

На правах рукописи



Кузнецов Сергей Михайлович

**Исследование деградации поливинилхлорида
методом спектроскопии комбинационного рассеяния света**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Федеральном исследовательском центре «Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук» (ИОФ РАН)

Научный руководитель: **Сагитова Елена Александровна**
кандидат физико-математических наук, старший научный
сотрудник Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Федерального исследовательского центра
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской
академии наук» (ИОФ РАН)

Официальные оппоненты: **Паращук Дмитрий Юрьевич**
доктор физико-математических наук, профессор Федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ)

Кудрявцева Анна Дмитриевна
кандидат физико-математических наук,
высококвалифицированный ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской
академии наук (ФИАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)

Защита состоится 26 сентября 2022 года в __: __
на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 при ИОФ РАН по адресу:
г. Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН <http://diss.gpi.ru>.

Автореферат разослан __ _____ 2022 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.063.02
кандидат физико-математических наук

Ушаков Александр Александрович

1. Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Поливинилхлорид (ПВХ) по объёму производства занимает третье место среди пластиков и находит применение почти во всех сферах жизни человека от упаковки товаров до применения в медицине и авиационной промышленности. ПВХ используется, например, при изготовлении изолирующих покрытий для электрических кабелей, полимерных матриц для оптических сенсоров [1–4].

Под воздействием повышенной температуры, химически агрессивных сред или ультрафиолетового (УФ) излучения в макромолекулах ПВХ возникают сопряжённые двойные связи $(-C=C-)_n$. Это приводит к образованию в полимерной цепи полиенов, которые даже при малом содержании способны сильно изменять механические, электрические, оптические и другие свойства ПВХ.

С одной стороны, целенаправленное изменение структуры ПВХ позволяет управлять его свойствами. С другой стороны, ПВХ обладает повышенной способностью к деструкции, а его использование в важных сферах жизни человека требует от материала наличия высокого качества и сохранения эксплуатационных свойств в течение длительного времени. На сегодняшний день один из наиболее распространённых методов практического определения степени деструкции ПВХ — это анализ изменения цвета материала, что является очень грубой оценкой изменения структуры и свойств этого полимера. Ввиду этого, актуальным является развитие более информативных и более точных методов исследования структуры, в том числе диагностики наличия и распределения по длинам полиенов в цепях ПВХ как на этапе производства изделий, так и в процессе эксплуатации.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является уникальным методом изучения полиенов в ПВХ. Длина полиена, выражаемая в количестве (n) сопряжённых $C=C$ связей, определяет энергии электронных переходов. Полиены, содержащие от 9 до 26 сопряжённых $C=C$ связей, поглощают электромагнитное излучение видимого диапазона, и их можно диагностировать по спектрам КР [5]. Если энергия квантов возбуждающего излучения будет соответствовать энергии электронных переходов для полиена конкретной длины, то для такого полиена будет происходить резонансное усиление интенсивности его полос КР.

При деградации в ПВХ образуются полиены различных длин. Ввиду этого, резонансное усиление полос КР полиенов в спектрах деградированного ПВХ наблюдается при любой длине волны возбуждающего излучения видимого диапазона. Благодаря этому становится возможным зарегистрировать присутствие полиенов в экстремально малых концентрациях

(до 0,0001 %), а в случае использования возбуждающего излучения с различными длинами волн – детектировать полиены различной длины.

Спектры КР ПВХ наиболее активно исследовались, в основном, в 70-х – 90-х годах прошлого века. В настоящее время, благодаря развитию компактных спектрометров, автоматизации измерений и разработке программных пакетов для моделирования и анализа спектров КР, спектроскопия КР приобретает всё большую популярность в прикладных задачах, в том числе в задачах экспресс-контроля структуры различных веществ. Вместе с тем, связь между структурой и спектрами КР деградированного ПВХ к настоящему моменту изучена недостаточно и существует необходимость дальнейшего развития КР-методов анализа структуры ПВХ. Применительно к теме данной диссертации следует отметить, что до сегодняшнего дня для деградированного ПВХ не проводились исследования зависимости частоты валентных колебаний С–С связей в полиенах от длины полиена. Также при оценке распределения полиенов по длинам необходимо брать в расчёт профили спектральных полос, относящихся к валентным колебаниям С–С и С=С связей. Однако в подавляющем числе опубликованных работ по исследованию деградированного ПВХ авторы ограничиваются анализом только положений максимумов этих полос. Кроме того, благодаря появлению компактных твердотельных Nd:YAG и полупроводниковых лазеров, сейчас всё более популярным становится использование для возбуждения спектров КР излучения с длиной волны 532,0 нм, в том числе и для использования в спектрометрах КР, предназначенных для экспресс-анализа. Однако исследования спектров КР деградированного ПВХ с использованием этой длины волны к настоящему моменту не проводились. Тем не менее, такое исследование необходимо, так как характеристики (частота, профиль, ширина, интенсивность) полос КР, относящихся к полиенам, сильно зависят от длины волны возбуждающего излучения.

Таким образом, актуальной является задача развития методов спектроскопии КР для установления структурных изменений в ПВХ, подвергнутом различным видам деструкции.

В связи с тем, что невозможно создать образцы деградированного ПВХ с заранее известным распределением полиенов по длинам, при анализе экспериментальных данных весьма полезным является проведение квантово-химических расчётов структурных характеристик и спектров КР молекул, содержащих в своей структуре углеводородные цепи. Точность рассчитываемых данных в первую очередь зависит от функционала плотности и базиса волновых функций, используемых при расчётах. С точки зрения данной диссертационной работы, привлечение данных о спектрах КР нормальных алканов (*n*-алканов, C_nH_{2n+2}) представляет значительный интерес, поскольку они являются хорошо

изученными соединениями, а их колебательные спектры могут быть использованы для подбора функционала плотности и базиса волновых функций.

Помимо этого, разветвлённые алканы 5-метилундекан ($C_{12}H_{26}$) и 7-метилпентадекан ($C_{16}H_{34}$) имеют большой потенциал практического использования, например, при производстве морозостойких машинных масел. В частности, изучение их структуры и спектров КР является актуальным для контроля качества масел, однако данные о спектрах КР этих новых соединений в настоящее время отсутствуют

Цели и задачи диссертационной работы

Целями данного диссертационного исследования являются установление связей между молекулярной структурой образцов деградированного ПВХ и алканов и их спектрами КР, а также количественный анализ структуры исследуемых веществ по их спектрам КР.

Для достижения целей работы были поставлены следующие задачи:

1. отнесение в спектрах КР алканов полос, соответствующих симметричным валентным колебаниям С–С связей, к колебаниям молекул в различных конформациях;
2. получение методом спектроскопии КР новой информации о структуре практически важных разветвлённых алканов: 5-метилундекана и 7-метилпентадекана;
3. исследование спектров КР деградированного ПВХ при возбуждении спектров излучением с длиной волны 532,0 нм, которая широко используется в современных спектрометрах КР;
4. проведение экспериментальных исследований профиля полосы, соответствующей валентным колебаниям С=С связей в деградированном ПВХ, и определение длин полиенов, колебания которых дают вклад в эту полосу при различных длинах волн возбуждающего излучения;
5. исследование влияния изомерного состава и структуры концевых групп полиенов на частоты валентных колебаний С–С и С=С связей.

Научная новизна работы

- Для деградированного ПВХ впервые предложена функциональная зависимость, позволяющая определить длину полиенов по положению максимума полосы КР, соответствующей валентным колебаниям С–С связей.
- Для деградированного ПВХ впервые проведено экспериментальное исследование профиля полосы КР, отвечающей валентным колебаниям С=С связей, и определены длины полиеновых последовательностей, колебания которых дают вклад в эту полосу, что расширило знания о распределении полиенов по длинам в деградированном ПВХ.

- Для разветвлённых алканов 5-метилундекана и 7-метилпентадекана зарегистрирован и впервые объяснён эффект расщепления полосы КР, соответствующей симметричным валентным колебаниям С–С связей. Анализ этого расщепления позволяет различать конформации молекул исследованных веществ по их спектрам КР и отличать эти вещества от их изомеров.

Практическая значимость работы

Полученные в работе результаты могут быть использованы для анализа конформационного и изомерного состава веществ, содержащих алкильные цепи, а также для установления распределения по длинам полиенов в материалах на основе ПВХ.

