

На правах рукописи

**Шаймухаметова Эльвира Рамилевна**

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
КОНФОРМАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Специальность 01.04.05 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань – 2012

Работа выполнена на кафедре оптики и нанофотоники Института физики ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Камалова Дина Илевна**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Сухоруков Анатолий Петрович**

доктор физико-математических наук, профессор  
**Козлов Владимир Константинович**

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Защита состоится 20 декабря 2012 года в 14.40 на заседании диссертационного совета Д 212.081.07 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: 420008 г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Камалова Д.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Изучение локальной динамики макромолекул и релаксационных процессов в полимерах при температурах ниже температуры стеклования имеет большое значение, так как от типов локального движения зависят многие физические и химические свойства полимеров. Релаксационные свойства полимеров и материалов из них определяют возможность их практического использования, поэтому релаксационные процессы изучаются различными физическими методами. Полисульфон, поликарбонат и поливинилбутираль являются термопластичными полимерами и составляют основу композиций при создании новых конструкционных материалов для электротехники, электроники, автомобилестроения, авиации, космической техники и других отраслей промышленности. Эти полимеры обладают пористой структурой и поэтому используются в качестве разделительных слоев в микро- и ультрафильтрационных мембранах для разделения смесей веществ. Исследования таких полимеров актуальны, так как они способствуют выработке современных фундаментальных представлений о структуре и природе локальной молекулярной динамики полимеров и вторичных релаксационных переходов в них. Кроме того, важной прикладной задачей является изучение влияния на вторичные релаксационные переходы сверхкритической флюидной обработки полимеров, поскольку эти исследования способствуют созданию полимерных материалов с контролируемой пористостью.

Распространённым типом движения в полимерах является конформационная динамика макромолекул, поэтому интересным и целесообразным является изучение полимера с помощью веществ, обладающих собственной конформационной динамикой. Таким подходом является ИК-спектроскопический метод конформационных зондов, суть которого заключается в отслеживании температурной динамики конформационно-чувствительных ИК-Фурье-полос поглощения молекулы-зонда, введенного в малой концентрации в полимер. Для некоторых систем полимер+зонд конформационно-чувствительные полосы поглощения оказываются неразрешенными. В таких случаях, чтобы извлечь физическую информацию о полимере, необходимо проводить специальную математическую обработку спектров.

Задача разделения сложных спектральных контуров на составляющие относится к классу оптимизационных задач, которые заключаются в нахождении значений входных параметров, когда целевая функция достигает экстремума. У большинства существующих оптимизационных методов обнаруживаются две проблемы — это «преждевременная» сходимость и большое время вычислений. В связи с этим поиск новых оптимизационных

алгоритмов, способных работать в условиях, где традиционные методы дают недостоверный результат, является актуальным.

Генетический алгоритм относится к эвристическим методам и успешно применяется в различных областях для решения задач оптимизации. Генетический алгоритм основан на механизмах генетического наследования и принципах естественного отбора Ч. Дарвина. Обработка спектроскопической информации с помощью подхода на основе генетических алгоритмов позволяет существенно улучшить качество обработки результатов спектроскопического эксперимента в случае сложных многокомпонентных спектров, с близкорасположенными сильноперекрывающимися составляющими, в условиях присутствия в сигнале относительно высокого уровня белого или цветного шума.

**Цель работы и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является экспериментальное изучение конформационной динамики макромолекул стеклообразных пористых полимеров ИК-спектроскопическим методом конформационных зондов и разработка подхода, позволяющего корректно разделять на составляющие конформационно-чувствительные полосы поглощения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. С помощью ИК-спектроскопического метода конформационных зондов определить температуры вторичных релаксационных переходов для стеклообразных поликарбоната, полисульфона и поливинилбутираля в температурном интервале 90-330 К.

2. Провести отнесение полученных температур вторичных релаксационных переходов к определенным типам локальной подвижности.

3. Изучить влияние обработки диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии на температуры вторичных релаксационных переходов в поликарбонате и полисульфоне.

4. Разработать подход, позволяющий корректно разделять экспериментальные ИК-фурье спектры на составляющие, и применить его для разделения близкорасположенных конформационно-чувствительных полос поглощения.

**Научная новизна** работы заключается в том, что в ней

1. Впервые ИК-спектроскопический метод конформационно-неоднородных зондов применен для изучения локальной молекулярной динамики в пористых полимерах: поликарбонате, полисульфоне и поливинилбутирале.

2. Впервые ИК-спектроскопическим методом конформационных зондов изучено влияние обработки поликарбоната и полисульфона сверхкритическим

диоксидом углерода на температуры вторичных релаксационных переходов в них.

3. Разработан и реализован новый подход на основе последовательного использования вейвлет-анализа и генетического алгоритма с вещественным кодированием для обработки ИК-фурье-спектров, позволяющий корректно определять параметры составляющих спектров. Предложенный подход применен к экспериментальным спектрам.

**Практическая значимость работы.** Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы при создании новых композиционных материалов для различных областей науки и техники. Сделанные в работе выводы развивают представления о локальной подвижности полимерных цепей и механизмах релаксационных процессов в поликарбонате, полисульфоне и поливинилбутирале. Практическая ценность работы также заключается в том, что в ней был предложен и реализован новый подход для разделения спектральных контуров на основе генетического алгоритма с вещественным кодированием и вейвлет-анализа. Предлагаемый подход является эффективным для исследования сложных многокомпонентных и сильноперекрывающихся спектров в условиях присутствия цветного шума.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. ИК-спектроскопический метод конформационных зондов позволяет обнаружить конформационную динамику макромолекул в пористых полимерах: поликарбонате, полисульфоне и поливинилбутирале и установить природу вторичных релаксационных переходов.

2. Обработка поликарбоната и полисульфона диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии приводит к понижению температур вторичных релаксационных переходов в среднем на 50 К и увеличению эффективных объемов микрополостей в полимерах, что может быть использовано для увеличения проницаемости ультра- и микрофльтрационных разделительных мембран.

3. Подход на основе последовательного использования вейвлет-анализа и генетического алгоритма с вещественным кодированием для обработки ИК-фурье-спектров позволяет корректно разделять сложные спектральные контуры и определять параметры составляющих полос поглощения.

