

Особенности температурной зависимости конформационной динамики полимеров

© А.И. Слуцкер, Ю.И. Поликарпов*, Д.Д. Каров*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: AlexanderSlutsker@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 сентября 2008 г.)

В широких диапазонах частот и температур проведены измерения диэлектрических и механических потерь в аморфном полярном полимере — поливинилацетате (ПВА). Установлена нелинейная (в аррениусовских координатах) температурная зависимость частоты конформационных переходов, определившая температуру размораживания конформационной динамики ПВА (~ 300 К). Эта температура оказалась близкой температуре квантового размораживания одной из мод молекулярной динамики ПВА (данные спектроскопии комбинационного рассеяния). Сделано предположение, что найденное снижение барьера конформационных переходов с температурой обусловлено ослаблением межмолекулярного взаимодействия и увеличением свободы подстройки соседних звеньев в окрестности конформационного перехода, вызванными возбуждением молекулярной динамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00148-а).

PACS: 61.41.+e, 65.90.+i

1. Введение

В полимерах — телах, построенных из цепных молекул, — наряду с присущей всем твердым телам вибрационной динамикой (высокочастотные колебания атомов сравнительно малой амплитуды) существует специфическая форма динамики — конформационная. Эта форма динамики обусловлена возможностью вращения звеньев цепной молекулы вокруг скелетных ковалентных связей, которое вследствие отличия валентных углов в скелете макромолекулы от 180° (валентные углы в скелетах карбоцепных макромолекул составляют $\alpha \approx 109^\circ$) приводит к резким изменениям формы участка цепной молекулы (схема на рис. 1) [1–3]. Такой участок, минимально состоящий из четырех скелетных атомов и соответственно из четырех скелетных связей и изменяющий свою форму при вращении вокруг средней связи, носит название конформера. Конформер, имеющий форму плоского зигзага (рис. 1, *a*), принято называть транс-конформером (*t*). Транс-конформер при повороте вокруг средней связи (как правило на 120°) переходит в неплоскую „свернутую“ форму, носящую название гош-конформера (*g*) (рис. 1, *b*). Переходы $t \rightarrow g$ (и обратно $g \rightarrow t$) происходят с преодолением потенциального барьера U_{conf} , включающего следующие составляющие [1–3]: 1) взаимодействие боковых соседних (по цепи) привесков, определяющих „барьер внутреннего вращения“; 2) энергию упругого деформирования прилегающих участков макромолекулы (соседних конформеров); 3) энергию межмолекулярного взаимодействия (энергию когезии). Переходы $t \leftrightarrow g$ носят название конформационных пе-

реходов и являются элементарными актами общего понятия конформационной динамики в полимерном теле.

Характерные значения U_{conf} в полимерах составляют ~ 0.2 eV. Поэтому в области температур ~ 100 – 500 $U_{\text{conf}} \gg kT$ ($k = 8.6 \cdot 10^{-5}$ eV/K — постоянная Больцмана) и преодоление барьеров конформационных переходов происходит за счет локальных флуктуаций тепловой энергии (E_{fl}) при условии $E_{\text{fl}} \geq U_{\text{conf}}$. Тогда среднее время ожидания конформационного перехода определяется средним временем ожидания флуктуаций энергии [4] и составляет

$$\tau_{\text{conf}} \approx \tau_0 \exp(U_{\text{conf}}/kT), \quad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12}$ – 10^{-13} s, а средняя частота обратимых конформационных переходов

$$\nu_{\text{conf}} \approx 1/2\tau_{\text{conf}} \approx \exp(-U_{\text{conf}}/kT)/2\tau_0. \quad (2)$$

Выражения (1) и (2) устанавливают резкую зависимость интенсивности конформационной динамики от темпера-

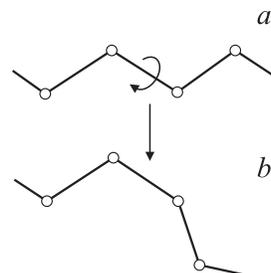


Рис. 1. Схема конформеров и конформационного перехода. *a* — транс-конформер, *b* — гош-конформер.

