделей ПАН\_2. Наибольшее различие  $\sim 1,7^\circ$  имеет место для угла  $A(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$  конформеров. Сравним расстояния между атомами фрагментов  $\text{N}_{10}\text{C}_6\text{C}_1\text{H}_{12}$  и  $\text{N}_{11}\text{C}_7\text{C}_3\text{H}_{13}$  конформеров. Для конформера симметрии  $C_s$  оптимизация дает следующие значения:  $R(\text{N}_{10}, \text{N}_{11}) = 3,75\text{ \AA}$ ,  $R(\text{H}_{12}, \text{H}_{13}) = 2,44\text{ \AA}$ ,  $R(\text{N}_{10}, \text{H}_{13}) = 4,35\text{ \AA}$ . Для конформера симметрии  $C_2$  соответствующие расстояния  $5,20\text{ \AA}$ ,  $3,07\text{ \AA}$ ,  $3,10\text{ \AA}$ . Как это сказывается на значениях частот фундаментальных колебаний, показано в таблице 2.

Имеет место расхождение частот  $\sim 50\text{ см}^{-1}$  для валентных колебаний углеродного скелета  $\text{C}_1\text{C}_2(Q)$  и деформационного угла  $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$  ( $\gamma$ ). Для остальных колебаний в рассматриваемом диапазоне имеющиеся различия в параметрах полос не могут служить основанием для идентификации конформеров.

Следует отметить, что интерпретация полос фрагмента  $\text{NCC}$  в ПАН\_1 и ПАН\_2 дает основание говорить об их характеристичности по частоте при наращивании звеньев полимерной цепи.

Оптимизация геометрии модельной молекулы ПАН\_3 (рис. 1в) осуществлена для двух конформаций, связанных с взаимным расположением фрагментов  $\text{NCC}$ . Первая конформация соответствует простой трансляции указанного фрагмента вдоль трехзвеневой цепи, вторая – перестановка центрального фрагмента  $\text{N}_{10}\text{C}_6\text{C}_1$  и примыкающей связи  $\text{C}_1\text{H}_{12}$ . Иными словами, два соседних звена образуют конформационную модель ПАН\_2. Обе модели принадлежат группе симметрии  $C_s$ .

Таблица 2

**Интерпретация фундаментальных колебаний модельной молекулы ПАН\_2**

| Форма                             | $\nu_{\text{экс}}$ | $\nu_{\text{гар}}$ | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК  | КР  | Форма                          | $\nu_{\text{гар}}$ | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК  | КР  |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|-----|--------------------------------|--------------------|--------------------|-----|-----|
| Модель 1                          |                    |                    |                    |     |     | Модель 2                       |                    |                    |     |     |
| Q'                                | 1044               | 1082               | 1052               | 1,1 | 2,1 | Q', $\alpha$                   | 1051               | 1022               | 1,4 | 6,4 |
| Q', $\alpha$                      |                    | 1047               | 1018               | 1,2 | 4,9 | Q', $\alpha$                   | 1017               | 989                | 0,1 | 1,1 |
| Q, $\alpha$                       |                    | 1027               | 999                | 0,1 | 4,8 | Q, $\alpha$                    | 968                | 942                | 2,2 | 0,7 |
| $\alpha$ ,Q                       |                    | 934                | 909                | 0,1 | 1,4 | Q, Q''                         | 911                | 887                | 2,3 | 1,2 |
| Q''                               | 778                | 811                | 790                | 0,2 | 0,1 | Q''                            | 792                | 772                | 0,8 | 7,0 |
| Q''                               |                    | 772                | 753                | 0,6 | 4,7 | Q''                            | 774                | 755                | 0,1 | 1,4 |
| $\theta$ , $\gamma''$ , $\gamma'$ |                    | 601                | 587                | 0,2 | 5,7 | $\theta$ , $\rho$ , $\gamma''$ | 614                | 599                | 0,2 | 3,8 |
| $\rho$ , $\gamma''$ , $\gamma'$   |                    | 578                | 564                | 0,3 | 0,4 | $\theta$ , $\rho$ , $\gamma''$ | 580                | 566                | 0,4 | 0,5 |
| $\theta$ , $\gamma''$             |                    | 567                | 553                | 0,1 | 0,5 | $\theta$ , $\rho$ , $\gamma''$ | 569                | 555                | 1,7 | 0,1 |
| $\rho$ , $\gamma''$               | 532                | 541                | 529                | 1,5 | 4,1 | $\theta$ , $\rho$ , $\gamma''$ | 543                | 530                | 0,3 | 5,2 |
| $\gamma$ , $\gamma'$              |                    | 364                | 356                | 0,7 | 1,9 | $\gamma$                       | 369                | 361                | 0,1 | 4,7 |
| $\gamma'$                         |                    | 353                | 345                | 0,2 | 0,1 | $\gamma'$                      | 356                | 349                | 1,0 | 0,1 |
| xx, $\rho$ , $\gamma''$           |                    | 277                | 271                | 1,7 | 2,3 | $\gamma''$ , $\rho$ ,xx        | 272                | 266                | 0,2 | 0,9 |
| xx, $\rho$ , $\gamma''$           | 259                | 266                | 261                | 0,1 | 0,2 | $\gamma''$ , $\rho$ ,xx        | 263                | 257                | 3,2 | 2,3 |
| xx, $\rho$ , $\gamma''$           |                    | 231                | 226                | 2,2 | 1,8 | xx, $\gamma'$                  | 220                | 215                | 2,0 | 1,5 |
| xx, $\gamma''$                    |                    | 219                | 214                | 0,2 | 0,3 | xx                             | 214                | 210                | 0,2 | 0,3 |
| $\gamma''$                        |                    | 210                | 205                | 0,3 | 1,3 | xx, $\gamma_0$                 | 206                | 202                | 0,1 | 1,4 |
| $\gamma$                          |                    | 155                | 152                | 0,9 | 0,2 | xx, $\gamma''$                 | 202                | 198                | 6,4 | 1,0 |
| $\gamma''$                        | 127                | 153                | 150                | 12  | 5,1 | $\gamma$ , $\gamma''$          | 109                | 107                | 0,2 | 2,1 |

