

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

DOI 10.26456/vtchem2022.1.9

## ОЦЕНКА СТАТИСТИЧЕСКИХ СЕГМЕНТОВ АМОРФНЫХ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ТЕРАГЕРЦЕВОГО ДИАПАЗОНА

**В.А. Рыжов**

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

Получены и проанализированы низкочастотные ИК- спектры стеклообразных полимеров: полистирола, поликарбоната, полиметилметакрилата, полиамида-6 и полиакрилонитрила при 90<sup>0</sup>К в диапазоне 0.24 – 6 ТГц (8 – 200 см<sup>-1</sup>), где проявляется поглощение, обусловленное как индивидуальными (60 – 140 см<sup>-1</sup>), так и коллективными крутильными (либрационными) колебаниями (10 – 20 см<sup>-1</sup>), предшествующими проявлению релаксационной динамики. Показано, что присутствующие в низкочастотных ИК спектрах коллективные крутильно-колебательные моды, обусловленные корреляцией либрационных колебаний на участке цепи, соизмеримом со статистическим сегментом, ответственны за избыточную плотность колебательных состояний. Эта избыточная плотность колебательных состояний проявляется в виде пика в изученных ИК спектрах, представленных в координатах  $g(\nu)/\nu^2$ , где  $g(\nu)$ -плотность колебательных состояний.

**Ключевые слова:** низкочастотные ИК спектры, коллективные крутильные колебания, статистический сегмент, пик избыточной плотности колебательных состояний.

Неупорядоченные твердые материалы (стекла, аморфные тела, сплавы, биологические объекты и т.д., в том числе полимеры) с самыми различными типами ближнего порядка имеют ряд общих свойств. Одно, из которых состоит в избыточной (по сравнению с дебаевской) плотности колебательных состояний (ПКС) в области энергий 2–10 меВ. В полимерах она проявляется в низкоэнергетических спектрах неупругого рассеяния нейтронов [1], низкочастотных Раман-спектрах [2] и спектрах дальнего ИК поглощения [3], а также в низкотемпературной теплоёмкости и теплопроводности.

Результаты этих исследований свидетельствуют о наличии в неупорядоченных твердых телах универсальных структурных нанообразований, совпадающих с элементами кристаллической структуры [4], и есть все основания считать, что ответственными за избыточную ПКС в полимерах являются низкочастотные колебательные

возбуждения, локализованные на структурных фрагментах, имеющих масштаб в 1-3 нанометра [4, 5].

Избыточная ПКС проявляется в низкочастотных Раман-спектрах, представленных в координатах  $g(\nu)/\nu^2$  ( $g(\nu)$  – ПКС), как «бозонный пик» (ВР), названный так потому, что в формулу зависимости интенсивности Раман-спектра от частоты  $J(\nu) = g(\nu) \cdot C_R \cdot [n+1]/\nu$ , где коэффициент  $C_R$  – матричный элемент связи колебательных мод со светом, линейно зависящий от частоты в интервале проявления ВР [6], входит Бозе-фактор  $[n+1] = \{1 - \exp(-h\nu/kT)\}^{-1}$ .

Чтобы понять, как проявляется избыточная ПКС в терагерцовых ИК спектрах, рассмотрим соотношение:  $\chi''(\nu) \approx \tilde{\epsilon}''(\nu) \propto \alpha(\nu)/\nu \propto J_R(\nu)$  [7], где  $\chi''(\nu)$  и  $\tilde{\epsilon}''(\nu)$  – мнимые части восприимчивости и диэлектрической постоянной, соответственно,  $\alpha(\nu)$  – коэффициент ИК-поглощения,  $J_R(\nu) = J(\nu)/[n+1] = g(\nu) \cdot C_R/\nu$  – приведенная интенсивность Раман-спектра. Поскольку  $J_R(\nu) \approx \chi''(\nu) \propto \alpha(\nu)/\nu$ , то, формально,  $\alpha(\nu) \propto g(\nu) \cdot C_R$ . А так как  $C_R/C_{IR} = \chi''(\nu) / \tilde{\epsilon}''(\nu)$  [8] и  $\chi''(\nu) \approx \tilde{\epsilon}''(\nu)$ , то и  $\alpha(\nu) \approx g(\nu) \cdot C_{IR}$ , что согласуется с моделью [9]. В таком случае проявление пика избыточной ПКС в терагерцовых ИК спектрах, подобного «бозоновскому» пику в Раман – спектрах, следует ожидать тогда, когда эти спектры также представлены в координатах  $g(\nu)/\nu^2$ , т.е.  $\alpha(\nu)/\nu^2$  и такой пик в низкочастотных спектрах корректнее называть пиком избыточной ПКС.

