

СМЕЩЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ ПРИ СТАТИСТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ МОЛЕКУЛЫ ПОЛИЭТИЛЕНА

В. А. Кособукин

Дана теоретическая оценка величины и знака смещения колебательных частот при статическом нагружении изолированной молекулы полиэтилена. Частоты вычислены из обыкновенного векового уравнения, которое выражается через силовые постоянные и геометрические параметры молекулярной цепи, зависящие от величины растягивающей силы. Результаты расчета для частот скелетного и валентных колебаний СН связей согласуются с экспериментом. Для деформационных колебаний боковых групп, содержащих атомы водорода, предсказывается смещение частот того же порядка величины, что и для исследованных уже экспериментально скелетных колебаний. Результаты работы имеют общий характер и справедливы для других полимеров, содержащих легкие боковые группы.

Смещение инфракрасных полос при статическом одноосном нагружении полимеров наблюдалось впервые на частотах, принадлежащих скелетным колебаниям макромолекул [1]. Теоретический анализ показал [2-4], что смещение таких частот связано в основном с деформацией молекулярных скелетов и изменением их силовых постоянных. Полученные экспериментальные и теоретические данные имеют важное практическое значение: на их основе разработана методика для анализа напряжений на молекулярных цепях в нагруженных полимерах [5, 6].

Для углеводородных и близких к ним по составу полимеров характерно наличие боковых групп, содержащих относительно легкие атомы водорода, причем на эти группы приходится основная доля колебательных степеней свободы молекул. Эффективная масса таких групп мала, поэтому можно ожидать, что даже малое изменение их геометрии и силовых постоянных даст ощутимое смещение соответствующих частот. Поведение частот, принадлежащих колебаниям боковых групп, при нагружении цепей представляет интерес по целому ряду причин. Так, скелетные колебания не всегда (пример тому полиэтилен) проявляются в спектре; в этом случае практическое использование колебаний других типов имеет принципиальное значение. Кроме того, из данных о смещении колебательных частот (при достаточном их количестве и условии, что смещение в основном связано с молекулярным ангармонизмом) в принципе можно оценивать величины ангармонических силовых постоянных, подобно тому как решается обратная спектроскопическая задача в динамике молекул.

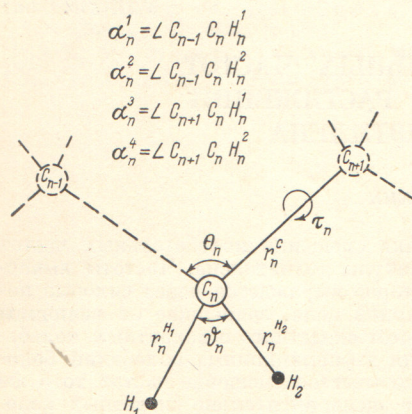
В данной работе теоретически оценена величина и знак смещения частот, разрешенных правилами отбора в инфракрасном спектре (ИКС), при нагружении изолированной молекулы полиэтилена. Основное внимание уделено деформационным колебаниям с участием атомов водорода, так как для них описанный эффект не изучался экспериментально.

Постановка задачи. Спектр полимерной цепи, к которой приложена статическая аксиальная сила, рассматриваем как спектр малых колебаний атомов относительно их положений равновесия в деформированной конфигурации [2-4]. Это означает, что колебательные частоты определяются из обычного векового уравнения

$$|GF - 4\pi^2 c^2 \nu^2 I| = 0, \quad (1)$$

которое выражается через силовые постоянные и геометрические параметры молекулы, зависящие от величины растягивающей силы. В формуле (1) в соответствии с [7] обозначено: G и F — матрицы кинематических и силовых взаимодействий, I — единичная матрица, s — скорость света, ν — частота в обратных сантиметрах.

Деформации внутренних координат, описывающих геометрию молекулы, определяются из системы уравнений равновесия, а зависящие от этих деформаций силовые постоянные гармонического приближения — из ангармонической потенциальной функции.



Повторяющаяся единица цепочки полиэтилена и внутренние координаты для нее.