Результаты, полученные при исследовании спектров КР деградированного ПВХ, могут быть использованы для неразрушающего анализа качества и оценки степени деградации материалов на основе ПВХ, включая полимерные нанокомпозиты и полимер-полимерные смеси.

Данные, полученные для разветвлённых алканов 5-метилундекана и 7-метилпентадекана могут быть использованы для разработки новых методов производства морозостойких машинных масел.

Методы исследования

Основные результаты работы были получены с использованием двух взаимодополняющих подходов: экспериментального исследования методом спектроскопии КР и квантово-химического моделирования структуры и спектров КР молекул изучаемых соединений.

Экспериментальная часть работы включала изготовление образцов фото- и термодegradированного ПВХ, регистрацию спектров поглощения ПВХ, регистрацию спектров КР ПВХ, нормальных и разветвлённых алканов при различных длинах волн возбуждающего излучения (488,0 – 785,0 нм).

Квантово-химические расчёты, включающие оптимизацию геометрических параметров молекул (длин связей, валентных и торсионных углов) и расчёты спектров КР (частот, сечений рассеяния, деполаризационных отношений), были основаны на методе функционала плотности. Они проводились в некоммерческом программном пакете «Природа 6» с использованием оптимизированного функционала плотности Ли-Янга-Парра (OLYP) и расширенного базисного набора волновых функций гауссова типа 4Z [6,7]. Предварительно было выполнено исследование по подбору функционала плотности и базиса волновых функций. При подборе комбинации функционала и базиса были использованы 6 стандартных функционалов плотности (PBE, PBE0, mPBE, OLYP, BLYP,

V3LYP) [8–11] и 2 встроенных базисных набора функций гауссова типа (3Z и 4Z) [6,7].

Расчёты выполнялись для изолированных молекул.

Положения, выносимые на защиту

1. При возбуждении спектров комбинационного рассеяния деградированного поливинилхлорида излучением с длиной волны $\lambda_{\text{возб}}$ в полосу, отвечающую валентным колебаниям двойных углерод-углеродных связей, вносят вклад только колебания полиенов с количеством (n) сопряжённых двойных углерод-углеродных связей в диапазоне, соответствующем $\lambda_{\text{возб}}$. Для фото- и термодegradированных образцов поливинилхлорида, изученных в данной работе, при анализе профиля полосы, относящейся к валентным колебаниям двойных углерод-углеродных связей, были получены следующие оценки n для полиенов, колебания которых вносят вклад в эту полосу:

$$n = 11 - 18 (\lambda_{\text{возб}} = 488,0 \text{ нм}),$$

$$n = 13 - 20 (\lambda_{\text{возб}} = 514,5 \text{ нм}),$$

$$n = 15 - 25 (\lambda_{\text{возб}} = 532,0 \text{ нм}),$$

$$n = 24 (\lambda_{\text{возб}} = 647,1 \text{ нм}).$$

2. Частота валентных колебаний одинарных углерод-углеродных связей в полиеновых последовательностях определяется количеством сопряжённых двойных углерод-углеродных связей и положением *цис*-связи в полиеновых последовательностях. Наличие *цис*-связи в полиеновых последовательностях приводит к сдвигу полос, относящихся к валентным колебаниям одинарных углерод-углеродных связей, в высокочастотную область в спектрах комбинационного рассеяния относительно положения этих полос в случае *транс*-изомеров полиеновых последовательностей.
3. Частота валентных колебаний двойных углерод-углеродных связей в полиеновых последовательностях определяется количеством сопряжённых двойных углерод-углеродных связей. Для полиеновых последовательностей, содержащих 9 и более сопряжённых двойных углерод-углеродных связей, влиянием на частоту валентных колебаний двойных углерод-углеродных связей наличия в качестве концевых групп атактических последовательностей мономеров винилхлорида ($-\text{[}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_m\text{H}$), а также наличия *цис*-связи в полиеновых последовательностях можно пренебречь по сравнению с влиянием количества сопряжённых двойных углерод-углеродных связей. Таким образом, при расчётах спектров комбинационного рассеяния полиенов, образующихся в деградированном атактическом поливинилхлориде, можно ограничиться рассмотрением *транс*-изомеров полиенов.

4. При комнатной температуре в жидких разветвлённых алканах 5-метилундекане и 7-метилпентадекане наиболее энергетически выгодными являются конформация молекул с полностью вытянутой цепью и две конформации, для которых характерно наличие в цепи молекулы двух участков разной длины в *транс*-конформации. Спектры комбинационного рассеяния молекул в двух последних конформациях идентичны и отличаются от спектра комбинационного рассеяния молекулы в вытянутой конформации наличием расщепления полосы, соответствующей валентным колебаниям одинарных углерод-углеродных связей.

Апробация результатов

Материалы, изложенные в диссертации, представлялись в 16 докладах на всероссийских и международных научных конференциях, из них 9 докладов были представлены лично автором диссертации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в базы цитирования Web of Science Core Collection и Scopus и имеющих высокий квартиль (Q1 — 3 работы, Q4 — 2 работы).

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ): проектом 19-02-00931 А и проектом 19-32-90209 Аспиранты.

Личный вклад автора

Все основные результаты диссертации были получены лично автором или при его непосредственном участии. Экспериментальные исследования методом спектроскопии КР, обработка и интерпретация полученных результатов, а также квантово-химические расчёты проведены автором лично. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, планировании экспериментальных исследований, результаты которых представлены в данной диссертации, в подготовке материалов публикаций, регистрации спектров УФ поглощения. Доклады на конференциях были сделаны лично автором либо в соавторстве при непосредственном участии автора.

Структура и объём диссертации

Диссертация включает список сокращений и условных обозначений, введение, обзор литературы, две главы, посвящённые описанию и обсуждению результатов, заключение, благодарности, список цитируемой литературы и приложение. Общий объём диссертации составляет 206 страниц, включая 29 рисунков и 26 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 109 источников.

2. Содержание работы

Во **Введении** приведена общая характеристика диссертационной работы, в том числе обоснование её актуальности, формулировка целей и задач работы, обосновываются научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описываются методы

исследования и структура диссертации. Помимо этого, Введение содержит выносимые на защиту положения, списки докладов и публикаций по теме исследования, описан личный вклад автора.

В **Главе 1 «Обзор литературы»** приведён обзор опубликованной литературы по теме диссертации. В **разделе 1.1** обсуждаются литературные данные, касающиеся особенностей структуры и спектров КР нормальных и разветвлённых алканов (C_nH_{2n+2}). В **разделе 1.2** описываются особенности структуры и спектров КР недеградированного и деградированного ПВХ, а также методы оценки длин полиеновых последовательностей, которые образуются в макромолекулах ПВХ в результате деградации.

Глава 2 «Исследование нормальных и разветвлённых алканов» посвящена экспериментальному исследованию и квантово-химическим расчётам спектров КР нормальных алканов: *n*-гексана (C_6H_{14}) и *n*-октадекана ($C_{18}H_{38}$) — а также разветвлённых алканов: 5-метилундекана ($C_{12}H_{26}$) и 7-метилпентадекана ($C_{16}H_{34}$).

В **разделе 2.1** даётся краткая характеристика экспериментально исследованных образцов алканов (*n*-гексана (C_6H_{14}), *n*-додекана ($C_{12}H_{26}$), *n*-гексадекана ($C_{16}H_{34}$), *n*-октадекана ($C_{18}H_{38}$), а также 5-метилундекана ($C_{12}H_{26}$) и 7-метилпентадекана ($C_{16}H_{34}$)), описаны методики проведения квантово-химических расчётов и экспериментальных исследований.

В **разделах 2.2 и 2.3** приведены результаты исследований спектров КР кристаллического порошка *n*-октадекана ($C_{18}H_{38}$) и жидкого *n*-гексана (C_6H_{14}) при комнатной температуре. Исследование *n*-гексана и *n*-октадекана было предпринято с целью подбора функционала плотности и базиса волновых функций для квантово-химических расчётов спектров КР молекул разветвлённых алканов и ПВХ.