**Достоверность** полученных результатов и выводов диссертации обеспечивается комплексным выполнением исследований современными апробированными методами, воспроизводимостью получаемых данных как расчетных, так и экспериментальных, сравнением и согласием полученных результатов с данными других методов, использованием современных теоретических представлений при анализе типов локальной подвижности, математическим обоснованием предлагаемых подходов.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. II международная конференция «Transient chemical structure in dense media», France, Paris, 2010 г.
2. Международная конференция EuPoc 2012: «Porous polymer-based system: from design to application», Italy, Gargnano, 2012 г.
3. IX Международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии, Казань, 2009 г.
4. XVIII и XIX Международные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, МГУ, 2011, 2012 гг.
5. XI Международные Чтения по квантовой оптике (КО'2011), Волгоград, 2011.
6. Международная конференция "Science and progress", Санкт-Петербург, СПбГУ, 2011 г.
7. XIII, XIV, XV, XVI молодежные научные школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», Казань, Казанский университет, 2009-2012 гг.
8. Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук», г. Зеленодольск, ЗФ КФУ, Татарстан, 2011 г.
9. Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Молодежь. Наука. Будущее: Технологии и проекты», Казань, 2011 г.
10. XVIII Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем», Казань-Марий Эл, 2011 г.
11. II, III Волжские региональные молодежные конференции «Радиофизические исследования природных систем и информационные системы», Зеленодольск, ЗФ КГУ, 2009, 2010 гг.
13. Научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города», Казань, 2010 г.
14. IV Молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование и информационные технологии», Казань, IT Park, 2012 г.

**Личный вклад автора** заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов, математической обработке результатов, разработке и адаптации гибридного генетического алгоритма к задачам спектроскопии.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах из перечня ВАК РФ, 9 работ в сборниках статей и 9 работ в тезисах конференций.

**Объем и структура работы.** Работа изложена на 123 страницах, содержит 15 таблиц, 47 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 96 библиографических ссылок.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи исследования, изложены защищаемые положения, их новизна и практическая значимость.

**В первой главе** изложены основные понятия локальной молекулярной динамики в полимерах и ее связь с релаксационными свойствами полимеров, анализируется спектр методов, позволяющих изучать релаксационные свойства полимеров. В связи с тем, что локальная молекулярная подвижность макромолекул полимера носит конформационный характер, обосновывается эффективность выбранного метода исследования – ИК-спектроскопического метода конформационных зондов.

**Во второй главе** приводятся результаты исследования локальной молекулярной подвижности в пористых полимерах: поликарбонате (ПК), полисульфоне (ПСФ) и поливинилбутирале (ПВБ), структурные формулы которых приведены на рис.1. Описываются методики проведения эксперимента и обработки полученных данных. В работе в качестве зондов использовались

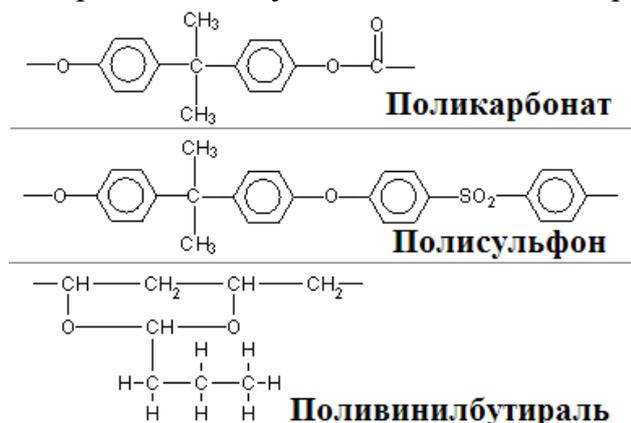


Рис.1. Структурные формулы звеньев изучаемых полимеров

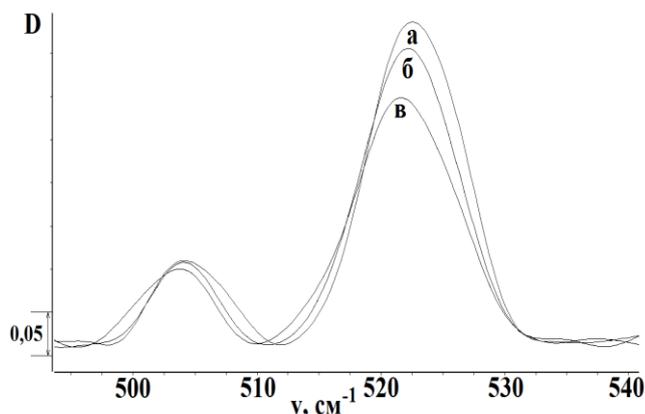


Рис. 2. Фрагменты ИК-Фурье-спектров зонда ДФЭ в полимерной матрице ПК при температурах 170 (а), 220 (б) и 270 (в) К.

следующие низкомолекулярные соединения: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,2-дибромэтан (ДБЭ), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ), 1,2-дифенилэтан (ДФЭ), 1,2-дипаранитрофенилэтан (ДПНФЭ). В интервале температур 90-330 К наблюдается перераспределение оптических плотностей конформационно-чувствительных полос (рис.2).

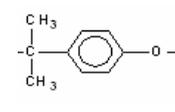
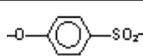
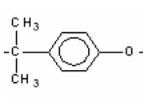
Для каждой системы полимер + зонд были получены зависимости  $\ln(D_t/D_g)=f(1/T)$ , где  $D_t$  и  $D_g$  оптические плотности полос поглощения транс- и гош-конформаций зонда. На рис. 3 представлены примеры зависимости  $\ln(D_t/D_g)=f(1/T)$  для зонда ДФЭ в ПК и ПСФ. В области температур ниже температуры стеклования полимерной матрицы ( $T_g$ ) эти зависимости состоят из двух ветвей, точка пересечения которых определяет температуру заморажи-