Модель молекулы полиэтилена и вековые уравнения. В основу расчета положим модель бесконечно длинной цепи полиэтилена (ПЭ) и набор силовых постоянных модифицированного поля Юри—Брэдли (МПЮБ) для нее из работы [8]. Геометрия n -й повторяющейся единицы цепи описывается десятью внутренними координатами, показанными на рисунке, из которых только девять независимы. Лишнюю координату можно исключить при помощи линейаризованного уравнения связи между углами, имеющими общую вершину при атоме углерода,

$$\Delta\theta_n + \Delta\varphi_n + \sum_{i=1}^4 \Delta\alpha_n^i = 0, \quad (2)$$

Δ означает колебательное изменение координат.

Используя локальную симметрию цепи (группа C_{2v}), введем, как в [8], локальные координаты симметрии (в скобках указаны типы колебаний)

$$\left. \begin{aligned} \Delta r_n \text{ (симметричное валентное СН)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_n^{H_1} + \Delta r_n^{H_2}); \\ \Delta r_n \text{ (антисимметричное валентное СН)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_n^{H_1} - \Delta r_n^{H_2}); \\ \Delta \alpha_n \text{ (изгибное)} &= \frac{1}{2} (\Delta \alpha_n^1 + \Delta \alpha_n^2 + \Delta \alpha_n^3 + \Delta \alpha_n^4); \\ \Delta \alpha_n \text{ (маятниковое)} &= \frac{1}{2} (\Delta \alpha_n^1 - \Delta \alpha_n^2 + \Delta \alpha_n^3 - \Delta \alpha_n^4); \\ \Delta \alpha_n \text{ (веерное)} &= \frac{1}{2} (\Delta \alpha_n^1 + \Delta \alpha_n^2 - \Delta \alpha_n^3 - \Delta \alpha_n^4); \\ \Delta \alpha_n \text{ (крутильное)} &= \frac{1}{2} (\Delta \alpha_n^1 - \Delta \alpha_n^2 - \Delta \alpha_n^3 + \Delta \alpha_n^4). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Все другие координаты при преобразованиях симметрии переходят в себя. Далее факторизуем [8, 9] новые координаты при двух значениях разности фаз между колебаниями соседних повторяющихся единиц 0 и π (согласно [10], для бесконечной цепи ПЭ с винтовой осью 2-го порядка правилами отбора разрешены в ИКС только колебания с этими фазовыми сдвигами). После преобразования от внутренних к локально симметричным факторизованным координатам матрицы бесконечного порядка G и F расщепляются на субматрицы малых порядков.

Представляется полезным привести для спектроскопических целей аналитические выражения для элементов таких субматриц 1-го и 2-го порядков. Обозначим индексами i и j тип атомов (С или Н), лежащих на концах валентного угла φ_{ij} (имеющего всегда атом С при вершине), на расстоянии q_{ij} друг от друга. Пусть

$$s_{ij} = \frac{r_i - r_j \cos \varphi_{ij}}{q_{ij}}, \quad t_{ij} = \frac{r_i \sin \varphi_{ij}}{q_{ij}},$$

а $K(i)$, $H(ij)$ и $F(ij)$ — силовые постоянные соответственно валентной связи r_i (образованной атомами С и i), валентного угла и отталкивания между ближайшими валентно не связанными атомами. Для элементов матрицы F во внутренних координатах молекулы имеем формулы (элементы силовой матрицы обозначены согласно [8])