Для объяснения происхождения пика плотности колебательных состояний в низкочастотном Раман-спектре предложен ряд моделей, связывающих его со структурными дефектами [10], фракталами [11] или локализованными возбуждениями в модели мягких потенциалов [12]. Имеются также модели, в которых ответственным за проявление ПКС (VDOS) пика предполагается существование в неупорядоченных твердых телах среднего порядка и когезионной неоднородности. Идея Шукера и Гамона [6] о том, что избыточные колебательные возбуждения локализованы на нано неоднородностях структуры, получила развитие в работах Мартина и Бренига [13], Дюваля [14] и Малиновского [15]. Согласно [13-15], динамический корреляционный размер  $L$  колеблющейся единицы, ответственной за ВР в Раман-спектре,

$$L = S \cdot C_t (C_0 \cdot \nu_{BP})^{-1} \approx 1-5 \text{ nm}; \quad (1)$$

где  $C_0$  – скорость света,  $C_t$  – «поперечная» скорость звука (скорость сдвиговой волны),  $\nu_{BP}$  – частота максимума ВР,  $S$  – постоянная  $\sim 0.5-1$ , зависящая от модели. То есть, величина  $L$ , полученная из соотношения (1), может рассматриваться как мера динамической неоднородности или как характеристический размер кооперативно перестраиваемой области при структурной релаксации [16]. Существование связи между коллективными колебательными возбуждениями и релаксационной структурной динамикой обсуждается в работах [17, 18], а также в работе [5], в которой были выполнены опыты методами низкочастотной

ИК- и Раман-спектроскопии на образцах полиметилметакрилата (РММА) с разной заданной длиной молекул (в основном олигомерах). Было показано, что положение ВР в спектрах зависит от длины цепей и линейный размер области когерентных либрационных возбуждений в этом полимере сопоставим с величиной статистического сегмента, характеризующего термодинамическую жесткость макромолекулы РММА. Этот результат выявил важную роль внутримолекулярной кооперированности малоугловых либрационных возбуждений в полимере и указал на их генетическую связь с большеамплитудной (конформационной) сегментальной динамикой.

Действительно, экспериментально установлено [19, 20], что при всех температурах, начиная с  $\beta$  – перехода  $T_\beta < T_g$ , релаксационная динамика в гибкоцепных полимерах реализуется с участием конформационных переходов и контролируется актами кинетически независимого ( $\beta$  – процесс) или межмолекулярно кооперированного ( $\alpha$  – процесс вблизи  $T_g$ ) сегментального движения; единицей движения при этом служит участок цепи, соизмеримый со статистическим сегментом полимера. Релаксационная динамика в интервале стеклования и при температурах, недалеких от  $T_g$ , реализуется с вовлечением в акт движения 3 – 5 примыкающих сегментов соседних цепей. Поэтому поперечный размер кооперативно перестраиваемой области, как правило, также соизмерим с длиной статистического сегмента в гибкоцепных полимерах. О том, что ВР в спектрах полимера определяется актами коррелированных либрационных возбуждений в нано областях с повышенной когезией при внутримолекулярной (в масштабах статсегмента) и межцепной кооперации, показано в работе [7] на опытах с пластифицированным РММА.

Настоящая работа является продолжением серии работ по изучению взаимосвязи локальной и сегментальной динамик на терагерцовых частотах. Её целью является экспериментальная проверка предположения о соответствии линейных размеров области коллективных либрационных возбуждений, проявляющихся в виде пика плотности колебательных состояний в ИК спектрах, с величиной статистического сегмента в других гибкоцепных полимерах. Таких полимеров, как полиакрилонитрил (PAN), полиамид-6 (РА-6), поликарбонат (РС) и полистирол (PS), отличающихся от РММА своим химическим строением, разным типом структуры ближнего порядка и межцепного взаимодействия.

### 1. Экспериментальная часть

Опыты проводили на блочных атактических PS (ИВС АН СССР) и РММА (ИХФ АН СССР) со среднечисловым весом  $M_n \approx 3 \cdot 10^4$  и  $4 \cdot 10^4$  g/mol, соответственно и PAN, РС, РА-6 (марки ПК-4) (ИПО «Пластмассы»)  $M_n \approx 35000$ , 1460 и  $2 \cdot 10^4$  g/mol, соответственно.

Образцы для получения спектров изготавливали в виде пластинок толщиной 0.1 – 0.5 мм, полученных прессованием при температуре 160–180<sup>0</sup>С и давлении 150 kg/cm<sup>2</sup> для PS и PC; (200–220<sup>0</sup>С для PA-6) и пленок толщиной 20–200 мкм, которые отливали из растворов в дихлорэтано (PMMA) и диметилформаиде (PAN). Все образцы отжигали перед опытом при температуре на 10–20<sup>0</sup> выше температуры стеклования в течение пяти часов.