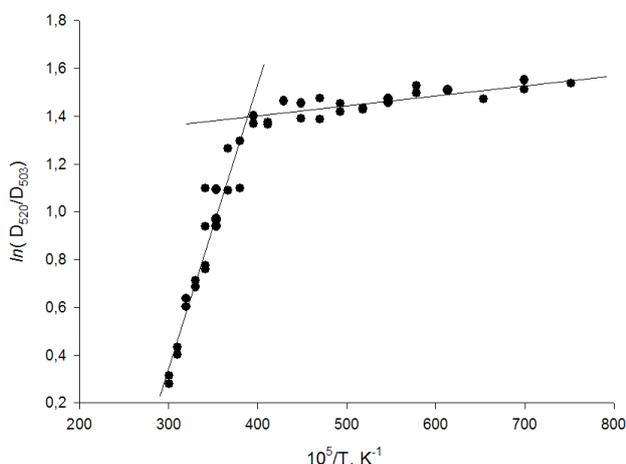
вания конформационного равновесия молекул зондов  $T_f$ . Полученные значения  $T_f$  для всех систем полимер+зонд представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, ниже температуры стеклования в ПК имеется вторичный релаксационный переход при температуре  $\sim 255$  К, обусловленный локальной подвижностью (поворотами) бензольных колец, присоединенных с одной стороны к атому кислорода, а с другой стороны к группе  $C(CH_3)_2$ .

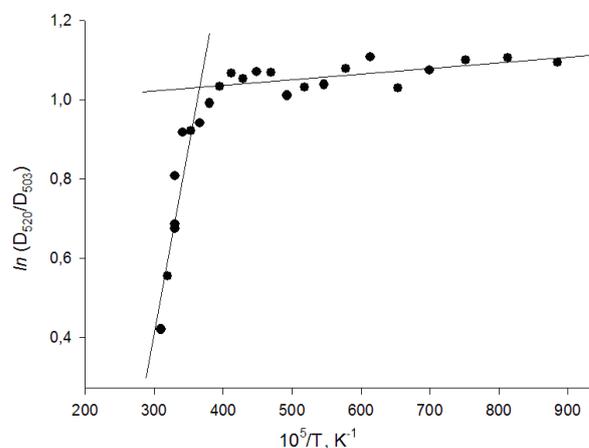
В ПСФ имеется два вторичных релаксационных перехода при температурах 195 и 255 К. Первый ( $T_f = 195$  К) относится к замораживанию вращения бензольного кольца вокруг связей  $C-O$  и  $C-SO_2$ . Вторым ( $T_f = 255$  К) связан с вращением бензольного кольца вокруг связей  $C-O$  и  $C-C(CH_3)_2$ .

**Таблица 1.** Температуры замораживания  $T_f$  конформационных переходов зондов в поликарбонате и полисульфоне.

Зонд	$V_p^\#, \text{Å}^3$	Поликарбонат		Полисульфон	
		$T_f, \text{K}$	Релаксатор	$T_f, \text{K}$	Релаксатор
ДХЭ	24	$240 \pm 10$		$195 \pm 15$	
ДБЭ	31	$260 \pm 15$		$240 \pm 15$	
ТХЭ	42	$240 \pm 5$		$260 \pm 10$	
ТБЭ	57	$250 \pm 5$		$255 \pm 10$	
ДФЭ	86	$260 \pm 5$		$270 \pm 10$	



**Рис. 3а.** Зависимость  $\ln(D_t/D_g)=f(1/T)$  для ДФЭ в ПК



**Рис. 3б.** Зависимость  $\ln(D_t/D_g)=f(1/T)$  для ДФЭ в ПСФ

На рис. 4 приведены фрагменты спектров ДФЭ в ПВБ при разных температурах, а на рис. 5 приведен график зависимости  $\ln(D_t/D_g)=f(1/T)$  для зонда ДФЭ в ПВБ. Ниже температуры стеклования в ПВБ обнаружены два вторичных релаксационных перехода (табл. 2). Первый происходит при температуре 180 К и связан с прекращением локальной подвижности боковой этильной  $C_2H_5$ - группы. Вторым релаксационный переход происходит при

температуре 235 К и относится к замораживанию вращения боковой пропильной  $C_3H_7$ -группы. Величины  $T_f$  были сопоставлены с активационными объемами зондов  $V_p^\ddagger$ . Температуры  $T_f$  близки к температурам вторичных релаксационных переходов в соответствующих полимерах.

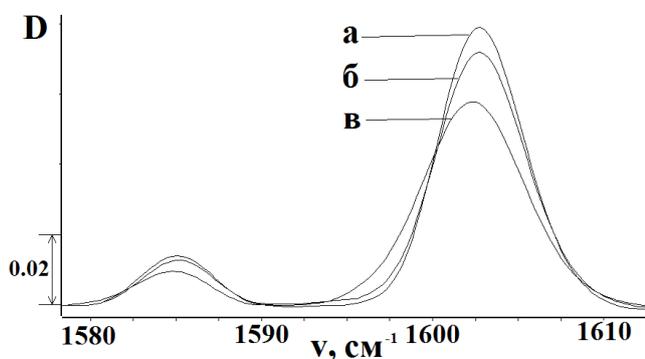


Рис. 4. Фрагменты ИК-Фурье-спектров зонда ДФЭ в ПВХ при температурах 100 (а), 200 (б) и 300 (в) К

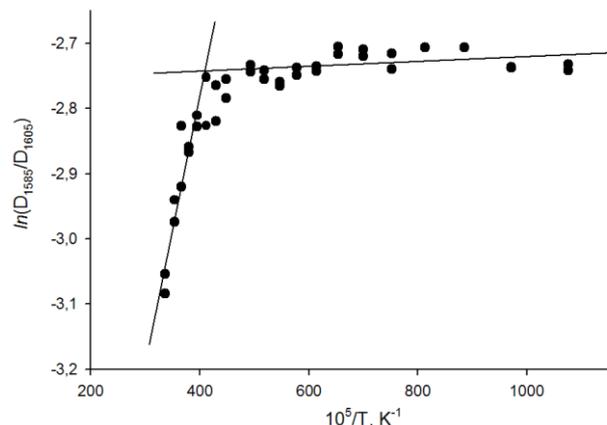


Рис. 5. Зависимость  $\ln(D_t/D_g)=f(1/T)$  для ДФЭ в ПВХ

Таблица 2. Температуры замораживания  $T_f$  конформационных переходов зондов в поливинилбутирале