туры. Именно эта зависимость определяет изменения многих свойств полимеров при повышении температуры: 1) переход полимера из „хрупкого“ (застеклованного) состояния в высокоэластическое с резким (на порядок) падением модуля упругости; 2) резкое возрастание теплоемкости и коэффициента термического расширения; 3) падение скорости и рост затухания акустических волн; 4) изменение диэлектрических характеристик.

В разработке конформационной динамики полимеров остаются открытыми некоторые вопросы. В частности, нуждаются в объяснении реальная зависимость конформационной частоты от температуры и значения температуры размораживания конформационной динамики. Выяснение этих вопросов является задачей настоящей работы.

2. Методы исследования

Методы исследования конформационного состояния и конформационных процессов в полимерах разнообразны. Метод инфракрасной спектроскопии, где полосы поглощения, отвечающие колебаниям t - и g -конформеров различны, позволяет непосредственно регистрировать и измерять концентрации t - и g -конформеров [5,6]. Однако определять частоту переходов $t \leftrightarrow g$ здесь затруднительно. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии по зависимости изменения теплоемкости от скорости подъема температуры позволяет судить о динамике конформационных переходов [7], но небольшой диапазон вариации скорости нагрева (один-два порядка) дает ограниченную информацию. Наиболее информативными являются резонансно-динамические методы исследования конформационной динамики: измерение потерь энергии переменных полей (механических и электрических), действующих на полимеры [8]. Эти методы и выбраны в настоящей работе. В основе названных методов лежат два связанных между собой общих положения относительно актов, происходящих с преодолением барьера: 1) поле снижает барьер для перехода вдоль направления действия поля и повышает барьер перехода против поля; 2) при переходе по полю происходит захват энергии поля (потери энергии поля), а при переходе против поля — передача энергии полю.

Механические поля (растягивающие или сжимающие напряжения) и электрические поля (для полярных полимеров, в которых звенья макромолекул обладают дипольными моментами) влияют на барьеры конформационных переходов в полимерах. Размеры t - и g -конформеров различны (осевая длина t -конформера больше, чем g -конформера (рис. 1)). С изменением длины конформера при переходе его из одного состояния в другое и связана работа поля (положительная или отрицательная).

При приложении постоянного поля к полимерному телу (ансамблю конформеров) сначала происходит больше переходов по полю, чем против поля, но затем, через

некоторое время — время релаксации τ_r ($\tau_r \approx \tau_{\text{conf}}/2$) — устанавливается новое равновесное соотношение концентраций g - и t -конформеров, при котором числа переходов по полю и против поля равны. В таком равновесном состоянии захваты и отдачи энергии поля компенсируются, и потерь энергии поля не происходит.

Обратимся к действию переменного поля с частотой ν_f . Для низких частот поля $\nu_f \ll \nu_{\text{conf}}$ за полупериод колебаний поля происходит много циклов конформационных переходов, в которых в силу квазиравновесных условий захваты и отдачи энергии компенсируют друг друга, и потери здесь малы. При высоких частотах $\nu_f \ll \nu_{\text{conf}}$ конформационные переходы происходят при случайных значениях поля (по знаку и величине), и тогда имеется статистическая компенсация захватов и отдач энергии поля, так что и здесь потери малы.

Интересен случай резонанса: $\nu_f \approx \nu_{\text{conf}}$. Здесь на первом полупериоде действия поля преобладают переходы по полю приводит к захвату энергии поля — потерям энергии. А на втором полупериоде, когда поле изменило знак, опять преобладают переходы по полю и опять имеют место потери энергии. Таким образом, именно при условии $\nu_f \approx \nu_{\text{conf}}$ должны проявляться относительно большие потери энергии поля.

На отмеченном „запаздывании“ установления равновесного конформационного состояния основано описание действия на полимер переменных по знаку гармонических полей [8]. Принимается, что в поле с круговой частотой $\omega_f = 2\pi\nu_f$ накопление переходов по полю происходит гармонически с такой же частотой, но со сдвигом по фазе на угол δ . Сдвиг по фазе вызывает потери энергии поля, величина которых пропорциональна $\text{tg } \delta$. Приближенно [8]

$$\text{tg } \delta \propto \omega_f \tau_r / [1 + (\omega_f \tau_r)^2]. \quad (3)$$

Из (3) следует, что максимум потерь имеет место при $\omega_f \tau_r \approx 1$. Отсюда $\nu_f = 1/2\pi\tau_r \approx 1/\pi\tau_{\text{conf}}$, что близко к полученному выше из рассуждений резонансному условию для потерь: $\nu_f \approx \nu_{\text{conf}} \approx 1/2\tau_{\text{conf}}$.