Отличие в значениях соответствующих геометрических параметров для валентных связей и валентных углов модельных молекул ПАН\_2 и ПАН\_3 находятся в границах, указанных выше при сравнении ПАН\_1 и ПАН\_2. Расстояния между атомами соседних фрагментов NCCN для первого конформера таковы:  $R_{\text{NN}} = 3,76 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{HH}} = 2,46 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{NH}} = 3,87 \text{ \AA}$ . Для второго конформера, соответственно,  $5,19 \text{ \AA}$ ,  $3,04 \text{ \AA}$ ,  $3,09 \text{ \AA}$ . Таким образом, добавление звена приводит к увеличению  $R_{\text{NH}}$  для первой конформационной модели ПАН\_3. Сопоставление расчетных значений фундаментальных частот колебаний для рассмотренных двух конформеров модельной молекулы ПАН\_3 проведено в таблице 3. Различие, по которому можно идентифицировать конформеры определяется диапазоном ниже  $200 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что численные методы реализованные в программном пакете Gaussian [6] в данном спектральном интервале не обладают достаточной степенью надежности.

Сравнение модельных расчетов, представленных в таблицах 2 и 3, подтверждает предположение о характеристичности колебаний фрагмента NCC ( $Q''$ ,  $\theta$ ,  $\rho$ ) частоте. По формам колебаний такой вывод не очевиден ввиду их делокализации. Особенно это касается деформационных колебаний фрагмента NCC. С увеличением числа звеньев модельной полимерной цепи нижняя граница деформационных колебаний валентных углов углеродного остова опустилась ниже  $100 \text{ см}^{-1}$ . Для выяснения дальнейшей тенденции в поведении указанных колебаний были осуществлены модельные расчеты ПАН\_4 и ПАН\_5. Как и в предыдущих модельных расчетах, рассматривались две конформационные модели. Одна соответствует трансляции звеньев (симметрия модельной молекулы  $C_s$ ), для другой имеет место чередование пространственной ориентации фрагмента NCCN (для четного числа звеньев симметрия  $C_2$ ). Оптимизированные значения длин валентных связей для ПАН\_4 и ПАН\_5 с точностью до третьего знака мантиссы совпадают с соответствующими значениями для предыдущих молекулярных моделей, отклонения от углов тетраэдрических значений не превышает  $3,5^\circ$

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

за исключением углов ССС углеродного остова ( $\gamma$ ), соседних с фрагментом  $\text{CH}_2$ , лежащих в интервале  $114,8\text{--}115,7^\circ$ . При этом наблюдается тенденция уменьшения значения с увеличением числа звеньев в цепи полимера  $116,6^\circ$ ,  $116,0^\circ$ ,  $115,7^\circ$ ,  $114,8^\circ$ . Такие изменения не влияют на положение полос в колебательных спектрах.

