

УДК 541.64:543.422.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2002 г. П. А. Бабин, А. В. Гаврилов, Л. А. Трофимова

Хабаровский государственный педагогический университет  
680000 Хабаровск, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.  
Принята в печать 03.07.2001 г.

С использованием метода двойного дифференцирования исследованы электронные спектры поглощения ПВС разных марок в диапазоне 205–350 нм. Показано, что спектры ПВС являются суперпозицией одних и тех же элементарных полос; определены положения и полуширина этих полос. Обнаружена корреляция между спектрами электронного поглощения и возбуждения люминесценции ПВС.

Композиции, состоящие из полимерной матрицы и неорганических добавок, являются перспективными системами для создания на их основе бессеребряных светочувствительных материалов. Одним из наиболее часто используемых в качестве матрицы полимеров является ПВС. Макромолекулы ПВС не содержат кратных связей, поэтому тонкие слои данного полимера практически прозрачны для оптического излучения широкого спектрального состава. Наблюдаемые в УФ-области малоинтенсивные полосы поглощения, образующие сложный слабо структурированный спектр, в работах [1–4] связывают прежде всего с электронными переходами в ацетатных и карбонильных группах, полиеновых участках разной длины. Исследование свойств фоточувствительных систем на основе ПВС показывает, что наличие в полимерной цепи указанных выше групп влияет на протекающие в них фотохимические процессы.

Структура спектров поглощения в УФ-области может быть выявлена путем изменения концентрации поглощающих центров того или иного вида. Для этого в работах [1–3] полимерные пленки подвергали различного рода физическим воздействиям, а в работе [4] изменяли условия синтеза ПВС. Однако по всей видимости, избирательность указанных методов невелика. Одни и те же полосы авторы указанных работ приписывают разным поглощающим центрам.

E-mail: master@khspu.ru (Гаврилов Андрей Владимирович).

Вместе с тем информацию о скрытой структуре электронных спектров поглощения можно получить путем их соответствующей математической обработки. Одним из таких методов является метод, основанный на двойном дифференцировании спектральных кривых. Двойное дифференцирование позволяет, с одной стороны, устраниить постоянный или слабо изменяющийся фон, а с другой, – уменьшить в несколько раз полуширину образующих спектр элементарных составляющих.

Цель настоящей работы – детальное изучение спектров электронного поглощения ПВС с использованием метода двойного дифференцирования.

Разрешающая способность указанного метода зависит от относительной интенсивности перекрывающихся полос. В связи с этим структура спектров поглощения более точно выявляется при обработке спектральных кривых, образованных одними и теми же полосами различной интенсивности. По нашему мнению, данному условию удовлетворяют электронные спектры поглощения ПВС разных марок.

Объектами исследования в настоящей работе служили пленки ПВС марок 24/11.4, 16/1, 11/2, 6.3/1.7 и K12E4148 фирмы “Gohsenol” (Япония), изготовленные из водных растворов. Спектры пропускания образцов измеряли на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне 205–350 нм с шагом 1.5 нм. Для уменьшения погрешности эксперимента сигнал регистрировали цифровым вольт-

метром Щ-1413, возможность подключения которого предусмотрена конструкцией спектрофотометра. Затем по известной формуле вычисляли оптическую плотность  $D$ .

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1. Для всех спектров поглощения характерно наличие максимумов вблизи 280 и 330 нм и слабо разрешенной полосы в области 220–230 нм.

Для вычисления второй производной экспериментальных спектров электронного поглощения использовали формулу, приведенную в работе [5]

$$f''(\lambda_i) = \frac{2y_{-2} - y_{-1} - 2y_0 - y_1 + 2y_2}{7h^2},$$

где  $y_i$  ( $i = -2, -1, 0, 1, 2$ ) – численные значения оптической плотности на  $i$ -й длине волны, а  $h$  – шаг измерения.

Дифференцирование экспериментальных данных является некорректной математической задачей, поэтому перед вычислением второй производной полученные спектральные кривые сглаживали с помощью нерекурсивного цифрового фильтра, предложенного в работе [6]

$$y_n = \sum_{k=-N_p}^{N_p} b_k x_{n-k}$$

Здесь  $y_n$  и  $x_n$  – соответственно сглаженные и исходные данные,  $2N_p$  – длина, а  $b_k$  – весовые коэффициенты фильтра, вычисляемые по формуле

$$b_k = b_{-k} = \frac{\sin(\beta k \pi)}{k \pi} \left\{ \frac{I_0[\eta \sqrt{1 - (k/N_p)^2}]}{I_0(\eta)} \right\},$$

$$k = 1, 2, \dots, N_p$$

( $I_0(x)$  – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка,  $\beta$  – частота среза фильтра,  $\eta$  – параметр, определяемый по амплитуде допустимых пульсаций в зонах пропускания и заграждения). Преимущества выбранного способа сглаживания достаточно подробно рассмотрены в работе [7]. Применив описанную методику [7] определения оптимальных параметров фильтра, частоту среза  $\beta$  выбрали равной 0.3, а ширину переходной зоны  $\delta = 0.14$ .