Найденные резонансные условия можно наглядно проиллюстрировать на примере с одиночным конформером в переменном поле. Допустим, что конформер „дождался“ флуктуации энергии на первом полупериоде поля (это достаточно вероятно при условии $\nu_f \approx \nu_{\text{conf}}$) и скачком совершил переход по полю, вызвав потери энергии поля. Обратный переход может произойти через время $\sim \tau_{\text{conf}}$. Но за это время поле изменит свой знак, так что обратный переход произойдет опять по полю и вновь вызовет потери энергии поля. Дальнейшие переходы конформера могут повторяться с подобной энергетикой. Таким образом, и на переходах одиночного конформера можно увидеть резонансные условия увеличения потерь энергии поля: условие близости частоты поля частоте обратимых конформационных переходов. Такая ситуация с конформером в переменном поле похожа на ситуацию с передачей энергии переменного

электрического поля заряженной частице в циклотроне, когда электрическое поле между дуантами циклотрона меняет знак с частотой полуоборота частицы в магнитном поле внутри дуантов, так что каждый проскок частицы между дуантами происходит по направлению электрического поля с захватом энергии этого поля.

Резонанс между частотами колебаний поля и частотами конформационных переходов (определяемыми частотами соответствующих локальных флуктуаций тепловой энергии) может быть назван флуктуационным резонансом. Его отличаем от привычных механических и электрических резонансов является то, что частота конформационных переходов ν_{conf} — это в значительной мере усредненная величина, которая резко, экспоненциально зависит от температуры. Но поскольку имеются основные черты резонансного явления (перекачка энергии при близости частот внешних и внутренних „колебаний“), термин „флуктуационный резонанс“ представляется уместным.

В соответствии с условием резонанса $\nu_f \approx \nu_{\text{conf}} \approx \exp(U_{\text{conf}}/kT)/2\tau_0$ максимумы потерь должны наблюдаться: 1) на определенной частоте поля ν_f при заданной температуре T ; 2) при определенной температуре T_m на заданной частоте поля ν_f , при этом $T_m = U_{\text{conf}}/k \ln(2\nu_f \tau_0)$.

Таким образом, образуются экспериментальные возможности нахождения важной характеристики конформационной динамики — частоты конформационных переходов, установления ее зависимости от температуры, определения барьеров переходов.

3. Экспериментальное исследование конформационной динамики

Удобным объектом здесь оказался аморфный полимер — поливинилацетат (ПВА). Структурная формула звена ПВА $[-\text{CH}_2-\text{CRH}-]_n$. Боковой радикал R ($-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$) имеет значительный дипольный момент $\mu = 2.3 \text{ D}$ ($1 \text{ D} = 1 \text{ Дебай} = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) [9], что определяет высокую полярность ПВА и обеспечивает большие, легко измеряемые диэлектрические потери.

Измерения диэлектрических потерь ПВА проводились с применением комплекса установок, перекрывающих область частот от $3 \cdot 10^{-2}$ до 10^7 Hz в диапазоне температур 300–400 К. Проводились также измерения механических потерь в ПВА в более узком интервале частот $3 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^2 \text{ Hz}$. Во всех случаях характеристикой потерь выступал $\text{tg } \delta$ и находились зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры при разных частотах как электрических, так и механических полей.