Таблица 3

Интерпретация фундаментальных колебаний модельной молекулы ПАН 3

| Форма                        | $\nu_{\text{экс}}$ | $\nu_{\text{гар}}$ | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК  | КР  | Форма                    | $\nu_{\text{гар}}$ | $\nu_{\text{анг}}$ | ИК  | КР  |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|-----|--------------------------|--------------------|--------------------|-----|-----|
| Модель 1                     |                    |                    |                    |     |     | Модель 2                 |                    |                    |     |     |
| $\alpha, \beta, Q$           | 1044               | 1118               | 1086               | 2,2 | 4,4 | $Q, Q', Q''$             | 1104               | 1073               | 3,3 | 2,3 |
| $\beta, Q, \alpha$           |                    | 1083               | 1053               | 0,2 | 2,9 | $\alpha, Q', \phi$       | 1103               | 1072               | 0,1 | 0,1 |
| $Q', Q$                      |                    | 1066               | 1036               | 1,6 | 4,3 | $Q, Q', \phi$            | 1069               | 1040               | 1,1 | 16  |
| $Q$                          |                    | 1042               | 1014               | 0,1 | 9   | $Q, Q', Q''$             | 1027               | 999                | 0,1 | 0,2 |
| $Q, Q'$                      |                    | 1033               | 1005               | 0,1 | 1,8 | $Q, Q', Q''$             | 1021               | 994                | 1,0 | 0,2 |
| $\alpha, Q$                  | 862                | 997                | 970                | 0,3 | 3,3 | $\alpha, Q, \gamma$      | 976                | 950                | 0,1 | 0,7 |
| $\alpha, Q, Q''$             |                    | 939                | 914                | 0,6 | 11  | $\alpha, Q, \beta$       | 952                | 927                | 0,6 | 9,7 |
| $\alpha, Q,$                 |                    | 928                | 904                | 1,4 | 0,2 | $\alpha, Q, Q''$         | 932                | 908                | 0,2 | 1,9 |
| $Q', \beta$                  |                    | 901                | 878                | 0,5 | 1,4 | $\beta, Q'$              | 890                | 866                | 2,8 | 0,5 |
| $Q''$                        |                    | 832                | 810                | 0,1 | 3,3 | $Q''$                    | 813                | 793                | 1,1 | 9,4 |
| $Q''$                        | 778                | 785                | 766                | 0,1 | 0,2 | $Q'', \alpha, \gamma$    | 777                | 757                | 0,2 | 2,3 |
| $Q''$                        |                    | 778                | 758                | 0,6 | 4,9 | $Q''$                    | 769                | 749                | 0,1 | 0,1 |
| $\rho, \gamma', \gamma''$    |                    | 621                | 606                | 1,1 | 0,2 | $\theta, \gamma''$       | 646                | 631                | 0,4 | 0,4 |
| $\rho, \gamma''$             |                    | 595                | 581                | 0,1 | 4,5 | $\rho, \gamma''$         | 598                | 584                | 0,3 | 3,4 |
| $\rho, \theta, \gamma''$     |                    | 570                | 556                | 0,4 | 3,7 | $\theta, \gamma''$       | 577                | 563                | 2,4 | 0,6 |
| $\rho, \theta, \gamma''$     | 532                | 564                | 551                | 0,3 | 0,6 | $\theta, \gamma''$       | 575                | 562                | 0,5 | 0,8 |
| $\rho, \gamma''$             |                    | 545                | 532                | 0,2 | 0,9 | $\rho$                   | 552                | 539                | 0,1 | 0,1 |
| $\rho, \gamma''$             |                    | 536                | 524                | 1,7 | 4,3 | $\rho, \gamma'$          | 543                | 530                | 0,4 | 6,3 |
| $\rho, \theta, \gamma$       |                    | 406                | 397                | 0,2 | 0,4 | $\theta, \gamma$         | 420                | 410                | 0,3 | 3,8 |
| $\gamma', \gamma$            |                    | 355                | 347                | 0,2 | 0,2 | $\gamma', \gamma\phi$    | 362                | 354                | 1,2 | 0,1 |
| $\gamma', \gamma$            | 259                | 294                | 288                | 1,4 | 2,2 | $\rho, \gamma'$          | 292                | 286                | 0,5 | 3,1 |
| $\gamma', \gamma, \text{xx}$ |                    | 290                | 284                | 0,1 | 0,2 | $\gamma\phi, \gamma'$    | 270                | 265                | 0,1 | 0,1 |
| $\theta, \gamma''$           |                    | 276                | 270                | 2,7 | 2,7 | $\theta, \gamma'$        | 269                | 263                | 1,5 | 1,8 |
| $\rho, \gamma'$              |                    | 250                | 245                | 0,2 | 0,1 | $\rho, \gamma\phi$       | 258                | 253                | 0,8 | 1,6 |
| $\rho, \gamma''$             |                    | 245                | 240                | 2,9 | 2,7 | $\theta, \rho, \gamma''$ | 253                | 248                | 3,6 | 2,9 |
| $\text{xx}, \gamma''$        | 127                | 224                | 220                | 0,1 | 0,2 | $\text{xx}$              | 220                | 216                | 2,9 | 2,2 |
| $\text{xx}, \gamma''$        |                    | 223                | 218                | 1,3 | 1,1 | $\text{xx}$              | 219                | 215                | 0,1 | 0,2 |
| $\rho, \gamma''$             |                    | 185                | 181                | 3,9 | 1,3 | $\theta, \gamma''$       | 209                | 205                | 6,5 | 1,2 |
| $\gamma'', \theta$           |                    | 152                | 149                | 0,2 | 2,5 | $\gamma''$               | 174                | 170                | 0,6 | 0,7 |
| $\theta, \gamma'$            |                    | 134                | 131                | 16  | 4,6 | $\theta, \gamma''$       | 108                | 106                | 0,1 | 3,1 |
| $\gamma, \gamma'$            | 86                 | 96                 | 94                 | 1,4 | 0,1 | $\gamma, \gamma'$        | 95                 | 93                 | 20  | 2,3 |