Полученные результаты приведены на рис. 2, из которого следует, что все исследованные спектры образованы одними и теми же полосами. Исходя из этого, можно сделать вывод об одинаковом наборе поглащающих центров в ПВС разных марок. Наблюдаемые различия кривых второй

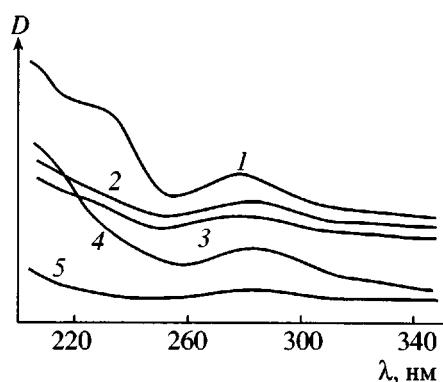


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ПВС марок 24/11.4 (1), 16/1 (2), 11/2 (3), 6.3/1.7 (4) и К12Е4148 (5). Для наглядности кривые смещены по оси ординат относительно друг друга на постоянную величину.

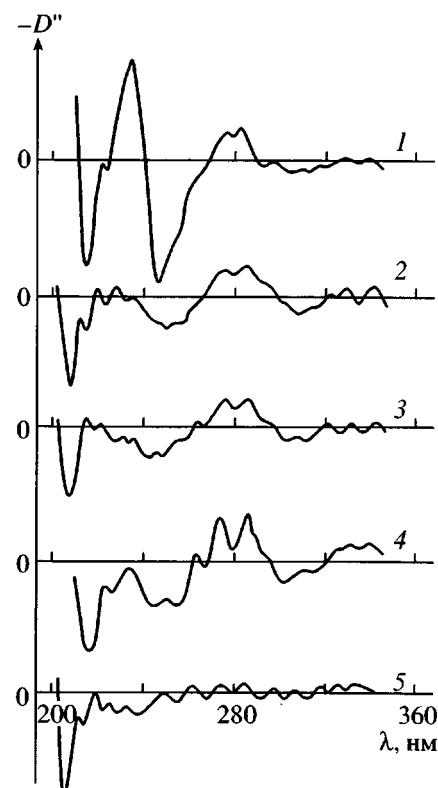


Рис. 2. Кривые вторых производных  $D''$  спектров поглощения ПВС марок 24/11.4 (1), 16/1 (2), 11/2 (3), 6.3/1.7 (4) и К12Е4148 (5).

производной обусловлены разными относительными концентрациями этих центров. Интересно отметить, что полосы с максимумами при 280 и 330 нм, на которые указывается в работах [2, 4], являются сложными и образованы суперпозицией нескольких элементарных полос.

**Спектральные характеристики выделенных полос поглощения**

Полоса	Положение максимума		Полуширина	
	$\nu_{\max}$ , $\text{см}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ , нм	$\Delta\nu_{1/2}$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\lambda_{1/2}$ , нм
1	49900	200	3800	15.3
2	47020	213	3350	15.2
3	45050	222	3400	16.8
4	42685	234	4000	22
5	38500	260	3750	25
6	36930	270	2120	15.5
7	36000	278	1630	12.6
8	35060	285	1620	13.2
9	33900	294	2390	21
10	32100	311	1880	18
11	30660	326	1830	19.5
12	29820	335	990	11
13	29060	344	1180	14

Для определения параметров выявленных полос (положения максимума, полуширины и пикивой интенсивности) экспериментальные кривые раскладывали на гауссовые составляющие.

Задача разделения спектрального контура на несколько элементарных симметричных полос, строго говоря, не однозначна. Одно и то же отклонение модельной кривой от экспериментальной может быть получено при разных наборах параметров элементарных составляющих. Для однозначного решения данной задачи помимо исходного рекомендуется [8] зарегистрировать еще один спектр, образованный теми же полосами, но с другими интенсивностями. Если при разложении этих контуров соответствующие элементарные составляющие отличаются лишь интенсивностями, то разложение можно считать истинным.

Учитывая сделанный ранее вывод об одинаковой природе поглощающих центров в ПВС исследованных марок, совместная обработка их спектров позволяет, на наш взгляд, получить однозначное решение поставленной задачи.

Приближенные значения параметров разложения находили с помощью метода Монте-Карло, предварительно определив из кривых второй

производной количество элементарных полос. По этим же кривым находили интервал для начального приближения положения их максимумов. Интервалы для начальных приближений полуширины и интенсивности элементарных составляющих выбирали по аналогии с работой [9] по результатам модельного эксперимента. Так, для полос гауссовой формы, определенных в шкале длины волн, исходные значения полуширин следует выбирать в интервале

$$[(\lambda_1 - \lambda_2)/0.55] > \Delta\lambda_{1/2} > \lambda_1 - \lambda_2,$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – положения максимумов перекрывающихся полос, а  $\Delta\lambda_{1/2}$  – их полуширина.