ИК спектры в терагерцовом диапазоне регистрировались на двух спектрометрах: в диапазоне 0.24 – 1.5 THz (8–50 cm<sup>-1</sup>) на приборе, разработанном в Ленинградском государственном университете [21] и модернизированном в ФТИ с помощью приёмника ОАП-7 и новой системы фильтрации, а в диапазоне 50–200 cm<sup>-1</sup> на спектрометре FIS-21 Hitachi. Спектры записывались с разрешением 1–2 cm<sup>-1</sup> при отношении сигнал/шум порядка 100. Погрешность измерения частоты составляла 1–2 cm<sup>-1</sup>. Погрешность измерения коэффициента поглощения  $\alpha(\nu) = (t)^{-1} \cdot \ln(I_0/I)$ , где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего через образец толщиной  $t$  излучения соответственно, составляла 5–10%. Для измерения спектров при температуре 90 К использовалась кювета-криостат с окнами из кристаллического кварца. Теплоизоляция достигалась размещением кюветы в вакууме. Температура образца измерялась термопарой медь–константан, ее стабильность была не ниже  $\pm 2^0$ С. Получение спектров при температуре жидкого азота обеспечивало существенное уменьшение их релаксационной составляющей. В интервале от 0.24 до 1.5 THz проводилось до пяти параллельных измерений.

## 2. Обсуждение результатов

На рис. 1 (а–е) показаны ИК спектры PS (а), PC (b), PMMA (c), PA-6 (d) и PAN (e) в области 0.24–5.5 THz. В координатах  $\alpha(\nu)$  все эти спектры представлены одной аномально широкой полосой поглощения с максимумом, расположенным в интервале  $\sim 2$ –4 THz (65–135 cm<sup>-1</sup>). Выполненные ранее исследования низкочастотных ИК спектров низкомолекулярных веществ и полимеров позволяют отнести рассматриваемую полосу к поглощению, обусловленному малоугловым либрационным движением (вращательными качаниями) молекул в случае низкомолекулярных веществ [22, 23] и либрацией мономерных звеньев в полимерах, то есть к поглощению по механизму Поли [20, 24]. В Раман-спектрах эта полоса до последнего времени называлась микроскопическим пиком (МП) [25, 26]. Бозе-пик проявляется в виде плеча на низкочастотном крыле МП в Раман-спектрах, представленных в координатах  $J(\nu)/[n+1]$ . Раман-спектр в таких координатах может быть сопоставлен с ИК спектром в координатах  $\alpha(\nu)/\nu$ , поскольку, как отмечено выше,  $J_R(\nu) = \chi''(\nu) \approx \tilde{\epsilon}''(\nu) \propto \alpha(\nu)/\nu$ . Из рис. 1 видно, что ИК-спектры изученных полимеров в координатах  $\alpha(\nu)/\nu$  также имеют

перегиб (плечо) на низкочастотном крыле поглощения Поли. На вставках к рис. 1 показаны ИК спектры в координатах  $\alpha(\nu)/\nu^2$ , позволяющих выявить избыточную плотность колебательных состояний на низкочастотном крыле поглощения Поли. Избыточная ПКС проявляется в них в виде пика на частотах близких к положению БП в Раман-спектрах этих же полимеров (см. таблицу).