Процедура подбора комбинации функционала и базиса состояла из двух этапов. На первом этапе при использовании 6 функционалов плотности и 2 встроенных базисов для молекул *n*-гексана и *n*-октадекана в полностью *транс*-конформации были вычислены геометрические параметры молекул (длины химических связей и величины валентных углов) и смоделированы их спектры КР. Для *n*-алканов молекулы в *транс*-конформации обладают наименьшей потенциальной энергией среди молекул в других конформациях, и содержание молекул в такой конформации, как следствие, является наибольшим. Кроме того, эта конформация молекул является единственно возможной для молекул *n*-алканов, находящихся в кристаллическом состоянии. Установлено, что наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных данных для *n*-октадекана обеспечивает комбинация функционала OLYP и расширенного базиса 4Z. Для спектров в диапазоне 400 – 1400 cm^{-1} разница между положениями полос в рассчитанных и экспериментальных спектрах КР в

этом случае составила в среднем 4 см^{-1} , что является очень хорошим результатом для квантово-химических расчётов, особенно учитывая тот факт, что процедура масштабирования частот или силовых постоянных не применялась. Выбор соответствия экспериментальных и теоретических спектров КР в диапазоне $400 - 1400 \text{ см}^{-1}$ в качестве критерия оценки корректного подбора функционала и базиса связан с тем, что при анализе спектров *n*-алканов в этом диапазоне можно пренебречь влиянием на спектры различных видов ангармонического взаимодействия, резонанса Ферми, межмолекулярного взаимодействия и т. д. [12], которые не учитывались в проводимых вычислениях.

На втором этапе было проведено сопоставление экспериментального и смоделированного спектров КР жидкого *n*-гексана. Моделирование спектров КР жидкого *n*-гексана было сделано в предположении, что спектр КР жидкости является суммой спектров молекул во всех возможных конформациях, при этом каждый из складываемых спектров умножался на коэффициент, учитывающий относительное содержание молекул в соответствующей конформации.

Геометрические параметры, потенциальные энергии и характеристики спектров КР молекул *n*-гексана в отдельных конформациях определялись на основе квантово-химических расчётов с использованием комбинации функционала OLYP и базиса 4Z. Всего молекула *n*-гексана имеет 27 различных стабильных конформаций, которые можно разделить на 10 групп, содержащих молекулы с идентичной энергией и спектрами КР. На рисунке 1 представлены молекулы *n*-гексана в конформациях из этих групп.

При получении смоделированного спектра жидкого *n*-гексана для рассчитанных спектров молекул в каждой конформации проводилась процедура уширения спектральных полос. Профиль каждой полосы в уширенном спектре описывался взвешенной суммой функций Гаусса и Лоренца, ширина полосы определялась на основе анализа экспериментальных спектров, а частоты и интегральные интенсивности – из результатов квантово-химических расчётов. Содержание молекул в каждой конформации (при комнатной температуре) оценивалось на основе распределения Больцмана и рассчитанных значений потенциальных энергий.

На рисунке 2 показаны смоделированный и экспериментальный спектры КР жидкого *n*-гексана. Как видно из рисунка, смоделированный таким способом спектр хорошо описывает экспериментальный. Средняя разница между положениями полос в смоделированных и экспериментальных спектрах составляет 5 см^{-1} .

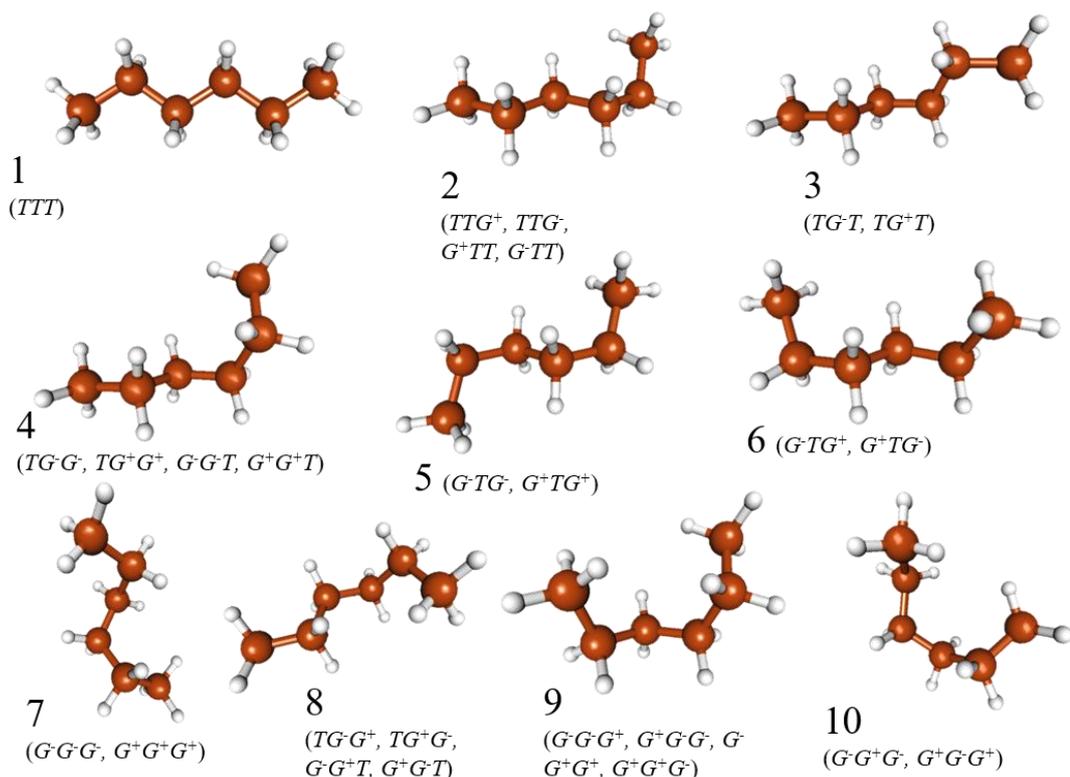


Рисунок 1. Молекулы *n*-гексана C₆H₁₄ во всех возможных стабильных конформациях, разделённых на 10 групп. Буквой *T* обозначен *транс*-конформер, буквой *G*⁺ обозначен *гош*-конформер, крайние С–С связи в котором повернуты в сторону по часовой стрелке (если смотреть вдоль его центральной связи), *G*⁻ – против часовой стрелки. Крупные красные сферы обозначают атомы углерода, маленькие белые – атомы водорода.

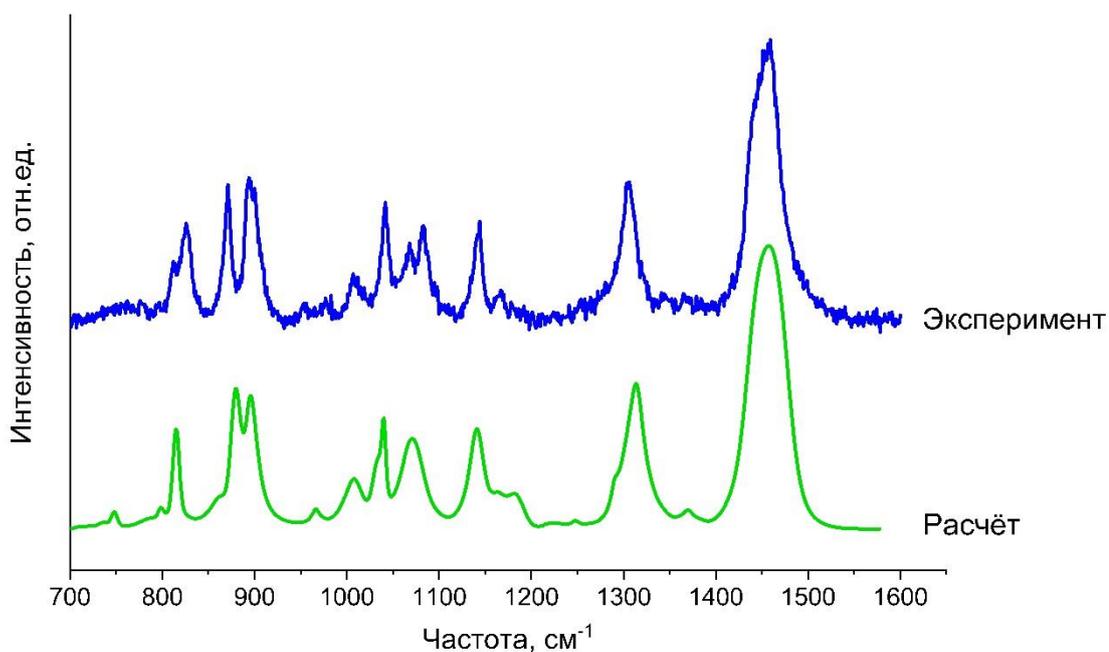


Рисунок 2. Экспериментальный спектр КР *n*-гексана и смоделированный спектр КР *n*-гексана с учётом относительного содержания молекул в различных конформациях.