На рис. 2, *a* представлены примеры измеренных для диэлектрических потерь зависимостей $\text{tg } \delta_E(T)$ при трех частотах электрического поля. Можно видеть хорошо разрешающиеся пики потерь. С ростом частоты электрического поля ν_E пики перемещаются в сторону повышения температуры. Для каждого пика определяется

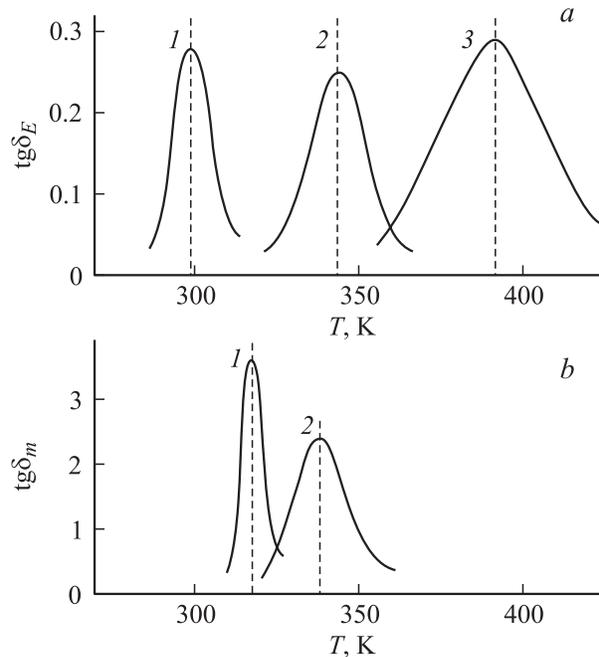


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрических (*a*) и механических (*b*) потерь в поливинилацетате при различных частотах. *a* — частота электрического поля $\nu_E = 3 \cdot 10^{-2}$ (1), $1.6 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ (2), $6 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ (3); *b* — частота механического поля $\nu_m = 3 \cdot 10^{-2}$ (1) и $4.7 \cdot 10^2 \text{ Hz}$ (2).

температура T_m — температура, отвечающая центру тяжести пика. Этим самым на основе условия резонанса $\nu_E \approx \nu_{\text{conf}}$ находят частоты конформационных переходов, отвечающие температуре $T = T_m$. По данным рис. 2, *a* с включением подобных данных для промежуточных частот находим зависимость $\nu_{\text{conf}}(T)$, которая в аррениусовских координатах $\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$ представлена на рис. 3. Как видно, эта зависимость является криволинейной.

Данные о криволинейности зависимости $\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$ для ряда полимеров, следующие из диэлектрических измерений, содержатся в работах [10–12].

На рис. 2, *b* представлены примеры измеренных в ПВА механических потерь — зависимостей $\text{tg } \delta_m(T)$ при двух частотах механического поля. И здесь видно смещение максимумов потерь в сторону более высоких температур с ростом частоты. По данным рис. 2, *b* с включением данных для других частот находим зависимость $\nu_{\text{conf}}(T)$, которая представлена на рис. 3 (кривая *b*). Можно видеть достаточную близость зависимостей $\nu_{\text{conf}}(T)$, найденных по диэлектрическим и механическим измерениям.

Это важное обстоятельство свидетельствует о том, что природа диэлектрических и механических потерь фактически одинакова и заключается в единстве элементарных актов регистрируемой динамики, на барьеры переходов в которых электрические и механические поля действуют подобным образом.

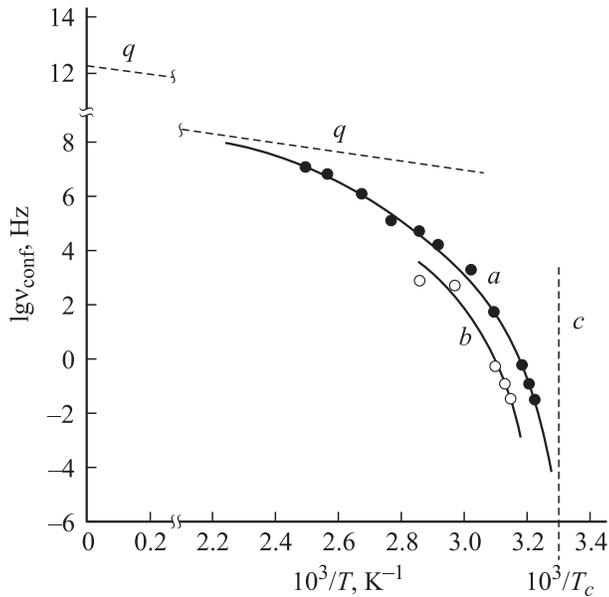


Рис. 3. Температурная зависимость частоты конформационных переходов в поливинилацетате. Кривая *a* получена по измерениям диэлектрических потерь, кривая *b* — по измерениям механических потерь; *q* и *c* — асимптоты для кривой *a*.

