

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ ОЛЕФИНОВОГО РЯДА

И. Ц. Ляст, К. С. Минскер

Многие физико-химические и химические свойства молекул, в том числе и полимерных, в конечном итоге определяются электронной структурой валентной оболочки. В случае полимерных цепочек с сопряженными связями расчет электронной структуры сравнительно легко осуществляется в рамках полуэмпирических методик [1]. Полуэмпирический подход обладает, однако, рядом недостатков, которые становятся особенно существенными при его распространении на молекулы насыщенных соединений. Другой возможный путь расчета молекул — привлечение прямых (неэмпирических) методов.

Неэмпирические расчеты связаны, как известно, с весьма громоздкими вычислениями, объем которых обычно быстро растет с ростом числа атомов в молекуле. Эту трудность удается избежать в методах, основывающихся на использовании локализованных орбиталей.

В данной работе расчет осуществлен с применением локализованных двухэлектронных орбиталей (геминалей), описывающих отдельные валентные связи [2—4]. Методика самосогласованного расчета геминалей, применимая к большим молекулам, изложена в работах [5, 6]. Каждая геминаль согласно методике строится как билинейная комбинация двух орбиталей φ_1^l и φ_2^l , образующих данную l -ю связь

$$\begin{aligned} \varphi_l(12) = A_{11}[\varphi_1^l(1)\varphi_1^l(2) + A_{12}[\varphi_1^l(1)\varphi_2^l(2) + \varphi_2^l(1)\varphi_1^l(2)] + \\ + A_{22}\varphi_2^l(1)\varphi_2^l(2)], \end{aligned} \quad (1)$$

где A_{11}^l и A_{22}^l — амплитуды вероятности ионных состояний, A_{12}^l — амплитуда вероятности ковалентного состояния. В случае связи C—H φ_1 — $(1s)_n$ -орбиталь водорода, а φ_2 — гибридная $(sp^3)_c$ -орбиталь углерода, ортогонализованная к $(1s)_c$ -орбитали

$$\varphi_1 = (sp^3)_c = -0,1130(1s)_c + 0,5126(2s)_c + 0,8660(2p_c)_c \quad (2)$$

Все атомные орбитали составлены из гауссовых функций, аппроксирующих обычные слэйттеровские орбитали [7]. Для экспоненциальных множителей слэйттеровских орбиталей выбраны следующие значения: $(1s)_c$ — 5,7; $(2s)_c$ и $(2p)_c$ — 1,625; $(1s)_n$ — 1,15. Последнее значение выбрано в соответствии с результатами работы [8], остальные значения соответствуют правилам Слэйтера.

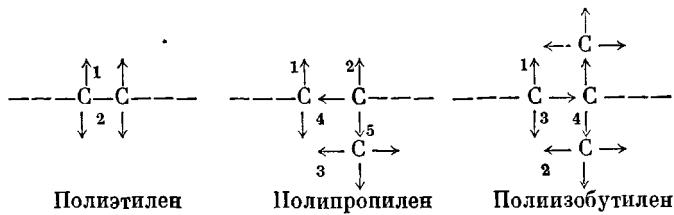
Энергия каждой геминали E_l зависит как от собственных коэффициентов A^l , так и от коэффициентов A^m остальных геминалей, взаимодействия с которыми необходимо учесть. Оптимальные коэффициенты A^l находятся обычной вариационной процедурой, сводящейся к минимизации энергии E_l по коэффициентам A_{11}^l , A_{12}^l , A_{22}^l . Коэффициенты A^m , характеризующие другие геминали, берутся при этом из результатов предыдущей итерации. Для полного самосогласования обычно достаточно четырех — шести итераций.

В расчете последовательно учтены все взаимодействия, существенно влияющие на строение валентных связей. Для соседних связей определяются точно кулоновские взаимодействия, а обменные — с точностью до членов второго порядка относительно параметра обменности η [5]. Поскольку двухэлектронные орбитали (1), относящиеся к соседним связям, характеризуются слабо выраженной неортогональностью, то членами высшего порядка малости в разложении по параметру η можно пренебречь [9]. Расчет кулоновских и обменных взаимодействий между соседними связями осуществляется программой самосогласованно. Кулоновские взаимодействия между несоседними связями учитываются без самосогла-

сования, путем введения некоторых поправок в исходные данные. Оценки показали, что при этом можно не делать различий между действием несоседних C—H- и C—C-связей. Так, например, в пропане на связь C—H метильной группы поле, действующее со стороны внутренней C—H-связи, примерно равно суммарному полю, действующему со стороны несоседней C—C-связи и находящейся на ее конце метильной группы. Учет обменных взаимодействий между ближайшими несоседними связями осуществлен оценочно.

Ранее был осуществлен расчет ряда молекул парафиновых углеводородов [10]. Однако в этом расчете некоторые молекулярные интегралы считались приближенно, что привело к низкой точности результатов. В данной работе, благодаря последовательному использованию гауссовых функций все интегралы вычислены с достаточным высокой точностью.