Сопоставление экспериментального и рассчитанных спектров КР позволило определить вклад молекул в различных конформациях в наблюдаемые полосы КР. Обнаружено, что колебания молекул в полностью *транс*-конформации не дают вклады в полосу КР *n*-гексана с частотой 1082 см⁻¹. Этот результат позволил оценить их содержание a_T по экспериментальному спектру с использованием следующей формулы [13]:

$$a_T(\%) = \left(1 - \frac{I_{1082}}{k \cdot (I_{1295} + I_{1305})}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где I_{1082} , I_{1295} , I_{1305} – интегральные интенсивности полос КР с максимумами около 1082, 1295 и 1305 см⁻¹, соответственно, $k = 0.79$ – нормировочный коэффициент, предложенный авторами работы [13] для определения конформационного состава полиэтилена. Обнаружено, что вычисленное по формуле (1) значение $a_T = 55\%$ хорошо согласуется с оценкой содержания (53%) молекул в *транс*-конформации, рассчитанной с использованием метода функционала плотности.

Таким образом, показано, что квантово-химические расчёты с использованием комбинации функционала OLYP и базиса 4Z дают возможность без применения процедуры масштабирования частот или силовых постоянных моделировать спектры КР, которые с хорошей точностью описывают экспериментальные спектры нормальных алканов в области 400 – 1400 см⁻¹ и дают верную оценку их конформационного состава.

В разделе 2.4 представлены результаты исследований спектров КР разветвлённых алканов: 5-метилундекана (C₁₂H₂₆) и 7-метилпентадекана (C₁₆H₃₄). Установлено, что анализ положения и профиля полосы КР, соответствующей симметричным валентным колебаниям С–С связей, позволяет различать эти соединения между собой и отличать их от изомеров, *n*-алканов. В качестве примера на рисунке 3 показаны экспериментальные спектры КР *n*-додекана, 5-метилундекана и *n*-гексана в области 1100 – 1400 см⁻¹.

Как видно из рисунка 3, в спектрах *n*-додекана и 5-метилундекана, имеющих одинаковую химическую формулу C₁₂H₂₆, максимум интенсивности полосы, отвечающей валентным колебаниям С–С связей, наблюдается на разных частотах: 1134 см⁻¹ (для *n*-додекана) и 1142 см⁻¹ (для 5-метилундекана). Кроме того, данная полоса в спектре КР разветвлённого алкана является асимметричной. Это наблюдение было объяснено дополнительным рассеянием из-за присутствия в его структуре коротких *транс*-цепей длиной 5 и 6 атомов углерода. Аналогичные результаты были получены и при анализе спектров КР 7-метилпентадекана с цепями, содержащими 7 и 8 атомов углерода. Квантово-химические расчёты энергии молекул 5-метилундекана и 7-метилпентадекана показали, что у них есть три основные конформации, потенциальная энергия молекул в которых существенно ниже, чем энергии молекул в других конформациях. В качестве примера на рисунке 4 приведены структуры молекул 5-метилундекана в основных конформациях.

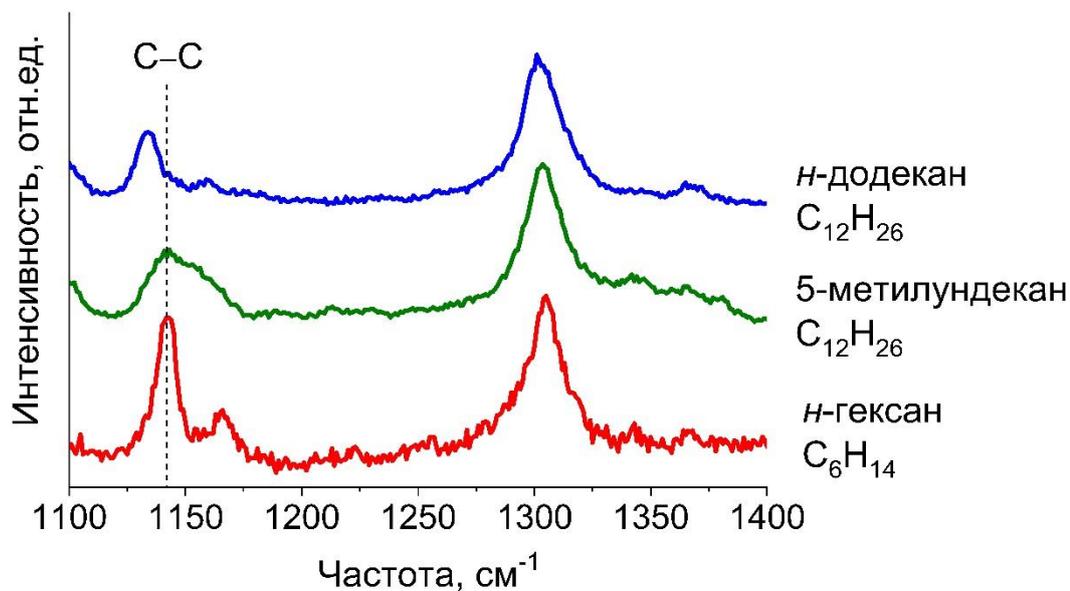


Рисунок 3. Экспериментальные спектры КР *n*-додекана, 5-метилундекана и *n*-гексана. Пунктирной линией отмечено положение полосы, отвечающей валентным колебаниям С–С связей.

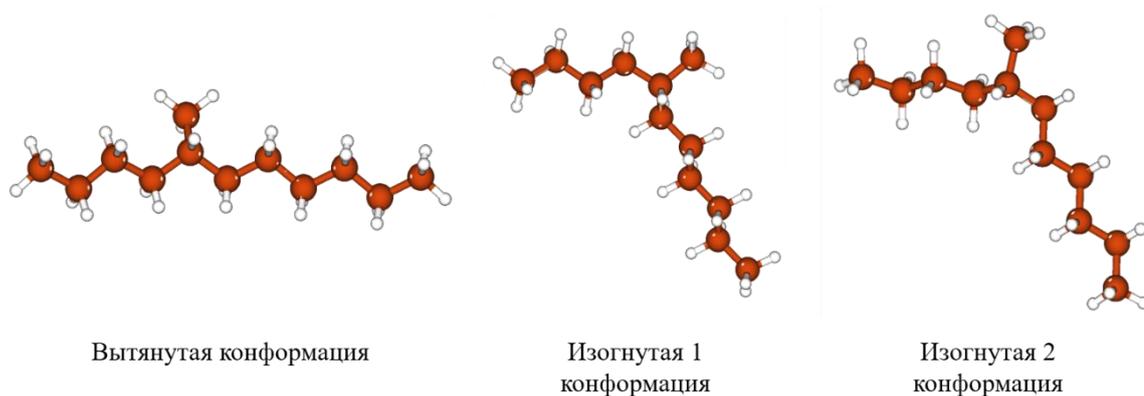


Рисунок 4. Оптимизированные структуры молекул 5-метилундекана в основных конформациях.

Установлено, что колебания молекул в этих трёх конформациях 5-метилундекана вносят основной вклад в спектральную полосу, относящуюся к валентным колебаниям С–С связей. Квантово-химические расчёты показали, что в спектре КР молекулы в вытянутой конформации в этой области спектра есть только одна интенсивная полоса с максимумом около 1139 см^{-1} , а в спектрах молекул в первой и второй изогнутых конформациях — по две интенсивные полосы с максимумами около 1143 см^{-1} и 1149 см^{-1} ; 1142 см^{-1} и 1150 см^{-1} соответственно, причём их суммарная интенсивность сопоставима с интенсивностью полосы, наблюдающейся в случае вытянутой конформации. Подобный эффект наблюдался и для 7-метилпентадекана: в случае вытянутой конформации в рассчитанном спектре присутствовала одна полоса с максимумом около 1136 см^{-1} , в случае

двух изогнутых конформаций полоса расщеплялась на две с максимумами около 1140 и 1146 см^{-1} ; 1140 и 1147 см^{-1} . Установлено, что больший вклад в полосу валентных колебаний С–С связей дают молекулы в двух изогнутых конформациях, несмотря на тот факт, что вытянутая конформация является энергетически самой выгодной. Это связано с тем, что суммарное содержание молекул в двух изогнутых конформациях превышает содержание молекул в вытянутой конформации. Данный вывод хорошо согласуется с наблюдающимся в экспериментальных спектрах асимметричным профилем полосы, соответствующей валентным колебаниям С–С связей. Таким образом, специфический изгиб молекулы, при котором в её цепи образуются два *транс*-участка разной длины, приводит к расщеплению на две компоненты полосы КР, соответствующей валентным колебаниям С–С связей.