4. Обсуждение результатов

Обсуждение сосредоточим на данных по диэлектрическим потерям, поскольку они охватывают существенно более широкий диапазон частот — около девяти десятичных порядков.

Выявленная нелинейность зависимости $\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$ позволяет детализировать молекулярную динамику полимера. Для зависимости $\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$ — кривая *a* на рис. 3 — можно наметить две асимптоты. При высоких температурах ($1/T \rightarrow 0$) асимптотой выступает наклонная прямая *q*, которая при $1/T = 0$ экстраполируется к значению $\lg \nu_f \approx 12$. В области низких температур намечается вертикальная асимптота *c* на температуре $T_c \approx 300$ К. В области повышенных температур зависимость $\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$ приближается к асимптоте *q* (рис. 3) и поэтому может быть аппроксимирована функцией $\nu_{\text{conf}} = \nu_0 \exp(-U_{\text{conf}}/kT)$, где $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Следует подчеркнуть, что значение $\nu_0 \approx 1/2\tau_{\text{conf}} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ является обоснованным теоретически и результатами компьютерного моделирования динамики атомов [4,13,14], что важно учитывать при определении барьера переходов по экспериментальным данным для зависимости $\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$. Исходя из функции $\nu_{\text{conf}} = \nu_0 \exp(-U_{\text{conf}}/kT)$, величину барьера U_{conf} можно находить двумя способами: либо как $U_{\text{conf}} = kT(\ln \nu_0 - \ln \nu_{\text{conf}})$; либо как $U_{\text{conf}} = -k\Delta \ln \nu_{\text{conf}}/\Delta(1/T)$.

При линейной зависимости $\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$ оба способа, естественно, приводят к одному и тому же значению U_{conf} . Из высокотемпературной части зависимости

$\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$, близкой к асимптоте *q* на рис. 3, получаем $U_{\text{conf}} \approx 0.4 \text{ eV}$. Такое значение U_{conf} является близким к величине барьера в элементарных актах так называемой β -релаксации ПВА, которая трактуется как одиночный конформационный переход при влиянии межмолекулярного взаимодействия и упругой деформации близлежащих звеньев макромолекулы ПВА [2,3,7]. Таким образом, для области повышенных температур (в районе ~ 400 К) можно заключить, что диэлектрические потери действительно отражают конформационную динамику, причем в форме одиночных конформационных переходов в макромолекулах ПВА.

Из рис. 3 видно, что с понижением температуры зависимость $\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$ становится все более крутой, приближаясь к вертикальной асимптоте *c*. Распространен способ описывать малые квазилинейные участки нелинейной зависимости $\lg \nu_{\text{conf}}(1/T)$ функцией $\nu_{\text{conf}} = A_i \exp(U_i/kT)$ и находить барьер как $U_i = -k\Delta \ln \nu_{\text{conf}}/\Delta(1/T)$. При этом игнорируется несоответствие предэкспоненты A_i теоретической величине $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$. В этом случае значение U_i не отвечает реальной величине барьера, поэтому U_i называют кажущейся величиной барьера [8,15]. Реальное значение барьера следует находить по соотношению $U_{\text{conf}} = kT(\ln \nu_0 - \ln \nu_{\text{conf}})$, используя теоретически обоснованное значение $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ [8,15]. Из данных рис. 3 тогда находим $U_{\text{conf}}(T)$, что представлено на рис. 4. Видно, что истинный барьер переходов возрастает с понижением температуры, асимптотически уходя к очень высоким значениям у температуры $T_c \approx 300$ К.