Границы области значений пиковых интенсивностей целесообразно задавать в пределах 0.3–0.7 от величины оптической плотности на длине волны, соответствующей максимуму данной полосы.

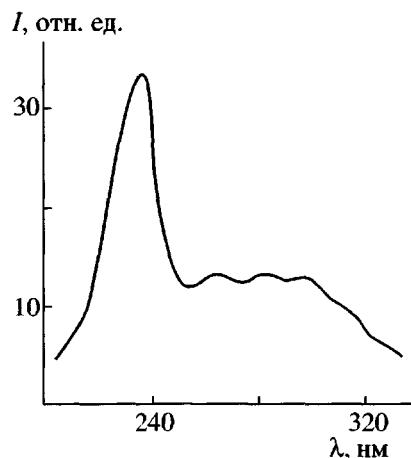
Применив результаты модельного эксперимента к спектрам электронного поглощения и пересчитав экспериментальные данные и полученные значения интервалов положений максимумов и полуширин полос на шкалу волновых чисел, проводили (с использованием указанного выше метода) итеративный подбор параметров разложения по наименьшей величине функционала  $\Phi$

$$\Phi = \sum [y_i - y'_i]^2$$

( $y_i$  и  $y'_i$  – рассчитанные и экспериментальные значения оптических плотностей соответственно). Затем полученные данные уточняли методом наискорейшего спуска.

Для контроля результатов разложения вторую производную модельной кривой сравнивали со второй производной экспериментального контура. Оптимальными считали такие значения параметров, использование которых давало наименьшее среднеквадратичное отклонение как модельной кривой от экспериментальной, так и наименьшее отклонение их вторых производных. Рассчитанные параметры элементарных полос для спектра поглощения ПВС одной марки в дальнейшем принимали за исходное приближение при обработке спектра ПВС другой марки и т.д., до наилучшего самосогласования.

Результаты расчетов приведены в таблице. Значение функционала  $\Phi$  для всех обработанных спектров не превышало 0.0025, что соответствует среднеквадратичному отклонению 0.0051. Несколько худшие результаты получали при сопоставлении вторых производных экспериментальной и модельной кривой, причем наибольшие отклонения на-



**Рис. 3.** Спектр возбуждения люминесценции с  $\lambda_{\max} = 353$  нм ПВС марки 11/2.

блюдались в коротковолновой области. По всей видимости, это связано с ограничением экспериментальных данных коротковолновой границей исследованного диапазона.

Данные математической обработки, как правило, требуют экспериментального подтверждения. Для этого использовали люминесцентный метод исследования. На рис. 3 приведен спектр возбуждения свечения с  $\lambda_{\max} = 353$  нм, полученный при температуре кипения жидкого азота. Видно, что в спектре возбуждения достаточно четко прослеживаются полосы с максимумами при 234 и 260 нм, отсутствующие в явном виде в спектре поглощения,

но выделяемые при помощи разложения на элементарные составляющие по описанной выше методике.

Таким образом, в результате проведенного исследования выявлена структура спектров электронного поглощения ПВС разных марок, обнаружена корреляция спектров электронного поглощения со спектрами возбуждения люминесценции, определены параметры элементарных составляющих спектра электронного поглощения ПВС.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Л.В., Платонова Н.В., Попов К.Р. // Журн. прикл. спектроскопии. 1967. Т. 7. № 1. С. 94.
2. Калонтаров Л.И., Марупов Р. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. № 2. С. 241.
3. Костенко М.И. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 1997.
4. Matsumoto M., Imai K., Kazura Y. // J. Polym. Sci. 1958. V. 28. № 117. P. 426.
5. Savitzky A., Golay M.J.E. // Analyt. Chem. 1964. V. 36. № 8. P. 1627.
6. Kaiser J.F., Reed W.A. // Rev. Sci. Instrum. 1977. V. 48. № 11. P. 1447.
7. Буслов Д.К., Мелещенко Л.А., Никоненко Н.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 6. С. 988.
8. Михайленко В.И., Михальчук В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 44. № 4. С. 653.
9. Бражник Л.Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. № 6. С. 1091.

## The Electronic Absorption Spectra of Poly(vinyl alcohol)

P. A. Babin, A. V. Gavrilov and L. A. Trofimova

Khabarovsk State Pedagogical University,  
ul. K. Markska 68, Khabarovsk, 680000 Russia

**Abstract**—Using the double differentiation procedure, the electronic absorption spectra of PVAL of different brands over the range 205–350 nm were studied. It was shown that the PVAL spectra represent superimposed identical elementary bands; the positions and half-widths of these bands were determined. Correlation was established between the electronic absorption and luminescence excitation spectra of PVAL.