Раздел 2.5 включает в себя основные результаты исследования алканов.

В **Главе 3 «Результаты исследования поливинилхлорида»** представлены результаты экспериментальных исследований ПВХ, подвергнутого фото- и термодеструкции, а также результаты теоретического исследования взаимосвязи между спектрами КР полиенов различной длины и их строением. В **разделе 3.1** дано описание способов изготовления образцов деградированного ПВХ, описываются условия регистрации спектров КР, а также приведены детали квантово-химического моделирования структур и спектров КР исследуемых полиенов.

В **разделе 3.2** данного диссертационного исследования была выведена аналитическая зависимость между частотой колебания С=С связей $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ и длиной полиена n с использованием законов классической механики. Предложенное рассмотрение является расширением подхода, предложенного в работе [14]. Рассматривались уравнения движения цепочки атомов углерода с тремя типами связей: одинарными (С–С), двойными (С=С) и дополнительными виртуальными вертикальными связями, которые использовались для моделирования движения атомов углерода в зигзагообразной цепи. Было установлено, что выведенная аналитическая формула хорошо описывает как литературные данные для полиенов в полностью *транс*-конформации с бутиловыми концевыми группами [15], линейных каротиноидов и гомологов β -каротина [16], так и экспериментальные данные для деградированного ПВХ в настоящей работе.

В **разделе 3.3** приведены результаты и анализ квантово-химических расчётов структуры и спектров КР молекул *транс*-изомеров полиенов различной длины ($n = 3 - 30, 35$ и 40), а также различных *цис*-изомеров полиенов и *транс*-изомеров полиенов, содержащих в своей структуре концевые группы в виде атактических олигомеров винилхлорида различной длины (последнее соединение представляет собой модельную структуру молекулы промышленного деградированного ПВХ, показанную на рисунке 5).

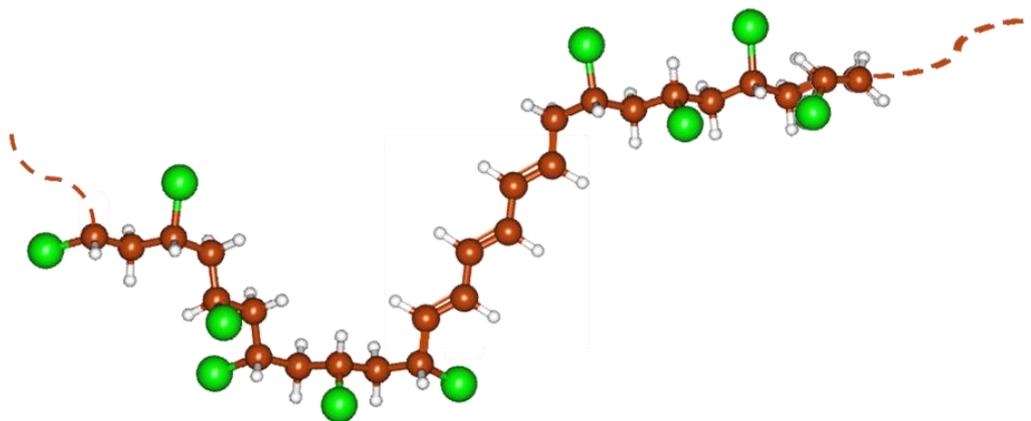


Рисунок 5. Модельная молекула полиена ($n = 3$) в полностью *транс*-конформации с концевыми группами в виде олигомеров винилхлорида. Самые большие зелёные сферы обозначают атомы хлора.

Установлено, что с ростом длины молекулы *транс*-изомера полиена спектральные полосы, соответствующие валентным колебаниям С–С и С=C связей, смещаются в низкочастотную область, а их интенсивность возрастает. Для всех возможных *цис*-изомеров полиенов с $n = 9, 10, 11, 15$ и 24 , содержащих одну *цис*-связь, обнаружено, что со смещением положения *цис*-связи в сторону центра молекулы частота ν_{C-C} увеличивается относительно частоты в случае *транс*-изомера, причём величина смещения этой полосы составляет до 18 см^{-1} для полиенов разной длины, частота $\nu_{C=C}$ также увеличивается, величина смещения этой полосы — до 8 см^{-1} . Интенсивности рассчитанных полос, относящихся к валентным колебаниям С–С и С=C связей, при этом монотонно уменьшаются. Также установлено, что присутствие олигомеров винилхлорида в качестве концевых групп молекул полиена увеличивает частоту $\nu_{C=C}$ в случае коротких полиенов с $n < 9$ не более чем на 11 см^{-1} , а в случае более длинных полиенов частота $\nu_{C=C}$ увеличивается не более чем на 3 см^{-1} .

Раздел 3.4 включает результаты анализа экспериментальных спектров КР ПВХ. На рисунке 6 показаны типичные спектры, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения $532,0 \text{ нм}$ для образцов ПВХ, деградированных в различных условиях. Из рисунка 6 видно, что при деградации в спектрах появляются две дополнительные интенсивные полосы, отвечающие валентным колебаниям С–С и С=C связей в полиеновых последовательностях. Эти полосы наблюдались в спектрах КР деградированного ПВХ, записанных при длинах волн возбуждения $488,0 - 647,1 \text{ нм}$. Обнаружено, что профили и положения максимумов полос, отвечающих валентным колебаниям С=C связей в полиенах, зависят от длины волны возбуждающего излучения и условий деградации образца.

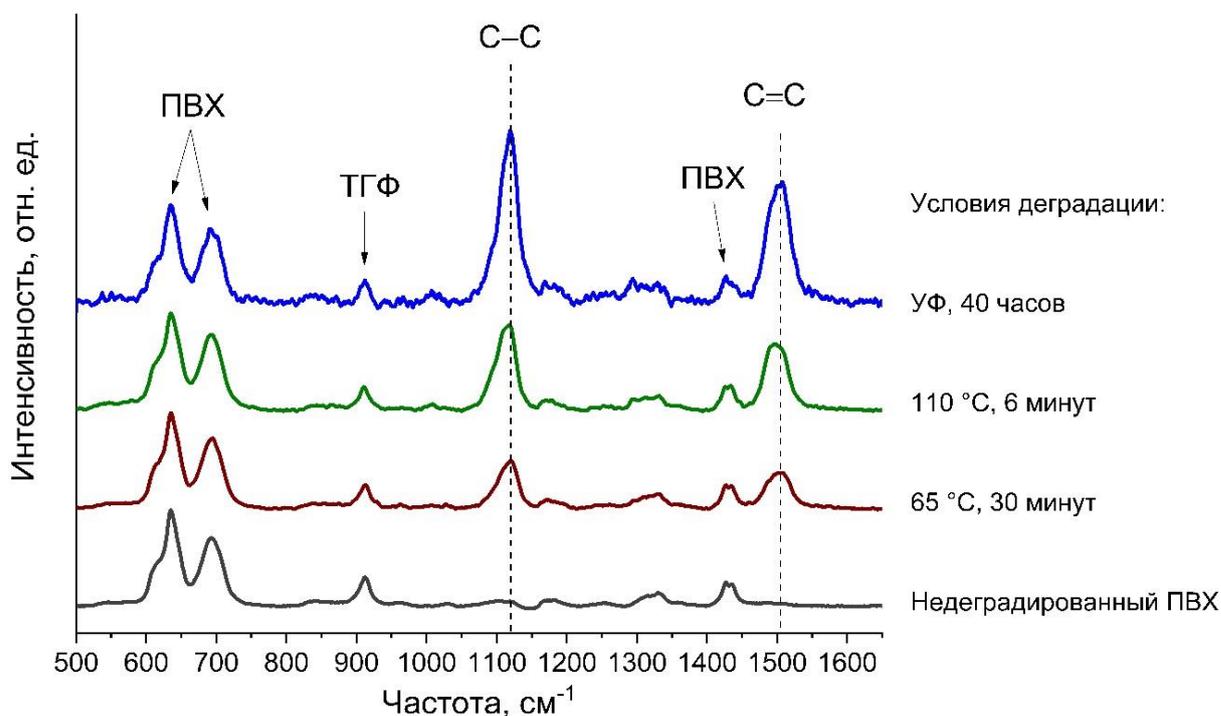


Рисунок 6. Спектры КР деградированного и недеградированного ПВХ, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532,0 нм. Пунктирными линиями отмечены полосы, относящиеся к валентным колебаниям С–С и С=С связей в полиенах.