Причинами возрастания барьера конформационных переходов можно назвать: 1) увеличение устойчивости межмолекулярных связей с понижением температуры; 2) затруднение подстройки соседних звеньев при конформационных переходах. Таким образом, с понижением температуры возрастает эффективная жесткость цепной

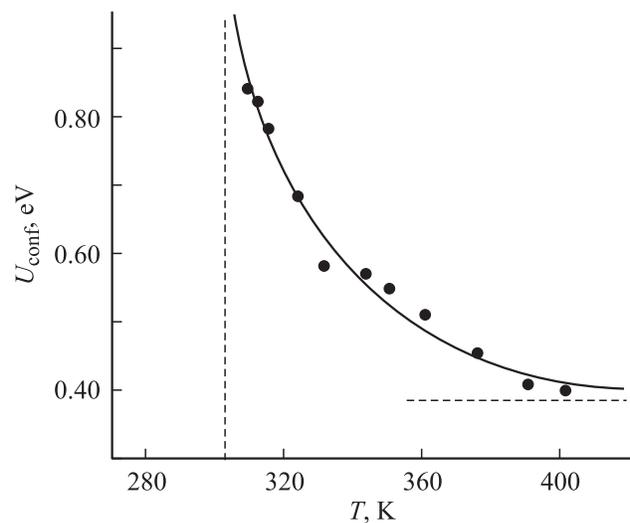


Рис. 4. Температурная зависимость барьера конформационных переходов в поливинилацетате.

молекулы, что и замедляет конформационную динамику вплоть до ее фактического прекращения при асимптотически определяемой температуре T_c . Следующее из рис. 3 значение $T_c \approx 300$ К практически совпадает со „статической температурой стеклования“ ПВА — температурой, характеризующей переход полимера из высокоэластического в застелованное (хрупкое) состояние [7]. Если двигаться от низких температур к высоким, то T_c тогда носит название температуры расстекловывания. Температуру T_c можно также называть температурой размораживания конформационной динамики. И здесь обращает на себя внимание резкость (по температуре) наступления конформационного размораживания (асимптота c на рис. 3). Создается впечатление, что при нагревании полимера от низких температур у температуры T_c в полимере происходит некоторое достаточно резкое изменение, приводящее к такому уменьшению барьера конформационных переходов, которое и обеспечивает размораживание конформационной динамики.

Вопрос о температуре расстекловывания полимеров является предметом различных теоретических разработок (попытожено в [7]), однако причины температурной резкости расстекловывания полимеров объяснения не находили. Поэтому приобретает смысл привлечение к рассмотрению конформационного размораживания еще одного фактора, характеризующегося достаточной резкой активизацией при какой-либо температуре. В качестве такого фактора можно предположительно назвать эффект квантового размораживания вибрационной (колебательной) динамики. Как известно, квантованность колебательной динамики приводит к тому, что эффективное тепловое возбуждение (размораживание) колебаний с частотой ν наступает достаточно резко вблизи температуры $T_{\text{exc}} \approx h\nu/3k$ (h — постоянная Планка), что видно на схеме (рис. 5) [16]. Тогда представляется интересным сопоставление температуры конформационного размораживания полимера с температурой квантового размораживания колебаний молекул в нем. Частоты различных мод колебаний определяются по соответствующим линиям в спектрах комбинационного (рамановского) рассеяния. На рис. 6 показан спектр комбинационного рассеяния для исследованного в настоящей работе полимера — ПВА [17]. Можно видеть ряд линий, среди которых выделяется своей интенсивностью линия на частоте $\nu = 620 \text{ cm}^{-1} = 1.9 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Температура размораживания колебаний этой частоты $T_{\text{exc}} \approx h\nu/3k \approx 300$ К. Как видно, температуры конформационного размораживания и квантового размораживания колебаний в этом полимере оказались близкими: $T_{\text{conf}} \approx T_{\text{exc}} \approx 300$ К. Точной идентификации линии 620 cm^{-1} в ПВА не приводится. Есть основания полагать, что эта линия отвечает одной из мод деформационных колебаний. Тогда можно предположить, что размораживание данных колебаний ведет к снижению барьера конформационных переходов, вызывая: 1) увеличение свободы „подстройки“ соседних звеньев при переходе; 2) нарушение межмолекулярных „мостиков“.