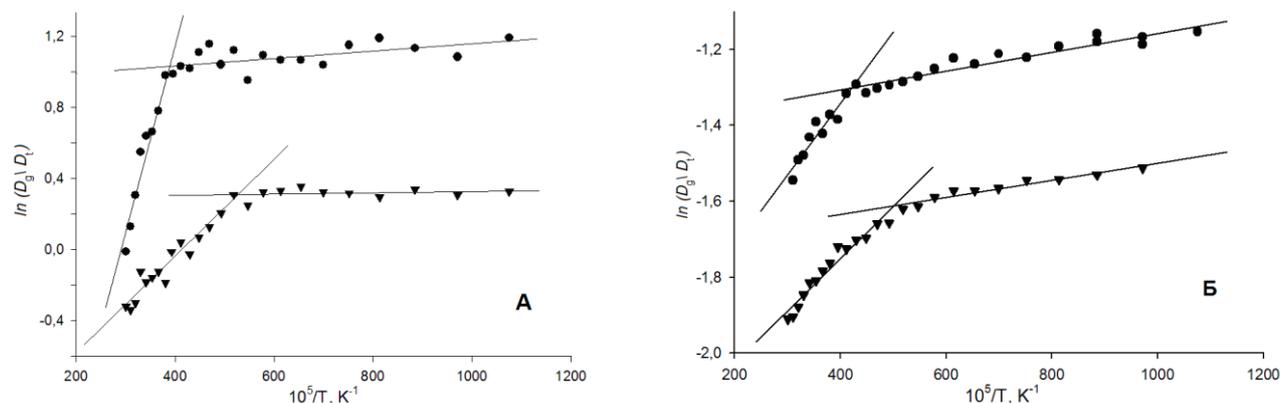
Зонд	$V_p^\ddagger, \text{Å}^3$	$T_f, \text{K}$	Релаксатор	$V_{rel}^\ddagger, \text{Å}^3$	$T_{rel}, \text{K}$
ДХЭ	24	$180 \pm 10$	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	27	$180 \pm 15$
ДБЭ	31	$185 \pm 15$			
ТХЭ	42	$225 \pm 15$	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	44	$235 \pm 15$
ТБЭ	57	$235 \pm 10$			
ДФЭ	86	$240 \pm 10$			
ДПНФЭ	105	$240 \pm 15$			

В третьей главе приведены результаты исследования ИК-спектроскопическим методом конформационных зондов влияния обработки сверхкритическим диоксидом углерода (СК-СО<sub>2</sub>) на вторичные релаксационные переходы в ПК и ПСФ. Изложены основные понятия и области использования сверхкритических флюидов, к которым относится СК-СО<sub>2</sub>. В таблице 3 даны температуры замораживания конформационной подвижности зондов в ПК и ПСФ без и после обработки СК-СО<sub>2</sub>. Анализируется характер изменения температуры вторичных релаксационных переходов в полимерах после обработки СК-СО<sub>2</sub>: в ПК  $T_f=180$  К вместо 255 К без обработки, в ПСФ  $T_f=160$  К вместо 195 К без обработки и  $T_f=195$  К вместо 255 К без обработки. Установленное понижение  $T_f$  проиллюстрировано на рис.6. Анализируется уменьшение разности энтальпий конформаций зондов в полимерах до и после

СК-СО<sub>2</sub> обработки. Обсуждается влияние сверхкритической флюидной СО<sub>2</sub>-обработки на пористость ПСФ и ПК.

**Таблица 3.** Температуры замораживания конформационной подвижности зондов в полисульфоне и поликарбонате до и после сверхкритической флюидной СО<sub>2</sub>-обработки

Зонд	$V_p^{\#}, \text{Å}^3$	$T_f, \text{K}$		Релаксатор
		до СК-СО <sub>2</sub>	после СК-СО <sub>2</sub>	
<i>Полисульфон</i>				
ДХЭ	24	195±15	160±10	
ТХЭ	42	260±10	195±10	
ТБЭ	57	255±10	200±10	
<i>Поликарбонат</i>				
ДХЭ	24	240±10	180±5	



**Рис. 6.** Зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения зонда в полимере от обратной температуры без обработки (●) и после обработки (▼) сверхкритическим диоксидом углерода для систем а) 1,1,2,2-тетрахлорэтан в полисульфоне и б) 1,2-дихлорэтан в поликарбонате

В четвертой главе описывается разработка и адаптация гибридного подхода на основе генетического алгоритма (ГА) с вещественным кодированием и вейвлет-анализа. Приведен обзор основных новейших методов, используемых для решения задач оптимизации. Проанализированы преимущества и недостатки использования ГА. Представлены существующие модели и варианты ГА и обоснован подбор вида операторов, типа кодирования и модели для разработанного ГА. Подробно изложен предложенный способ адаптации ГА под решение обратных некорректных задач спектроскопии, суть которого заключается в следующем (рис. 7). Допустим, имеется сложный экспериментальный контур, который следует разложить на элементарные компоненты (шаг 1). Сначала генерируется начальный набор параметров компонент спектра, вводятся их количество и центры (шаг 2).