Была проведена оценка длины полиенов по всем полученным спектрам КР с использованием известных из литературы формул. Первая формула связывает длину волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{возб}}$ и длину полиена n , для которой достигаются оптимальные условия резонанса [17]:

$$\lambda_{\text{возб}} = 700 - 537,7 \cdot \exp[-0,0768 \cdot n]; \quad (2)$$

вторая формула связывает положение максимума $\nu_{\text{C=C}}$ резонансно усиленной полосы валентного колебания С=С связей и длину полиена n [17]:

$$\nu_{\text{C=C}} = 1461 + 151,2 \cdot \exp[-0,07808 \cdot n]; \quad (3)$$

и третья формула связывает положение максимума $\nu_{\text{C-C}}$ резонансно усиленной полосы валентного колебания С–С связей и длину полиена n [15]:

$$\nu_{\text{C-C}} = A + B/n. \quad (4)$$

Рисунок 7 отражает корреляцию между экспериментальными данными и формулами (3) и (4) для фотодеградированного ПВХ. Наблюдаемые частоты для полос колебаний С–С и С=С связей соответствуют n , рассчитанным по формуле (3). На этом рисунке также показаны наблюдаемые частоты $\nu_{\text{C-C}}$ и $\nu_{\text{C=C}}$ для коротких полиенов ($n = 3 - 12$) [15].

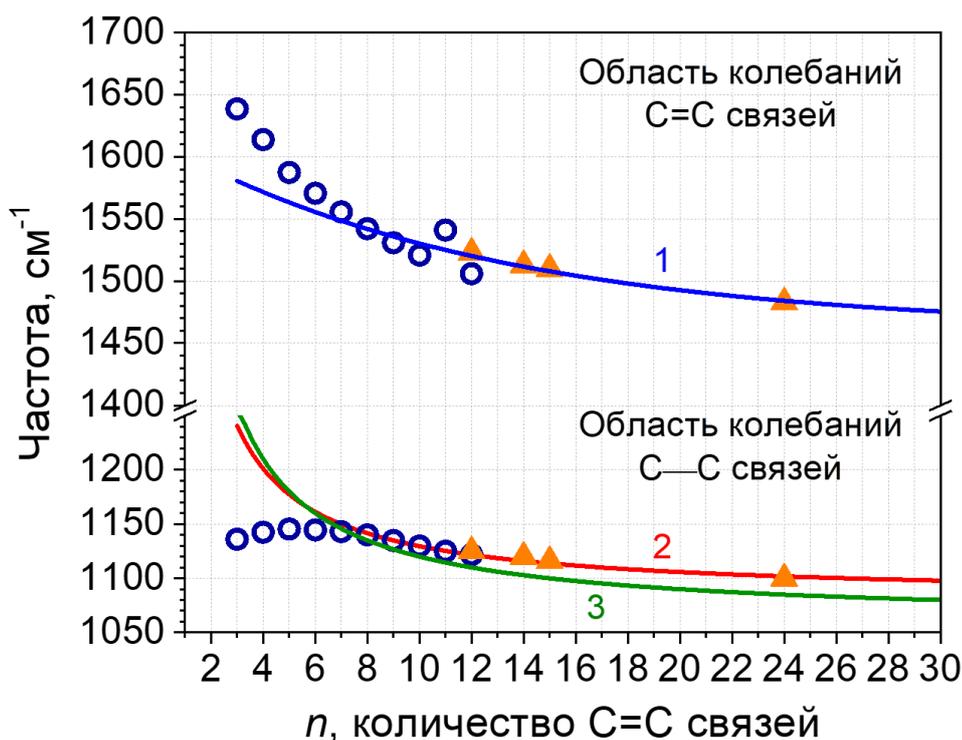


Рисунок 7. Положения максимумов полос, отвечающих валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей, в зависимости от количества сопряжённых $\text{C}=\text{C}$ связей в полиеновой цепи. Символы \blacktriangle обозначают наблюдаемые частоты для УФ-облучённого ПВХ, символы \circ — для коротких полиенов [15]. Кривая 1 построена в соответствии с формулой (3), кривая 2 — с формулой $\nu_{\text{C}-\text{C}} = 1082 + 476/n$, кривая 3 — с формулой $\nu_{\text{C}-\text{C}} = 1060 + 600/n$.

Как видно из рисунка 7, соотношение $\nu_{\text{C}-\text{C}} = 1082 + 476/n$, предложенное в более ранней работе [15] для коротких полиенов, может быть использовано для определения длины n более длинных полиеновых последовательностей в деградированном ПВХ. Стоит отметить, что соотношение $\nu_{\text{C}-\text{C}} = 1060 + 600/n$, предложенное для полиацетилена [18], не согласуется с экспериментальными данными, представленными в настоящей диссертационной работе.

Для оценки длин полиенов, колебания которых дают вклад в спектры КР, была проведена декомпозиция полосы колебаний $\text{C}=\text{C}$ связей в экспериментальных спектрах с применением взвешенной суммы функций Гаусса и Лоренца. Результаты декомпозиции этой полосы в спектрах КР фотодеградированного ПВХ представлены на рисунке 8.

Было обнаружено, что для описания профилей полос $\text{C}=\text{C}$ колебаний достаточно использовать от 1 до 3 компонент декомпозиции. Интегральная интенсивность каждой компоненты пропорциональна вкладу в суммарный спектр и, следовательно, содержанию полиенов соответствующей длины, которую можно вычислить по формуле (3). Поэтому по положению максимума экспериментальной спектральной полосы колебаний $\text{C}=\text{C}$ связей

можно оценить длину ($n_{рез}$) того полиена, вклад колебаний которого в эту полосу является наибольшим при данной $\lambda_{возб}$.

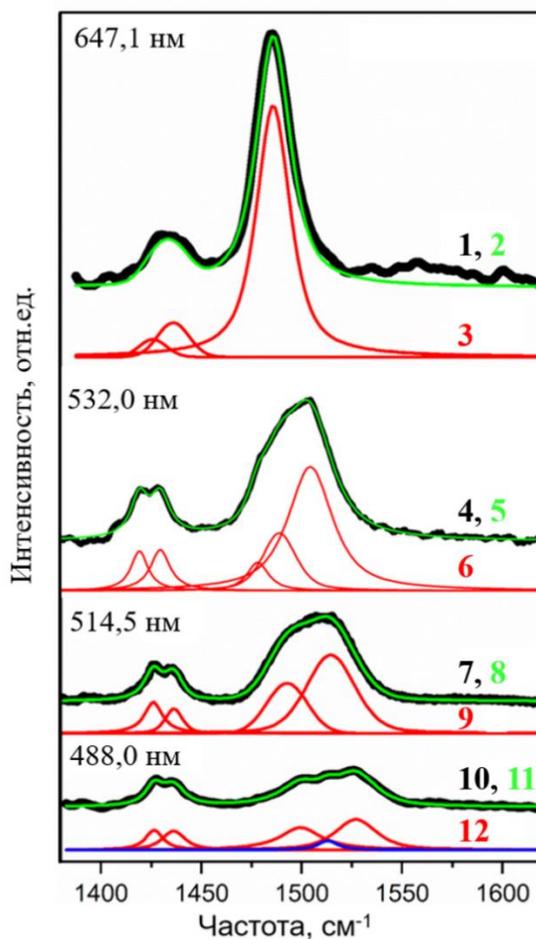


Рисунок 8. Профили полос С=C колебаний для фотодеградированного ПВХ при различных $\lambda_{возб}$: 647,1, 532,0, 514,5 и 488,0 нм. Чёрные кривые (1, 4, 7, 10) – экспериментальные спектры. Красные кривые (3, 6, 9, 12) – компоненты декомпозиции, светлые зелёные кривые (2, 5, 8, 11) – их суммы соответственно. Одна из компонент (12) выделена тёмным синим цветом, поскольку она сливается с остальными.