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= K(C) + 2F(CC)(s_{CC}^2 - 0.1t_{CC}^2) + 4F(CH)(s_{CH}^2 - 0.1t_{HC}^2); \\ A_1 &= F(CC)(s_{CC}^2 + 0.1t_{CC}^2); \quad H_0 = F(HH)(s_{HH}^2 + 0.1t_{HH}^2); \\ B_0 &= K(H) + 2F(CH)(s_{HC}^2 - 0.1t_{CH}^2) + F(HH)(s_{HH}^2 - 0.1t_{HH}^2); \\ N_{1/2} &= F(CH)\left(s_{CH}\sqrt{t_{CH}t_{HC}} - 0.1\frac{s_{HC}t_{HC}}{a}\right); \\ P_0 &= F(CH)(s_{CH}\sqrt{t_{CH}t_{HC}} - 0.1a s_{CH}t_{CH}); \\ E_0 &= H(CH) + F(CH)(t_{CH}t_{HC} + 0.1s_{CH}s_{HC}) + \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{z}{r_C r_H}; \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где $a = \sqrt{r_C/r_H}$; z — коэффициент молекулярного натяжения, связанный с избыточностью угловых координат (2); числовые множители 0.1 возникают из соотношения $F(ij) = -0.1F'(ij)$, $F'(ij)$ — коэффициент при линейном по Δq_{ij} члене МПЮБ [8]. Элементы матрицы G во внутренних координатах цепи вычисляются стандартным образом [7].

В локально симметричных факторизованных координатах элементы субматриц G и F в (1) приобретают вид (индекс при частоте обозначает номер колебательной ветви, согласно [8], а число в скобках — сдвиг фаз для соответствующих колебаний): для частот $\nu_6(0)$ и $\nu_7(0)$

$$\left. \begin{aligned} G_{11} &= \mu_C(1 - c\vartheta) + \mu_H, \quad G_{12} = \frac{\mu_C \sqrt{2}}{sz}(1 - c\vartheta)\left(acz - \frac{2}{a}\right), \\ G_{22} &= \frac{1}{s^2\alpha} \left[2\mu_C(1 - c\vartheta)\left(acz - \frac{2}{a}\right)^2 + \mu_H a^2(c\vartheta + s^2\alpha - c^2\alpha) \right], \\ F_{11} &= B_0 - H_0; \quad F_{12} = \sqrt{2}P_0; \quad F_{22} = E_0 - U_0 + V_0 + 2(E_1 - U_1) + V_1 - W_1; \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

для частот $\nu_6(\pi)$ и $\nu_8(\pi)$

$$\left. \begin{aligned} G_{11} &= \mu_C(1 - c\vartheta) + \mu_H, \quad G_{12} = \frac{\mu_C \sqrt{2}}{sz} a(1 - c\vartheta) c\alpha, \\ G_{22} &= \frac{a^2}{s^2\alpha} [2\mu_C(1 - c\vartheta) c^2\alpha + \mu_H(c\vartheta + s^2\alpha - c^2\alpha)], \\ F_{11} &= B_0 - H_0, \quad F_{12} = \sqrt{2}P_0, \quad F_{22} = E_0 - U_0 + V_0 - 2(E_1 - U_1) - V_1 + W_1; \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

для частот $\nu_3(\pi)$ и $\nu_4(\pi)$

$$\left. \begin{aligned} G_{11} &= 2\mu_C(1 - c\vartheta), \quad G_{12} = \frac{2\mu_C}{sz} \left[(1 - c\vartheta) \left(a - \frac{c\alpha}{a} \right) - \frac{s\vartheta s\alpha c\tau'}{a} \right], \\ G_{22} &= \frac{\mu_C}{s^2\alpha} \left\{ \frac{1}{a^2} [1 + c\vartheta - 2c\vartheta c^2\alpha + c\vartheta(c\vartheta + s^2\alpha - c^2\alpha)] + \right. \\ &\quad \left. + 2(1 - c\vartheta)(a^2 - 2c\alpha) + 4s\alpha s\vartheta \left(1 - \frac{c\alpha}{a^2} \right) c\tau' \right\} + \frac{\mu_H a^2(1 - c\vartheta)}{s^2\alpha}, \\ F_{11} &= A_0 - 2A_1, \quad F_{12} = -2N_{1/2}, \quad F_{22} = E_0 + U_0 - V_0 - 2(E_1 + U_1) + V_1 + W_1. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Из вековых определителей 1-го порядка частоты получаются непосредственно

$$\nu_8(0) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{g_1 f_1}; \quad (8)$$

$$\nu_7(\pi) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{g_1 f_2}; \quad (9)$$