В качестве объектов расчета выбраны три простых полимера олефинового ряда: полиэтилен, полипропилен и полизобутилен. Расположение и порядковые номера связей в этих полимерах показаны на схеме. Стрелки указывают условные направления валентных связей, причем орбитали, относящейся к атому в основании стрелки, приписывается индекс 1, а орбитали, относящейся к атому на конце стрелки, индекс 2.



Результаты расчета сведены в таблице. В связях C—H стрелки направлены от атома C к атому H, ρ_1 и ρ_2 означают соответственно заселенности гибридных орбиталей углерода и водорода. В связях C—C направления стрелок выбраны произвольно. Дипольный момент валентной связи p считается положительным, если электроны смешены по направлению стрелки.

Влияние окружения на строение связи сводится, как это видно из таблицы, к изменению вклада ионных состояний (A_{11} и A_{22}). Вклад ковалентного состояния (A_{12}) во всех однотипных связях практически одинаков. В целом связь C—C оказалась более ковалентной, чем связь C—H.

Результаты расчета

Параметры	Полиэтилен		Полипропилен						Полизобутилен			
	C—H	C—C	C—H	C—H	C—H	C—C	C—C	C—H	C—H	C—C	C—C	
	Порядковый номер связи											
	1	2	1	2	3	4	5	1	2	3	4	
A_{11}	0,247	0,153	0,253	0,259	0,244	0,158	0,165	0,255	0,245	0,142	0,174	
A_{12}	0,408	0,447	0,408	0,408	0,408	0,448	0,449	0,408	0,408	0,447	0,447	
A_{22}	0,116	0,153	0,110	0,103	0,120	0,148	0,139	0,108	0,120	0,165	0,133	
ρ_1	1,121	1	1,133	1,144	1,115	1,009	1,023	1,135	1,115	0,979	1,037	
ρ_2	0,879	1	0,867	0,856	0,886	0,991	0,977	0,865	0,885	1,021	0,963	
p	1,907	0	1,890	1,833	1,929	-0,032	-0,081	1,861	1,927	0,072	-0,127	

П р и м е ч а н и е. A_{11} , A_{12} , A_{22} — нормированные коэффициенты геминали (1).

Связь С—Н имеет большой дипольный момент, обусловленный в основном дипольным моментом гибридной (sp^3)_c-орбитали атома углерода [11—13]. Большое значение дипольного момента ни в коей мере не свидетельствует о сильно выраженной полярности, поскольку полярность связи определяется разностью заселеностей атомных орбиталей ($\rho_1 - \rho_2$). Согласно полученным результатам ρ_1 и ρ_2 мало отличаются друг от друга.

Дипольный момент связи С—Н при изменении окружения меняется в заметных пределах и имеет тенденцию к уменьшению с ростом числа соседних С—С-связей. Связи С—С обладают небольшими дипольными моментами, которые определяются в основном степенью несимметричности ближайшего окружения. Электроны в связи С—С смещаются в сторону атома С, к которому примыкает большее число связей С—С. Влияние дальнего окружения на связи С—Н и С—С проявляется менее четко.

Данные по дипольным моментам отдельных связей могут найти применение при теоретическом исследовании физических и физико-химических свойств полимеров.

Выводы

На примере трех олефиновых полимеров показано, что при замене связи С—Н на С—С электроны соседних связей испытывают смещение (в пределах 0,01—0,02 e) в сторону общего атома углерода. Вклад ковалентных состояний при этом не меняется.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
7 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Высокомолек. соед., 6, 1016, 1967.
2. В. А. Фок, Докл. АН СССР, 73, 735, 1950.
3. А. С. Higley, J. Lennard-Jones, J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A220, 446, 1953.
4. И. Ц. Ляст, Ж. структ. химии, 5, 92, 1964.
5. И. Ц. Ляст, Ж. структ. химии, 7, 80, 1966.
6. И. Ц. Ляст, Т. С. Ямпольская, Э. М. Жданова, Ж. структ. химии, 10, 757, 1969.
7. И. Ц. Ляст, В. Г. Кашицина, Ж. структ. химии, 10, 1133, 1969.
8. Р. М. Ritter, J. Chem. Phys., 7, 80, 1966.
9. И. Ц. Ляст, Р. Г. Нусратуллин, Сб. Теория электронных оболочек атомов и молекул, Вильнюс, 1971, стр. 208.
10. И. Ц. Ляст, Н. П. Понюайте, Ж. структ. химии, 12, 496, 1971.
11. D. Peters, J. Chem. Phys., 51, 1566, 1969.
12. A. G. Turner, A. F. Saturno, P. Hawk, D. G. Ragg, J. Chem. Phys., 40, 1919, 1964.
13. E. Gey, U. Havemann, L. Zülicke, Theor. chim. acta, 12, 313, 1968.

УДК 532.77:539.55:541.64

К ВОПРОСУ ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

B. П. Будтов

Обычно [1] концентрационную зависимость вязкости η растворов полимеров выражают в виде соотношения

$$\eta = Ac^\beta,$$

где A — коэффициент, не зависящий от концентрации c , а $\beta = d \lg \eta / d \lg c$.