Таким образом, на основе декомпозиционного анализа и вычислений с использованием формулы (3) были установлены диапазоны длин полиенов, колебания которых вносят вклад в спектры КР фото- и термодegradированного ПВХ в случаях резонансного возбуждения спектров при различных $\lambda_{возб}$:

- $n = 11 - 18$ при: $\lambda_{возб} = 488,0$ нм, $n_{рез} = 11$;
- $n = 13 - 20$ при: $\lambda_{возб} = 514,5$ нм, $n_{рез} = 13$;
- $n = 15 - 25$ при: $\lambda_{возб} = 532,0$ нм, $n_{рез} = 15$;
- $n = 24$ при $\lambda_{возб} = 647,1$ нм, $n_{рез} = 24$.

Таким образом, показано, что в полосу колебаний С=С связей могут вносить вклад колебания не только, как предполагалось ранее [19], полиенов с длинами $n_{рез} \pm 3$, где $n_{рез}$ — длина полиена, при которой достигаются оптимальные условия резонанса, но и более длинных полиенов. Обнаружено, что при одной и той же $\lambda_{возб}$ максимумы полос колебаний С=С связей могут наблюдаться на разных частотах для образцов, полученных при разных условиях деградации. В частности, в спектрах КР, зарегистрированных при $\lambda_{возб} = 532,0$ нм, для образцов ПВХ, термодegradированных при 110 °С, при увеличении времени нагрева максимум этой полосы сдвигался от 1510 до 1495 см⁻¹. Это факт был объяснён зависимостью распределения полиенов по длинам от условий деградации, в частности, увеличением содержания полиеновых последовательностей с $n \geq 11$.

В разделе 3.5 приводится оценка скоростей образования полиенов во время УФ облучения и нагрева, основанная на определении отношения интегральных интенсивностей $I_{C=C}/I_{ПВХ}$ полос, относящихся к валентным колебаниям С=С связей (около 1500 см⁻¹) и ПВХ (около 1430 см⁻¹), которое пропорционально содержанию полиенов [20].

Раздел 3.6 включает в себя основные результаты исследования деградированного ПВХ.

В **Заключении** приведены все основные результаты диссертационного исследования.

В **Приложении** собраны таблицы с рассчитанными структурными характеристиками и спектрами КР исследуемых молекул.

3. Основные результаты диссертационного исследования

1. Впервые при анализе спектров КР деградированного ПВХ проведено экспериментальное исследование профиля полосы, отвечающей валентным колебаниям С=С связей, определены длины полиеновых последовательностей, колебания которых дают вклад в эту полосу.
2. Впервые на основании анализа экспериментальных спектров КР деградированного ПВХ предложена функциональная зависимость $\nu_{C-C} = 1082 + 476/n$, связывающая длину полиенов n , образовавшихся в ПВХ при деградации, и положение максимума ν_{C-C} полосы КР, соответствующей валентным колебаниям С–С связей.
3. Анализ частоты валентных колебаний С–С связей в полиенах показал, что частота валентных колебаний С–С связей определяется количеством сопряжённых С=С связей и положением *цис*-связи в полиеновых последовательностях. Наличие *цис*-связи в полиеновых последовательностях приводит к сдвигу полос, относящихся к валентным колебаниям С–С связей, в высокочастотную область в спектрах комбинационного рассеяния света относительно положения этих полос в случае *транс*-изомеров молекул полиенов.

4. Анализ частоты валентных колебаний С=С связей в полиенах показал, что частота валентных колебаний С=С связей в полиеновых последовательностях определяется, в первую очередь, количеством сопряжённых С=С связей. Для полиеновых последовательностей, содержащих 9 и более сопряжённых С=С связей, влияние на частоту валентных колебаний С=С связей наличия в качестве концевых групп атактических последовательностей мономеров винилхлорида ($[-\text{CH}_2-\text{CHCl}]_m\text{H}$), а также наличия *цис*-связи в полиеновых последовательностях значительно меньше, чем влияние количества сопряжённых С=С связей. Таким образом, при определении количества сопряжённых С=С связей с помощью частоты этого колебания в спектрах КР деградированного атактического ПВХ можно ограничиться рассмотрением *транс*-изомера полиена подходящей длины. Это значительно упрощает анализ спектров КР деградированного ПВХ с точки зрения определения содержания и распределения полиенов по длинам.
5. Для разветвлённых алканов 5-метилундекана и 7-метилпентадекана зарегистрирован и впервые объяснён эффект расщепления полосы, соответствующей валентным колебаниям С–С связей. Квантово-химические расчёты показали, что в спектрах КР это расщепление наблюдается для молекул, имеющих в своей структуре алкильные цепи разной длины в *транс*-конформации.
6. Установлено, что при комнатной температуре в жидких 5-метилундекане и 7-метилпентадекане наиболее энергетически выгодными являются конформация полностью вытянутой цепи и две конформации, для которых характерно наличие в структуре молекулы двух цепей разной длины в *транс*-конформации. Длина участков молекул в *транс*-конформации может быть определена при анализе дублета полос КР, соответствующих валентным колебаниям С–С связей.

4. Список публикаций

Статьи, индексируемые в Web of Science Core Collection:

1. **Kuznetsov S.M.**, Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Mendeleev D.I., Donfack P., Materny A. Raman spectroscopic detection of polyene-length distribution for high-sensitivity monitoring of photo- and thermal degradation of polyvinylchloride. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2021. – V. 252. – Art.№. 119494. P. 1-8.
2. Novikov V.S., Kuzmin V.V., **Kuznetsov S.M.**, Darvin M.E., Lademann J., Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y. DFT study of Raman spectra of polyenes and β -carotene: Dependence on length of polyene chain and isomer type. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2021. – V. 255. – Art.№. 119668. P. 1-14.

3. Новиков В.С., **Кузнецов С.М.**, Кузьмин В.В., Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Дарвин М.Е., Ладеманн Ю., Устынюк Л.Ю., Николаева Г.Ю. Анализ природных и синтетических соединений, содержащих полиеновые цепи, методом спектроскопии комбинационного рассеяния. // Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки. – 2021. – V. 500, N. 1. – P. 26-33.
4. **Kuznetsov S.M.**, Iablochnikova M.S., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Ustynyuk L.Y., Ivchenko P. V., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Nifant'ev I.E. Raman Spectroscopy Study of Structurally Uniform Hydrogenated Oligomers of α -Olefins. // Polymers. – 2020. – V. 12, N. 9. – Art.№. 2153. P. 1-20.
5. **Kuznetsov S.M.**, Novikov V.S., Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Glikin A.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Pashinin P.P. Raman spectra of n -pentane, n -hexane, and n -octadecane: experimental and density functional theory (DFT) study. // Laser Phys. – 2019. – V. 29, N. 8. – Art.№. 085701. P. 1-15.