$$g_1 = \frac{\mu_H}{s^2 \alpha} a^2 (1 - c\theta);$$

$$f_1 = E_0 - U_0 - V_0 + 2(E_1 - U_1) - V_1 + W_1,$$

$$f_2 = E_0 - U_0 - V_0 - 2(E_1 - U_1) + V_1 - W_1;$$

$$\nu_3(0) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{g_2 f_3}, \quad (10)$$

$$g_2 = \frac{\mu_C}{s^2 \alpha} \left[\frac{1}{a^2} (1 + c\theta - 2c\theta c^2 x) + 2(1 - c\theta)(a^2 - 2cx) + 4s\alpha s\theta \left(\frac{cx}{a} - 1 \right) c\tau' + \right. \\ \left. + \frac{1}{a^2} (s^2 \alpha - c^2 \alpha + c\theta) \right] + \frac{\mu_H a^2}{s^2 \alpha} (1 - c\theta); \quad f_3 = E_0 + U_0 - V_0 + 2(E_1 + U_1) - V_1 - W_1;$$

В приведенных формулах $\mu_i = 1/m_i$, m_i — массы атомов; $s\varphi$ и $c\varphi$ обозначают соответственно $\sin \varphi$ и $\cos \varphi$, $s^2 \tau' = (1 - c\theta)/2s^2 \alpha$. В выражениях для элементов субматриц F' учтены малые константы взаимодействия валентных углов ($U_0, V_0, E_1, U_1, V_1, W_1$), введение которых и означает модификацию модели силового поля Юри—Брэдли [8].

Колебательные частоты для свободной цепи, рассчитанные по формулам (5)–(10), с силовыми постоянными МПЮБ и их отнесение, согласно [8], приведены в таблице (значок «0» означает, что величины относятся к ненагруженной цепи).

Колебательные частоты, их отнесение и значения коэффициента α в формуле (20)

Обозначение	Частоты ν^0 , см^{-1} [8]		Отнесение частот [8]	Коэффициент α	
	эксперимент	теория		α_f , $\text{см}^{-1}/\text{мдин}$	$\alpha_\sigma \cdot 10^3$, $\frac{\text{см}^{-1}/\text{мм}^2}{\text{кг}}$
$\nu_6(0)$	2883	2896	Симметричное валентное СН	+138	+2.5
$\nu_3(0)$	1168	1168	Маятниковое CH_2	—164	—3.0
$\nu_6(\pi)$	2919	2925	Антисимметричное валентное СН	+125	+2.3
$\nu_8(\pi)$	{ 731 720	725	Маятниковое CH_2	—119	—2.2
$\nu_3(\pi)$	1415	1406	Веерное CH_2	—13	—0.2
$\nu_4(\pi)$	1061	1036	Скелетное	—244	—4.4
$\nu_7(0)$	1176	1175	Веерное CH_2	+117	+2.1
$\nu_8(0)$	1050	1050	Крутильное CH_2	+110	+2.0
$\nu_7(\pi)$	1295	1295	Крутильное CH_2	+117	+2.1

Деформация молекулы. Для расчета статических деформаций внутренних координат (обозначим их ρ_i) также используем потенциальную функцию V в гармоническом приближении из [8]. В этом случае система уравнений равновесия для бесконечной цепи с учетом однородности деформаций, локальной симметрии координат и условия (2) сводится к системе линейных алгебраических уравнений 4-го порядка (скелетный угол внутреннего вращения и симметрия цепи при ее растяжении не меняются)

$$\frac{\partial V}{\partial \rho_i} = \sum_{i'} \Phi_{ii'} \rho_{i'} = f_i. \quad (11)$$

В качестве независимых переменных выбирают изменения величин r_C , r_H , θ , α ; f_i — проекции растягивающей силы на внутренние координаты: $f_{rC} = f \sin \frac{\theta_0}{2}$, $f_\theta = \frac{fr_C^0}{2} \cos \frac{\theta_0}{2}$, $f_{rH} = f_\alpha = 0$. Матрица Φ в (11) неособенная и система уравнений легко решается

$$\rho_{i'} = \sum_i \Phi_{i'i}^{-1} f_i, \quad (12)$$

$\Phi_{i'i}^{-1}$ обозначает элемент матрицы, обратной Φ .