Сравним, как это сделано выше, расстояния между атомами азота и водорода двух соседних фрагментов  $\text{NCCN}$ . Для ПАН 4, модель 1:  $R_{\text{NN}} = 3,78 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{HH}} = 2,51 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{NH}} = 3,62 \text{ \AA}$  и  $R_{\text{NN}} = 3,68 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{HH}} = 2,42 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{NH}} = 4,31 \text{ \AA}$ . Для второй конформационной модели  $R_{\text{NN}} = 5,22 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{HH}} = 3,08 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{NH}} = 3,09 \text{ \AA}$  и  $R_{\text{NN}} = 5,15 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{HH}} = 3,15 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{NH}} = 3,14 \text{ \AA}$ . Для ПАН 5, модель 2:  $R_{\text{NN}} = 5,20 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{HH}} = 3,09 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{NH}} = 3,09 \text{ \AA}$  и  $R_{\text{NN}} = 5,18 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{HH}} = 3,13 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{NH}} = 3,12 \text{ \AA}$ . Первый набор относится к концевым звеньям модельной молекулы, второй к внутренним звеньям цепи.

Добавление звеньев цепи полимера не меняет общей картины расположения интерпретированных полос. Валентные колебания связей СС углеродного остова проявляются в частотных диапазонах  $990\text{--}1090\text{ см}^{-1}$  ( $Q$ ,  $Q'$ ),  $750\text{--}820\text{ см}^{-1}$  ( $Q''$ ), деформационные колебания этого остова лежат ниже  $410\text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания фрагмента NCC попадают в частотный интервал  $520\text{--}610\text{ см}^{-1}$ . В интервале от 100 до  $300\text{ см}^{-1}$  имеет место делокализация деформационных колебаний ( $\gamma'$ ,  $\gamma''$ ,  $\theta$ ,  $\rho$ ). В диапазон ниже  $100\text{ см}^{-1}$  попадает деформационное колебание углеродного остова ( $\gamma$ ) и крутильные колебания фрагментов относительно связей СС этого остова. Идентификация конформационных моделей затруднена из-за близкого расположения и низкой интенсивности колебательных полос в низкочастотной части спектра.

1. Метод функционала плотности DFT/B3LYP позволяет построить структурно-динамическую модель полиакрилонитрила, оценить геометрическую структуру и конформационные свойства исследуемого полимера, параметры адиабатического потенциала. Выбор базиса расчета принципиального значения не имеет. Однако более предпочтителен базис 6-311 G(d,p). Влиянием поляризационных и диффузионных эффектов атомных орбиталей можно пренебречь.

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. Для выяснения закономерностей в поведении колебательных полос низкочастотной области спектра и их интерпретации при наращивании звеньев полимерной цепи следует учитывать кинематическое и силовое взаимодействие не менее двух соседних звеньев.

4. Идентификация различных конформационных моделей для конечного числа звеньев затруднена ввиду делокализации колебаний в низкочастотной части спектра и низкой интенсивности колебательных полос.

5. Имеет место существенное различие в расстояниях между атомами молекулярных фрагментов NCCN двух соседних звеньев для различных конформаций этих фрагментов, что должно сказаться на межмолекулярном взаимодействии звеньев полимера с окислами металлов. Такие модельные расчеты нами осуществляются.

#### **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. *Пулин, В. Ф.* Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 548 с.
3. *Mathieu, D.* Dependence of the vibrational frequencies and intensities on the configuration of polyacrylonitrile an ab initio study / D. Mathieu [et al.] // Journal Chemical Physics. – 1993. – Vol. 171 (1). – P. 133–143.
4. *Mathieu, D.* Insight into polyacrylonitrile molecular structure from calculated vibrational frequencies and infrared intensities / D. Mathieu [et al.] // Chemical Physics. – 1994. – Vol. 188 (2). – P. 183–195.
5. *Zhaoxiang, W.* The vibrational spectroscopic study of polyacrylonitrile-based electrolyte / W. Zhaoxiang [et al.] // Spectrochimica Acta. – 1996. – Vol. 52A, № 6. – P. 691–703.
6. *Gaussian 03.* Revision B.03 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.