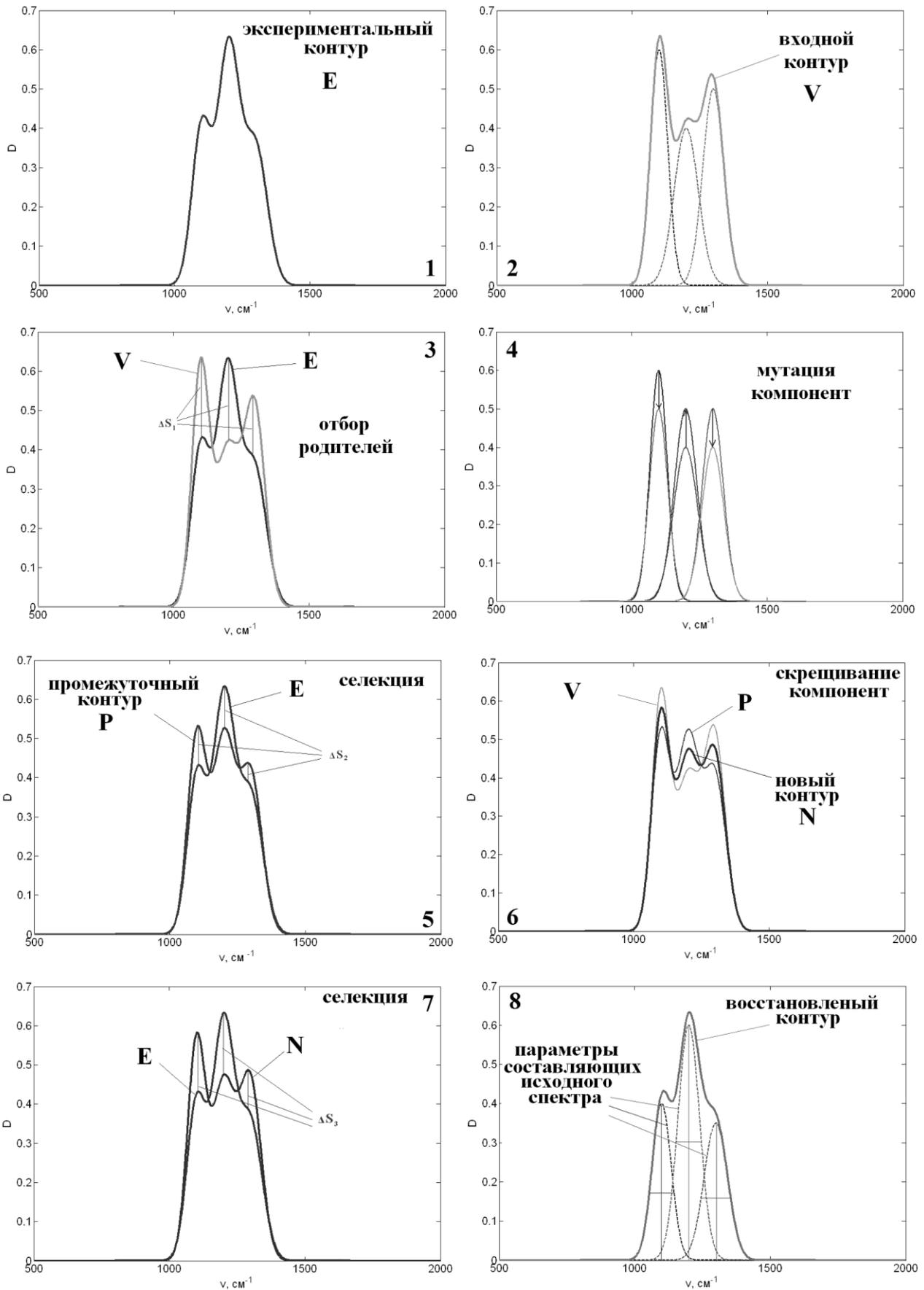


Рис. 7. Схема работы предложенного генетического алгоритма.

На первом этапе работы ГА производится оценка ошибки между входным контуром и экспериментальным в каждом диапазоне, центром которого является элементарная составляющая спектра (шаг 3). Далее, используя оператор динамической направленной мутации, производится формирование промежуточного поколения (шаг 4). На этапе второго отбора снова вычисляется покомпонентная ошибка на каждом диапазоне, но между промежуточным контуром и входным (шаг 5). Далее происходит покомпонентное скрещивание (шаг 6) и создание нового поколения, для которого так же вычисляется ошибка восстановления по сравнению с экспериментальным контуром (шаг 7). В конце текущей итерации из входного, промежуточного и нового контура выбирается контур с наименьшей ошибкой ( $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_3$ ) и передается в качестве входного контура в новую итерацию цикла. В итоге (шаг 8) мы имеем контур, восстанавливающий исходный экспериментальный контур с заданной точностью.

В пятой главе приведены результаты обработки модельных и экспериментальных спектров с помощью ГА. Проверка достоверности и эффективности разложения спектров с помощью предложенного подхода проводилась на модельных контурах, состоящих из двух, трех и шести полос, в присутствии белого и цветного шума в сравнении с методом наименьших квадратов (МНК). Выбор именно МНК для сравнения связан с тем, что в большинстве пакетов обработки спектральных данных МНК является встроенным инструментом. На рис. 8 приведены результаты обработки модельных спектров со сложной, неразрешенной структурой с помощью ГА и МНК. Из рис. 8 видно, что МНК достоверно «подгоняет» суммарный контур, однако параметры отдельных компонент восстанавливает некорректно. ГА корректно восстанавливает параметры отдельных компонент и суммарный модельный контур.

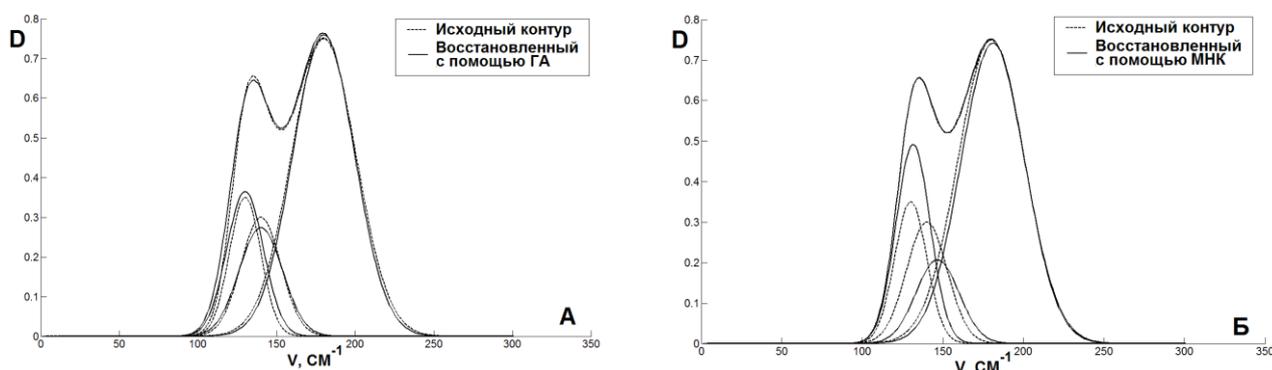


Рис. 8. Восстановление модельного контура, составленного из трех гауссианов, с помощью ГА (а) и МНК (б). Сплошные линии – модельный контур и его составляющие, пунктирные линии - восстановленный контур и его составляющие

Проанализирована структура шума, присутствующего в экспериментальных сигналах, и установлено, что шум носит цветной характер. МНК не является методом, устойчивым к цветному шуму, поэтому в данном случае