Деформации координат связаны с растягивающей силой (измеряется в мдин) соотношениями

$$\rho_C = 0.197f, \quad \rho_\theta = 0.315f, \quad \rho_H = -0.0199f, \quad \rho_\alpha = -0.118f.$$

Вычислив попутно модуль упругости цепи

$$E = \frac{f l^0}{\Delta l}, \quad \text{где } \Delta l = 2\rho_C \sin \frac{\theta^0}{2} + r_C^0 \rho_\theta \cos \frac{\theta^0}{2}$$

(расчет дает $E = 4.18$ мдин, эксперимент — $E = 4.28$ мдин [11]) убеждаемся, что использованный набор силовых постоянных МПЮБ хорошо воспроизводит не только спектроскопические, но и механические свойства молекулы ПЭ.

Оценка изменения силовых постоянных. В настоящее время еще не представляется возможным рассчитать квантовомеханически потенциальную функцию, достаточно хорошо воспроизводящую спектр молекулярных колебаний. Поэтому попытаемся построить такую функцию полуэмпирически из аналитических выражений, содержащих параметры и качественно отражающих зависимость потенциальной энергии от координат. Параметры функции подгоняются на основе экспериментальных данных. Ангармоническая потенциальная функция, совпадающая в гармоническом приближении с МПЮБ, может быть записана в виде [12]

$$V = \sum_{ii'} \frac{1}{2} V(r_i) e(\varphi_{ii'}) + \sum_{ii'} \frac{1}{2} V(q_{ii'}) + \sum_i V(\tau_i) + V(\varphi). \quad (13)$$

Здесь $V(r)$ — функция Морза для валентной связи: $V(r) = D(z^2 - 2z)$, $z = \exp[-\gamma(r-a)]$; $e(\varphi)$ — безразмерное выражение для энергии валентного угла из [12], которое удовлетворяет условию $e(\varphi^0) = 1$; $V(q)$ — потенциал взаимодействия между ближайшими валентно не связанными атомами; $V(\tau)$ — потенциал внутреннего вращения; $V(\varphi)$ — квадратичная по изменениям валентных углов (с коэффициентами κ , U_0 , V_0 , E_1 , U_1 , V_1 , W_1) добавка, которую будем считать неизменяемой при нагружении цепи. Суммирование по i охватывает все связи в молекуле, причем i' относится к валентным штрихам, соседним с i ; N_i — число валентных углов, в которые входит связь с номером i .

Рассмотрим сначала силовые постоянные невалентных взаимодействий. Отталкивание между ближайшими валентно не связанными атомами в органических молекулах оценивалось, по-видимому, только в работе [13], где оно описывается функцией $V(q) = A/q^4$, A — константа. Продифференцировав это выражение дважды по q и разложив получившееся выражение в ряд около q^0 с точностью до линейных по Δq членов, находим выражение для отталкивательной силовой постоянной

$$F(ij) = F^0(ij) \left(1 - \frac{6}{q_{ij}^0} \Delta q_{ij}\right). \quad (14)$$

Величины $F^0(ij)$, оцененные для параметров A из работы [13], согласуются со спектроскопическими значениями из [8] только по порядку величины. Однако исходный набор силовых данных в нашей задаче уже задан, поэтому при оценке смещения частот величины $F^0(ij)$ в формулах типа (14) будем принимать равными спектроскопическим.

Теперь обратимся к части потенциальной функции, связанной с валентными силами. В работе [12] показано, что при sp^3 гибридизации валентных функций валентных связей множитель обменной энергии $e(\varphi)$ должен быть симметричной по изменению валентного угла функцией. Отталкивание между валентно не связанными атомами различной природы в молекуле полиэтилена слабо искажает тетраэдрическую структуру. Однако учитывая малость этих искажений в свободной молекуле и рассматривая малые нагрузки, пренебрегаем в $e(\varphi)$ членами выше второго порядка и используем этот множитель в виде

$$e(\Delta\varphi) = 1 + \beta^{(1)}\Delta\varphi + \beta^{(2)}\Delta\varphi^2.$$

Константы $\beta^{(1)}$ и $\beta^{(2)}$ подгоняются из уравнений для валентного угла, аналогичных записанным ниже уравнениям (16) и (17).