Тезисы докладов:

1. **Кузнецов С.М.**, Сагитова Е.А., Прохоров К.А. Конформационная изомерия и спектры КР гексана и октадекана: квантово-химическое моделирование и эксперимент // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXII Международная молодежная научная школа: сб. статей. – 2018. – С. 87-90. Устный доклад, личное представление.
2. **Кузнецов С.М.** Квантово-химическое моделирование спектров комбинационного рассеяния света стабильных конформаций гексана (C_6H_{14}) и октадекана ($C_{18}H_{38}$) в программе «Природа 6» // Тезисы докладов Школы-конференции молодых ученых ИОФРАН «Прохоровские недели». – 2018. – С. 52-54. Устный доклад, личное представление.
3. **Кузнецов С.М.**, Новиков В.С. Исследование структуры поливинилхлорида, подвергнутого фотодеструкции, методом спектроскопии комбинационного рассеяния света: эксперимент и квантово-химические расчёты // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019». – 2019. – С. 889-901. Устный доклад, личное представление.
4. Новиков В.С., **Кузнецов С.М.** Моделирование спектров комбинационного рассеяния нормальных алканов и каротиноидов методом функционала плотности // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019». – 2019. – С. 919-921. Устный доклад, соавтор.
5. **Кузнецов С.М.**, Сагитова Е.А., Прохоров К.А., Менделеев Д.И. Исследование фотодеструкции поливинилхлорида методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Современные проблемы физики и технологий. VIII-я Международная

- молодёжная научная школа-конференция. Сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 245-246. Стендовый доклад, личное представление.
6. Новиков В.С., **Кузнецов С.М.**, Дарвин М.Е., Николаева Г.Ю. Квантово-химическое моделирование спектров комбинационного рассеяния каротиноидов // Современные проблемы физики и технологий. VIII-я Международная молодёжная научная школа-конференция: Сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 267-268. Устный доклад, соавтор.
 7. Novikov V.S., **Kuznetsov S.M.**, Sagitova E.A., Ustynyuk L.Yu., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Lademann J., Darvin M.E. DFT Study of Raman Spectra of Carotenoids // XVth International Conference on Molecular Spectroscopy. Book of abstracts. – 2019. – P. 137. Стендовый доклад, соавтор.
 8. **Кузнецов С.М.** Валентные колебания полиенов в облучённом ПВХ: эксперимент и квантово-химическое моделирование // Школа молодых учёных «Прохоровские чтения». Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Тезисы докладов. – 2019. – С. 41-43. Устный доклад, личное представление.
 9. **Кузнецов С.М.**, Новиков В.С. Анализ валентных колебаний углерод-углеродных связей в молекулах, содержащих полиеновые цепочки: эксперимент и квантово-химические расчёты [Электронный ресурс] // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020»: [сайт]. [2020] URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020 (дата обращения: 12.05.2022). Устный доклад, личное представление.
 10. Prokhorov K.A., Novikov V.S., **Kuznetsov S.M.**, Ustynyuk L.Yu., Darvin M.E., Lademann J., Sagitova E.A., Nikolaeva G.Yu. Raman diagnostics of carotenoids: experiment and DFT computation // VII Троицкая конференция с международным участием «Медицинская физика» (ТКМФ-7). Сборник тезисов. – 2020. – С. 14-15. Устный доклад, соавтор.
 11. **Кузнецов С.М.** Определение длины полиенов в деградированном поливинилхлориде по спектрам комбинационного рассеяния света // Конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Тезисы докладов. – 2020. – С. 39-41. Устный доклад, личное представление.
 12. Яблочникова М.С., **Кузнецов С.М.** Конформационный состав и спектры комбинационного рассеяния света гидрированного димера октена-1 // Конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Тезисы докладов. – 2020. – С. 53-55. Устный доклад, соавтор.
 13. **Кузнецов С.М.** Эволюция спектров комбинационного рассеяния поливинилхлорида, подвергнутого фото- и термовоздействиям // Школа-конференция молодых учёных

«Прохоровские недели. Тезисы докладов. – 2021. – С. 36-38. Устный доклад, личное представление.

14. **Kuznetsov S.M.**, Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Donfack P., Materny A. Raman signatures of conjugated carbon bond stretching vibrations in polyenes: combined DFT and experimental study // The 23rd Annual Conference Saratov Fall Meeting 2019: XXIII International School For Junior Scientists And Students On Optics, Laser Physics & Biophotonics. Book of abstracts. – 2019. Устный доклад, личное представление.
15. Novikov V.S., **Kuznetsov S.M.** DFT analysis of the structure and Raman spectra of carotenoid isomers // The 23rd Annual Conference Saratov Fall Meeting 2019: XXIII International School For Junior Scientists And Students On Optics, Laser Physics & Biophotonics. Book of abstracts. – 2019. Устный доклад, соавтор.
16. Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Кузьмин В.В., Устынюк Л.Ю., Николаева Г.Ю., Новиков В.С., **Кузнецов С.М.** Определение структурных особенностей полимеров методами КР спектроскопии. // Восьмая Всероссийская Каргинская Конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020». Тезисы докладов. – 2020. Устный доклад, соавтор.

5. Литература

1. Kosińska A., Jagielski J., Wilczopolska M., Bieliński D.M., Okraska M., Jóźwik I., Kurpaska, Nowakowska-Langier K. Study of the electrical properties of ion irradiated polymer materials. // Surf. Coatings Technol. – 2020. – V. 388, N. January. – P. 125562.
2. Ludwig V., Da Costa Ludwig Z.M., Rodrigues M.M., Anjos V., Costa C.B., Sant'Anna das Dores D.R., da Silva V.R., Soares F. Analysis by Raman and infrared spectroscopy combined with theoretical studies on the identification of plasticizer in PVC films. // Vib. Spectrosc. – 2018. – V. 98, N. July. – P. 134–138.
3. Saleh S.M., Alminderej F.M., Ali R., Abdallah O.I. Optical sensor film for metribuzin pesticide detection. // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2020. – V. 229. – P. 117971.
4. Al Salloum H., Saunier J., Tfayli A., Yagoubi N. Studying DEHP migration in plasticized PVC used for blood bags by coupling Raman confocal microscopy to UV spectroscopy. // Mater. Sci. Eng. C. – 2016. – V. 61. – P. 56–62.
5. Dong J., Fredericks P.M., George G.A. Studies of the structure and thermal degradation of poly(vinyl chloride)—poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) blends by using Raman and FTIR emission spectroscopy. // Polym. Degrad. Stab. – 1997. – V. 58. – P. 159–169.

6. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – V. 54, N. 3. – P. 820–826.
7. Kuznetsov S.M., Novikov V.S., Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Glikin A.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Pashinin P.P. Raman spectra of n-pentane, n-hexane, and n-octadecane: Experimental and density functional theory (DFT) study. // *Laser Phys.* – 2019. – V. 29, N. 8. – P. 085701.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, N. 18. – P. 3865–3868.
9. Adamo C., Barone V. Physically motivated density functionals with improved performances: The modified Perdew–Burke–Ernzerhof model. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116, N. 14. – P. 5933–5940.
10. Hertwig R.H., Koch W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 268, N. 5–6. – P. 345–351.
11. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110, N. 13. – P. 6158–6170.
12. Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T., Mikami M. Magnitude of Interaction between n -Alkane Chains and Its Anisotropy: High-Level ab Initio Calculations of n -Butane, n -Petane, and n -Hexane Dimers. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108, N. 46. – P. 10311–10316.
13. Strobl G.R., Hagedorn W. Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* – 1978. – V. 16, N. 7. – P. 1181–1193.
14. Gorelik V.S., Verjaskin S.S., Sverbil P.P., Chervyakov A. V., Zlobina L.I., Sharts O.N. Determination of the length of zigzag chain molecules from Raman spectra. // *Raman Spectroscopy and Light Scattering Technologies in Materials Science.* – 2001. – V. 4469, N. October 2001. – P. 25–35.
15. Schaffer H.E., Chance R.R., Silbey R.J., Knoll K., Schrock R.R. Conjugation length dependence of Raman scattering in a series of linear polyenes: Implications for polyacetylene. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94, N. 6. – P. 4161–4170.
16. Finkelshtein E.I., Shamsiev R.S. Spectral and structural properties of carotenoids - DFT and thermochemical calculations. // *J. Mol. Struct.* – 2019. – V. 1197. – P. 583–593.
17. Hillemans J.P.H.M., Colemonts C.M.C.J., Meier R.J., Kip B.J. An in situ Raman spectroscopic study of the degradation of PVC. // *Polym. Degrad. Stab.* – 1993. – V. 42, N. 3. – P. 323–333.
18. Brivio G.P., Mulazzi E. Theoretical analysis of absorption and resonant Raman scattering spectra of trans-(CH)_x. // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 30, N. 2. – P. 876–882.

19. Bradley J.W., Dix L.R., Gardiner D.J., Dixon N.M., Gerrard D.L. The origin of bandshapes and intensities of polyene resonance Raman bands from degraded polyurethane foam-backed poly(vinyl chloride) sheet at different excitation wavelengths. // *Polymer*. – 1996. – V. 37, N. 2. – P. 205–211.
20. Kuznetsov S.M., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Mendelev D.I., Donfack P., Materny A. Raman spectroscopic detection of polyene-length distribution for high-sensitivity monitoring of photo- and thermal degradation of polyvinylchloride. // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2021. – V. 252. – P. 119494.