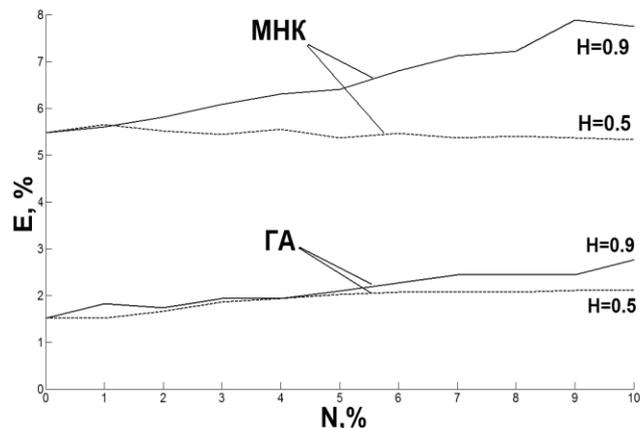


Рис. 9. Суммарная относительная ошибка восстановления  $E$  модельного контура для разных уровней шума  $N$  и показателей Херста ( $H$ )

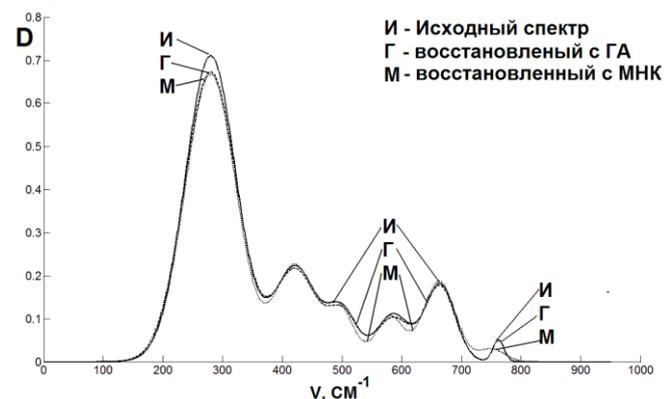


Рис. 10. Восстановление исходного модельного контура с помощью ГА и МНК при уровне шума 10% и показателе Херста  $H=0.9$

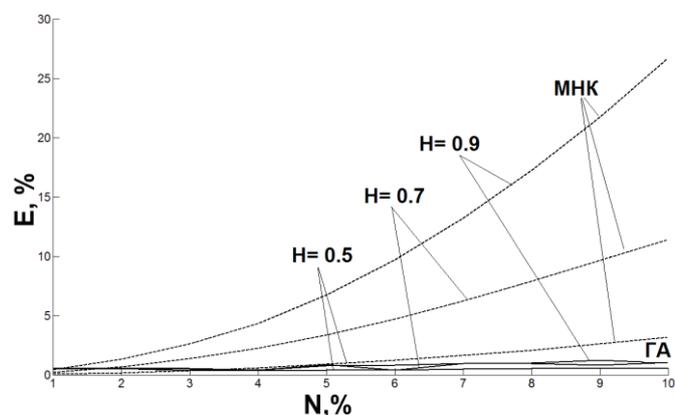


Рис. 11. Относительная ошибка восстановления  $E$  в зависимости от уровня шума  $N$  при использовании ГА и МНК и наложении шума с разными показателями Херста ( $H$ )

целесообразнее использовать ГА. На рис. 9 для шумов с разным показателем Херста  $H$  ( $H=0.5$  – белый шум,  $H=0.9$  – цветной низкочастотный шум) приведена суммарная относительная ошибка восстановления исходного контура  $E$  (модель из рис. 8) с помощью ГА и МНК в зависимости от уровня шума  $N$ , накладываемого на исходный сигнал. Как видно из рис.9, ГА является более устойчивым к присутствию в сигнале шума и наличию в спектре близкорасположенных и сильноперекрывающихся компонент.

Проанализирована эффективность восстановления с помощью ГА и МНК модельного спектра, состоящего из 6 компонент. На рис. 10 и 11 приведены результаты, по которым видно, что в случае белого шума ( $H=0.5$ ) и малого относительного уровня шума использование МНК для восстановления сложного шестикомпонентного контура дает лучшие результаты по сравнению с ГА. Вместе с тем, когда шум имеет низкочастотную структуру ( $H>0.5$ ) или на модельный контур накладывается шум с большим относительным уровнем, то решение, полученное с помощью МНК, оказывается неверным. В то же время на рис. 11 видно, что в исследованном интервале относительного уровня шума до 10%

ошибка восстановления сложного контура с использованием ГА не превышает одного процента и слабо зависит от показателя Херста. Таким образом, применение ГА показывает устойчивость в поиске решения независимо от структуры шума и его относительного уровня в случае многокомпонентного контура.

Приведены результаты обработки экспериментальных ИК-Фурье спектров систем полимер + зонд, полученных в рамках исследования локальной молекулярной подвижности и релаксационных свойств полимеров, для которых получение температур вторичных релаксационных переходов с помощью метода конформационных зондов затруднено сильным перекрыванием полос полимера и конформационно-чувствительных полос зонда. На рис. 12 приведен восстановленный с помощью предложенного генетического алгоритма ИК-спектр 1,1,2,2-тетрахлорэтана (ТХЭ) в поливинилбутирале (ПВБ). На рис. 13 приведена полученная температурная зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос зонда в полимере. На рис. 14 и 15 приведены результаты аналогичных исследований для зонда 1,2-дипаранитрофенилэтан (ДПНФЭ) в полистироле (ПС).

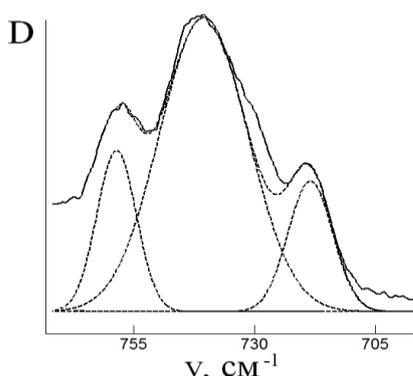


Рис.12. Экспериментальный спектр системы ТХЭ в ПВБ при температуре 300 К, восстановленный с помощью генетического алгоритма.