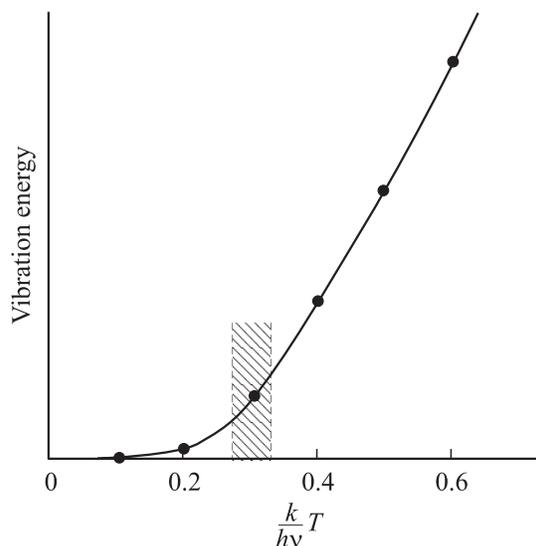


Рис. 5. Температурная зависимость энергии тепловых колебаний с частотой ν . Заштрихованная полоса обозначает температурную зону эффективного возбуждения (квантового размораживания) колебаний.

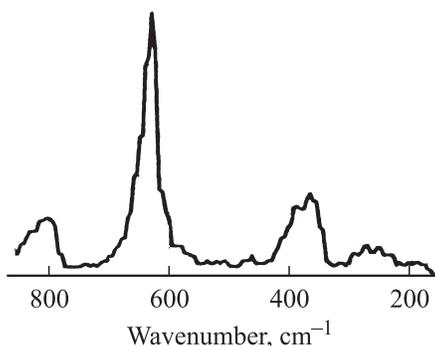


Рис. 6. Фрагмент спектра комбинационного рассеяния для поливинилацетата (по данным [17]).

Обоим процессам способствует то обстоятельство, что квант энергии данных колебаний $\Delta E = h\nu = 0.08 \text{ eV}$ имеет достаточно большую величину. Дальнейшее (после прохождения T_c) повышение температуры ведет к интенсификации возбужденных при T_c колебаний и тем самым — к дальнейшему снижению барьера конформационных переходов.

Таким образом, высказывается предположение, что резко выступающая температура конформационного размораживания, а следовательно, и температура расстекловывания полимера отвечают температуре квантового размораживания вибрационной динамики молекул. Подобные корреляции между температурами релаксационных переходов и температурами возбуждения колебательной динамики полимерных молекул были найдены ранее [8]. Для ряда полимеров установлена близость температур α - и β -релаксации температурам возбуждения деформационных и торсионных колебаний соответственно.

Разумеется, вопросы связи конформационной динамики и других релаксационных процессов в полимерах с квантовыми характеристиками вибрационной динамики полимерных молекул требуют дальнейшей экспериментальной разработки и расчетно-теоретического анализа.

Авторы признательны В.И. Веттегрёну за обсуждение и полезные советы.

Список литературы

- [1] М.В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН АССР, М.–Л. (1959). 466 с.
- [2] В.Г. Дашевский. Конформации органических молекул. Химия, М. (1974). 432 с.
- [3] Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. Физическая кинетика макромолекул. Химия, Л. (1986). 272 с.
- [4] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, М. (1975). 460 с.
- [5] J. Dechant, R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Akademie Verlag, Berlin (1972). 474 p.
- [6] П.М. Пахомов. Конформационная структура и механика полимеров, Изд-во ТГУ, Тверь (1999). 234 с.
- [7] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Л. (1990). 256 с.
- [8] Энциклопедия полимеров. Сов. энциклопедия, М. (1972). Т. 1. С. 62.
- [9] Энциклопедия полимеров. Сов. энциклопедия, М. (1972). Т. 1. С. 726.
- [10] П.Ф. Веселовский, А.И. Слуцкер. ЖТФ **25**, 7, 1204 (1955).
- [11] Г.П. Михайлов, А.М. Лобанов. ФТТ **5**, 7, 1917 (1963).
- [12] J. Koppelmann. Kolloid-Z. Z. Polymere **216/217**, 6 (1967).
- [13] А.И. Слуцкер, А.И. Михайлов, И.А. Слуцкер. УФН **164**, 4, 357 (1994).
- [14] А.И. Слуцкер. ФТТ **47**, 5, 777 (2005).
- [15] А.И. Слуцкер, Ю.И. Поликарпов, К.В. Васильева. ФТТ **44**, 8, 1529 (2002).
- [16] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [17] А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Физматлит, М. (2001). 582 с.
- [18] В.И. Веттегрень, С.В. Бронников, И.И. Иброгимов. Высокомолекуляр. соединения А **36**, 8, 1994).