Параметры функции Морза для i -й связи подгоняем, используя для свободной молекулы:

1) величину средней энергии валентной связи E_i^0 [14]

$$D_i ((z_i^0)^2 - 2z_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{i'} V^{(0)}(q_{ii'}) = E_i^0; \quad (15)$$

2) условие равновесия валентной связи

$$\frac{\partial V}{\partial r_i^0} = 0, \quad 2\gamma_i D_i (z_i^0 - (z_i^0)^2) = - \sum_{i'} V^{(1)}(q_{ii'}) s_{ii'}^0 = P_i^0; \quad (16)$$

3) спектроскопическое значение силовой постоянной валентной связи

$$\frac{\partial^2 V}{(\partial r_i^0)^2} = 2\gamma_i D_i (2(z_i^0)^2 - z_i^0) = K_i^0, \quad K_i^0 = K^0(i). \quad (17)$$

В формулах (15), (16) $V^{(m)}(q_{ii'})$ — производные m -го порядка от потенциала невалентных взаимодействий, величины $s_{ii'}$ определены выше.

Система уравнений (15)–(17) относительно параметров D_i , γ_i , a_i легко расщепляется; введя обозначения (все величины относятся к свободной цепи, поэтому значок «0» опущен)

$$u_i = \frac{2K_i E_i}{P_i^2}, \quad v_i = \frac{2u_i - 5}{u_i - 2},$$

находим в результате

$$\left. \begin{aligned} z_i &= \frac{a_i}{2} - \sqrt{\frac{v_i^2}{4} - 1}; \\ D_i &= \frac{E_i - \frac{1}{2} \sum_{i'} V^{(0)}(q_{ii'})}{z_i^2 - 2z_i}; \quad \gamma_i = \frac{P_i}{2D_i (z_i - z_i^2)}; \\ a_i &= r_i - \frac{1}{\gamma_i} \ln z_i. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Силовые постоянные валентных связей, являющиеся вторыми производными от валентно-деформационной части потенциала, записываются при малых деформациях координат в виде

$$\left. \begin{aligned} K(C) &= K^0(C) \left(1 - \frac{4(z_C^0)^2 - z_C^0}{2(z_C^0)^2 - z_C^0} + \frac{1}{3} \beta_\theta^{(1)} \rho_\theta + \frac{2}{3} \beta_\alpha^{(1)} \rho_\alpha \right), \\ K(H) &= K^0(H) \left(1 - \frac{4(z_H^0)^2 - z_H^0}{2(z_H^0)^2 - z_H^0} + \frac{1}{3} \beta_\theta^{(1)} \rho_\theta + \frac{2}{3} \beta_\alpha^{(1)} \rho_\alpha \right). \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Результаты расчета. Смещения частот при малых деформациях цепи (экспериментально эффект наблюдается при этих условиях), когда справедлива линейная зависимость деформаций внутренних координат от силы и силовых постоянных — от деформаций, выражаются в виде

$$\Delta \nu = \nu - \nu^0 = \alpha_f f = \alpha_\sigma \sigma. \quad (20)$$

Здесь ν — колебательная частота, рассчитанная с геометрическими параметрами и силовыми постоянными молекулы при заданной растягивающей силе, σ — макроскопическое напряжение на образце. Коэффициент α имеет для каждой частоты свое значение. Обычно считается [15], что смещение максимума полосы в инфракрасном спектре обусловлено деформацией цепей в кристаллитах, где они плотно упакованы и внешняя нагрузка распределена по ним однородно. Эти соображения использованы при пересчете микроскопических значений α_f , относящихся к отдельным цепям, в макроскопические α_σ , которые можно непосредственно сравнивать с экспериментом (поперечное сечение цепи принято равным $18.2 \text{ \AA}^2$ [11]). Микроскопические и макроскопические значения α приведены в таблице.