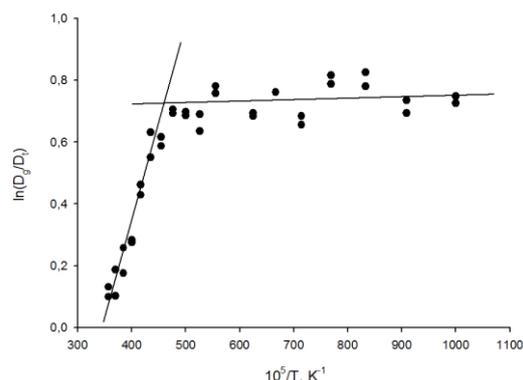


Рис. 13. Зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос от обратной температуры для ТХЭ в ПВБ.

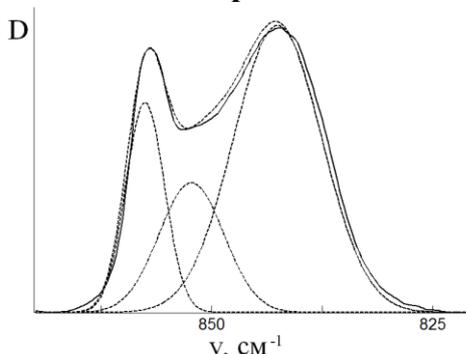


Рис.14. Экспериментальный спектр системы ДПНФЭ в ПС при температуре 300 К, восстановленный с помощью генетического алгоритма.

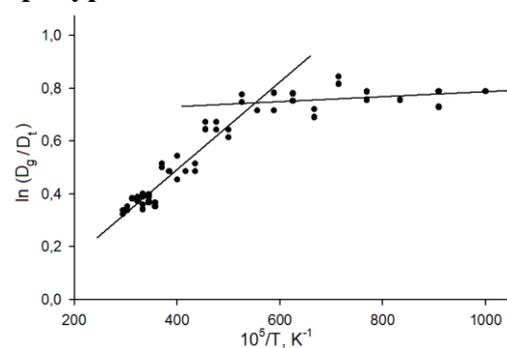


Рис. 15. Зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос от обратной температуры для ДПНФЭ в ПС.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С помощью ИК-спектроскопического метода конформационных зондов установлено, что ниже температуры стеклования в поликарбонате происходит вторичный релаксационный переход при температуре  $\sim 255$  К, обусловленный локальной подвижностью (поворотами) бензольных колец, присоединенных с одной стороны к атому кислорода, а с другой стороны к группе  $C(CH_3)_2$ .

2. Установлено, что ниже температуры стеклования в полисульфоне имеются два вторичных релаксационных перехода при температурах 195 и 255 К: первый относится к замораживанию вращения бензольного кольца вокруг связей  $C-O$  и  $C-SO_2$ , второй связан с вращением бензольного кольца вокруг связей  $C-O$  и  $C-C(CH_3)_2$ .

3. В стеклообразном поливинилбутирале имеют место два вторичных релаксационных перехода. Первый происходит при температуре 180 К и связан с прекращением локальной подвижности боковой  $C_2H_5$ -группы. Вторым релаксационным переходом является замораживание вращения боковой  $C_3H_7$ -группы.

4. Обработка поликарбоната и полисульфона диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии вызывает понижение температур соответствующих вторичных релаксационных переходов в данных полимерах, что обусловлено увеличением эффективных размеров подвижных элементов свободного объема. Показано, что такая обработка приводит к уменьшению разности энтальпий конформаций зондов в полимере, что также свидетельствует об увеличении размеров подвижных микрополостей.

5. Показано, что предложенный подход на основе последовательного использования вейвлет-анализа и генетического алгоритма с вещественным кодированием для обработки ИК-фурье-спектров позволяет корректно разделять сложные экспериментальные и модельные спектры, определять параметры составляющих полос поглощения. Предложенный подход апробирован для разделения ИК-спектров в случаях: двух, трех и шести составляющих, близкорасположенных сильно ерекрывающихся компонент и в условиях присутствия в сигнале цветного и белого шума с уровнем до 10%.

### Список работ, опубликованных по теме диссертации:

*Статьи в журналах из перечня ВАК РФ:*

1. Шаймухаметова, Э.Р. Применение генетического алгоритма для обработки ИК-Фурье спектров полимеров / Э.Р. Шаймухаметова, Д.З. Галимуллин, Д.И. Камалова, М.Э. Сибгатуллин, М.Х. Салахов // Ученые записки Казанского университета. - 2010. - Т. 152, кн. 3. - С. 185-192.

2. Шаймухаметова, Э.Р. Применение генетического алгоритма и вейвлет-анализа для интерпретации ИК-Фурье-спектров разветвленных полиметилметакрилатов / Э.Р. Шаймухаметова, Д.З. Галимуллин, Д.И. Камалова, М.Э. Сибгатуллин, М.Х. Салахов // Известия РАН. Серия физическая. -2010. - Т. 74, № 7. - С. 1002 – 1005.
3. Шаймухаметова, Э.Р. Изучение вторичных релаксационных переходов в полисульфоне и поликарбонате методом конформационных зондов / Д.И. Камалова, Э.Р. Шаймухаметова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011.- Т. 78, №4. - С. 541-546.
4. Шаймухаметова, Э.Р. Влияние характера шума на разложение сложных спектральных контуров / Э.Р. Шаймухаметова, Д.З. Галимуллин, М.Э. Сибгатуллин, Д.И. Камалова, М.Х. Салахов // Известия РАН. Серия Физическая. - 2012. - Т. 76, № 3. - С. 247-249.
5. Шаймухаметова, Э.Р. Низкотемпературные релаксационные процессы в пористых мембранных полимерах и влияние на них сверхкритического диоксида углерода / Д.И. Камалова, М.Х. Салахов, Э.Р. Шаймухаметова // Ученые записки Казанского университета. - 2012. - Т. 154, кн. 3. - С. 5-10.

*Статьи в рецензируемых сборниках конференций:*

1. Шаймухаметова, Э.Р. Разложение сложных контуров в молекулярной спектроскопии с помощью нейронных сетей и генетического алгоритма / Э.Р. Шаймухаметова // Итоговая научно-образовательная конференция студентов КГУ. Сборник статей. - Казань: КГУ.- 2009. - С. 130-134.
2. Шаймухаметова, Э.Р. Исследование возможности использования генетического алгоритма в качестве метода обработки спектроскопических данных / Э.Р. Шаймухаметова, Д.З. Галимуллин, Д.И. Камалова, М.Э. Сибгатуллин, М.Х. Салахов // 13 международная молодежная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». Сборник статей. - Казань: КГУ. - 2009. - Вып. 13. - С. 283-287.
3. Шаймухаметова, Э.Р. Решение задачи разложения и интерпретации сложных экспериментальных и модельных спектров на основе генетических алгоритмов / Э.Р. Шаймухаметова, Д.З. Галимуллин, Д.И. Камалова, М.Э. Сибгатуллин, М.Х. Салахов // Материалы II Волжской региональной молодежной научной конференции «Радиофизические исследования природных сред и информационные системы». - Казань: КГУ. - 2009. - С. 131-135.
4. Шаймухаметова, Э.Р. Разложение двухкомпонентного контура на составляющие с использованием эволюционных алгоритмов / Д.О. Поварова, Э.Р. Шаймухаметова, Д.З. Галимуллин, М.Э. Сибгатуллин // 14 международная молодежная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». Сборник статей. - Казань: Казанский университет. - 2010. - Вып. 14. - С. 122-125.

5. Шаймухаметова, Э.Р. Изучение внутреннего вращения в поликарбонате и полисульфоне методом конформационного зонда / Э.Р. Шаймухаметова, Д.И. Камалова // Третья Волжская региональная молодежная научная конференция «Радиофизические исследования природных систем и информационные системы». Сборник статей. - Россия, Зеленодольск. - 2010.  
URL: <http://green.ksu.ru/content/vrmnk3/index.html>
6. Шаймухаметова, Э.Р. Определение структуры цветного шума в экспериментальных ИК-Фурье-спектрах / Э.Р. Шаймухаметова, Д.З. Галимуллин, Д.И. Камалова, М.Э. Сибгатуллин, М.Х. Салахов // 15 международная молодежная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». Сборник статей. - Казань: Казанский университет. - 2011. - Вып. 15. - С. 131-135.
7. Шаймухаметова, Э.Р. Исследование влияния сверхкритического CO<sub>2</sub> на пористость полисульфона после процесса сверхкритической флюидной экстракции / Э.Р. Шаймухаметова, Д.И. Камалова // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук». - Казань-Зеленодольск: КФУ. - 2012. - Ч. 1. - С. 132- 135.
8. Шаймухаметова, Э.Р. Анализ вторичных релаксационных переходов и локальной молекулярной динамики поливинилбутираля по ИК-фурье-спектрам / Э.Р. Шаймухаметова, Д.И. Камалова, М.Х. Салахов // 16 международная молодежная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». Сборник статей. - Казань: Казанский университет. - 2012. - Вып. 16. - С. 184-188.
9. Шаймухаметова, Э.Р. Математическая обработка ИК-фурье спектров с использованием генетического алгоритма / Э.Р. Шаймухаметова, Д.З. Галимуллин, Д.И. Камалова, М.Э. Сибгатуллин, М.Х. Салахов // 16 международная молодежная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». Сборник статей. - Казань: Казанский университет. - 2012. - Вып. 16. - С. 180-183.

*Тезисы докладов в сборниках конференций:*

1. Шаймухаметова, Э.Р. Разработка и применение методики на основе генетического алгоритма для обработки сложных ИК-Фурье спектров полиметилметакрилатов / Э.Р. Шаймухаметова // Материалы научно-практической конференции студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города. - Казань. - 2010. - С.104-106.
2. Shaymukhametova, E.R. FTIR Spectroscopic study of secondary relaxation transitions and local mobility of benzene rings of main polymer chain / D.I. Kamalova, I.M. Kolyadko, A.B. Remizov, E.R. Shaymukhametova // Book of Abstracts of Second International Conference on «Transient chemical structure in dense media» - France, Paris. - 2010 - P. 73.

3. Шаймухаметова, Э.Р. Исследование локальной подвижности бензольных колец в полисульфоне и поликарбонате / Э.Р. Шаймухаметова // Материалы XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». – Москва: МГУ. - 2011. - С.6-7.  
URL: [http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2011/structure\\_27\\_1293.htm](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_27_1293.htm)
4. Шаймухаметова, Э.Р. Молекулярные движения в полисульфоне и поликарбонате ниже температуры стеклования / Э.Р. Шаймухаметова // Сборник тезисов XVIII Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Структура и динамика молекулярных систем». – Казань. - 2011. - С.157.
5. Shaymukhametova E. Hybrid genetic algorithm for the spectroscopic data processing / E. Shaymukhametova // International Student Conference «Science and Progress. Conference Abstracts. - St. Petersburg. - 2011. - P. 172.
6. Шаймухаметова, Э.Р. Оценка эффективности работы генетического алгоритма в условиях цветного шума для разложения спектральных контуров / Э.Р. Шаймухаметова // Материалы XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». – Москва: МГУ. - 2012.  
URL: [http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2012/structure\\_26\\_1874.htm](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_26_1874.htm)
7. Шаймухаметова, Э.Р. Сравнительный анализ разложения сложного триплета в присутствии цветного шума с помощью генетического алгоритма и метода наименьших квадратов» / Э.Р. Шаймухаметова // Сборник тезисов IV Молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование и информационные технологии». – Казань: IT Park. - 2012. - С. 17.
8. Shaymukhametova, E.R. Influence of impregnation with supercritical CO<sub>2</sub> on secondary relaxation transition in porous polymers: FTIR spectroscopic study / D.I. Kamalova, E.R. Shaymukhametova, A.B. Remizov // Book of abstracts of EuPoc 2012 «Porous polymer-based system: from design to application». - Italy, Gargnano. - 2012.- P. 91.
9. Shaymukhametova, E.R. Local molecular dynamics in glassy polyvinylbutyral: conformational probes method combined with genetic algorithm for treatment of FTIR spectra / D.I. Kamalova, E.R. Shaymukhametova // Book of abstracts of EuPoc 2012 «Porous polymer-based system: from design to application». - Italy, Gargnano. - 2012.- P. 117.