Отметим прежде всего, что рассчитанное для скелетного колебания α хорошо согласуется по порядку величины с тем, что наблюдается экспериментально для этого типа колебаний различных полимерных молекул [5]. В данном случае уменьшение частоты обусловлено уменьшением при растяжении цепи силовых постоянных валентных связей, образующих скелет молекулы. Из результатов расчета следует также, что для некоторых деформационных колебаний боковых групп должно наблюдаться уменьшение частот того же порядка величины, что и для валентных скелетных колебаний (для скелетных колебаний экспериментально регистрируются эффекты с $[\alpha_e] > 10^{-2} \text{ см}^{-1} \text{ мм}^2/\text{кг}$ [15]). Такое поведение частот вызвано уменьшением силовых постоянных стерического отталкивания (С...Н) ближайших несвязанных соседей. По этой же причине валентные связи СН при растяжении цепи должны укорачиваться, а соответствующие им колебаниям частоты — увеличиваться. Последний результат согласуется с качественным наблюдением [1] повышения при нагружении полимеров частот, принадлежащих колебаниям связей СН. Однако в [1] этот эффект интерпретирован как результат перекачки электронной плотности из несущих нагрузку скелетных связей в связи СН. Для нас существенно то, что оба возможные механизма дают вклады в смещение частот колебаний связей СН одного знака. Количественное исследование вклада, обусловленного предложенным в [1] механизмом, невозможно в рамках рассмотренной молекулярной модели.

Для некоторых частот деформационных колебаний с участием атомов водорода расчет предсказывает увеличение частот на начальном участке зависимости $\nu(f)$. Такой эффект обусловлен преобладанием при малых силах положительного кинематического вклада в смещение частот над отрицательным вкладом, связанного с уменьшением жесткости молекулы. Однако последняя группа частот, по-видимому, не интересна с точки зрения практического использования [5, 6] эффекта: при больших нагрузках отрицательный вклад может стать преобладающим, что приведет к неоднозначной зависимости этих частот от растягивающей силы.

Оценки и качественные выводы о поведении частот колебаний различных типов, полученные для нагруженной молекулы полиэтилена, справедливы и для других полимерных молекул сходного строения. Таким образом, результаты данного расчета показывают возможность наблюдать при нагружении полимеров смещение частот деформационных колебаний легких боковых групп, сравнимое по величине с уже изученным эффектом для скелетных колебаний. Хорошее количественное согласие рассчитанных величин α с экспериментальными означало бы не только правильный выбор параметров в ангармонической потенциальной функции, но и слабое влияние межмолекулярных взаимодействий на рассмотренный эффект.

Литература

- [1] С. Н. Журков, В. И. Веттегрень, И. И. Новак, К. Н. Кашинцева. ДАН СССР, 176, 623, 1967.
- [2] А. И. Губанов. Механика полимеров, № 5, 771, 1967.
- [3] А. И. Губанов, В. А. Кособукин. Механика полимеров, № 4, 586, 1968.
- [4] В. А. Кособукин. Автореф. канд. дисс., Л., 1971.
- [5] S. N. Zhurkov, V. I. Vettegren, V. E. Korsukov, I. I. Novak. II Internat. Conf. on Fracture, Conf. proc., 545, Brighton, 1969.
- [6] В. А. Кособукин. ФТТ, 14, 2595, 1972.
- [7] Е. Вильсон, Дж. Дешпиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
- [8] M. Tasumi, T. Shimanouchi, T. Miyazawa. J. Mol. Spectr., 9, 261, 1962.
- [9] T. Miyazawa. J. Polym. Sci., C7, 59, 1964.
- [10] P. W. Higgs. Proc. Roy. Soc., A220, 472, 1953.
- [11] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae. J. Polym. Sci., C15, 75, 1966.
- [12] А. И. Губанов. Механика полимеров, № 4, 608, 1967.
- [13] J. B. Pedley. Trans. Farad. Soc., 57, 1493, 1961.
- [14] В. Н. Кондратьев. Структура атомов и молекул. ГИФМЛ, М., 1959.
- [15] В. И. Веттегрень. Автореф. канд. дисс., Л., 1970.

Поступило в Редакцию 14 июня 1973 г.