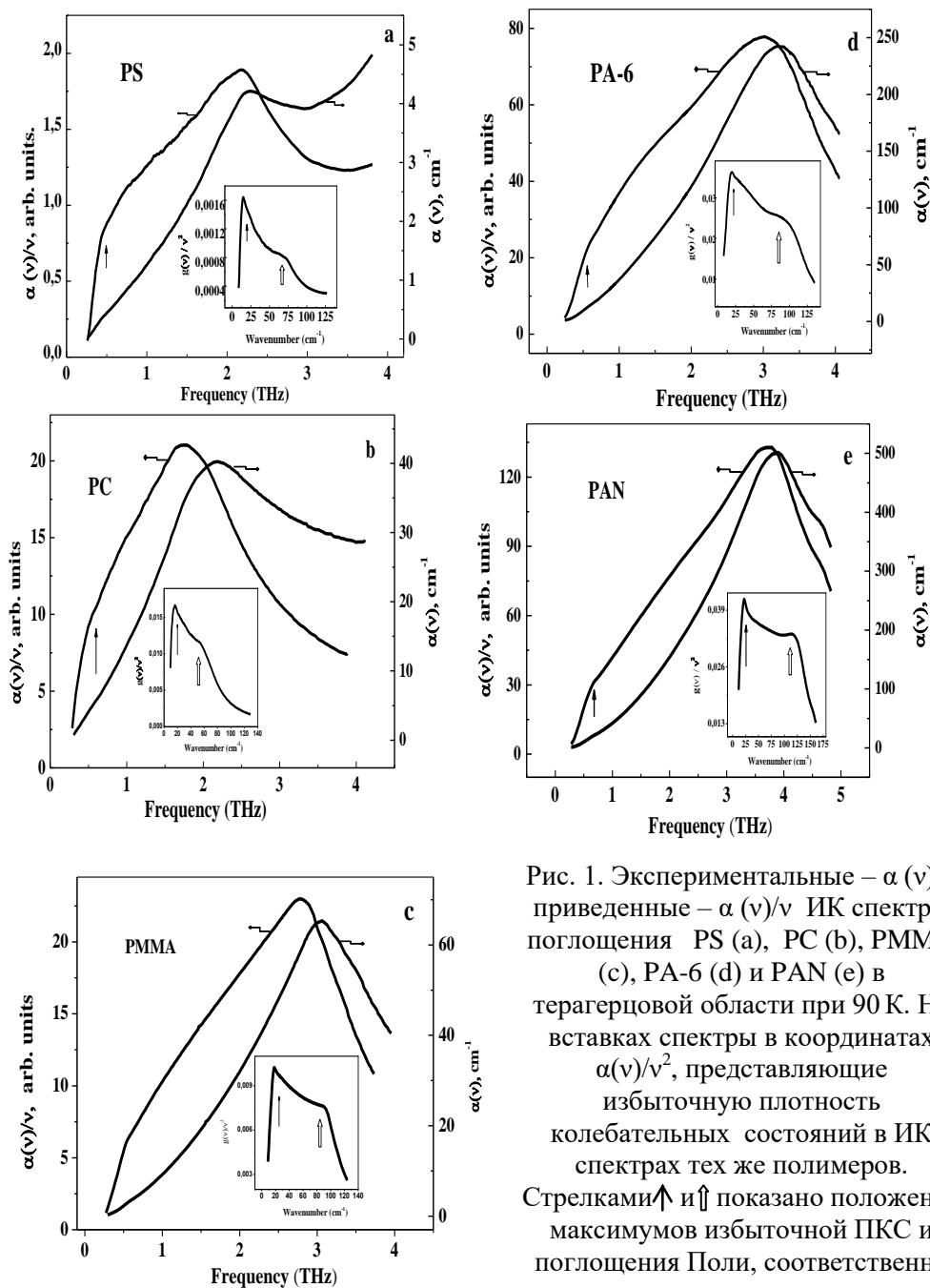


Рис. 1. Экспериментальные –  $\alpha(\nu)$  и приведенные –  $\alpha(\nu)/\nu$  ИК спектры поглощения PS (a), PC (b), PMMA (c), PA-6 (d) и PAN (e) в терагерцовой области при 90 К. На вставках спектры в координатах  $\alpha(\nu)/\nu^2$ , представляющие избыточную плотность колебательных состояний в ИК спектрах тех же полимеров. Стрелками  $\uparrow$  и  $\uparrow$  показано положение максимумов избыточной ПКС и поглощения Поли, соответственно

Как уже отмечалось, несмотря на обилие теоретических моделей, описывающих системы, в спектрах которых присутствует бозонный пик и экспериментальных результатов по его наблюдению, устоявшееся мнение о природе этого пика до сих пор не выработано. Твердо установлено лишь, что появление пика ПКС связано с существованием в неупорядоченных твердых телах среднего порядка и когезионной неоднородности, на которой и локализованы избыточные колебательные возбуждения. При этом линейная величина когезионной неоднородности, определяемая из соотношения (1), рассматривается не только как мера динамической неоднородности, но и как характеристический размер кооперативно перестраиваемой области при структурной релаксации. То, что длину волны акустических мод на пике бозона можно использовать для оценки размера динамических неоднородностей в стеклообразующих жидкостях предложил де Жен в работе [27]. Однако никаких экспериментальных данных, подтверждающих вышеуказанные предположения, тогда предоставлено не было. Наиболее успешными в этом направлении были результаты, полученные при оценке молекулярной кооперативности по частоте максимума БП в низкочастотных Раман-спектрах полимеров [28, 29]. Привлечение ИК спектроскопии терагерцового диапазона в опытах на ПММА с разной заданной длиной молекул позволило установить, что линейный размер когерентных колебательных возбуждений в полимере сопоставим с величиной его статистического сегмента [5].

Приведенные на рис. 1 и в таблице данные являются продолжением этой работы по изучению коллективной крутильно-колебательной динамики, подготавливающей релаксационную подвижность в полимерах. Размер динамической неоднородности (корреляционная длина  $L$ ), проявляющейся в виде пика избыточной ПКС в терагерцовых ИК спектрах изученных полимеров, определялся по частоте максимума ПКС ( $\nu_{VDOS}^{IR}$ ) с использованием формулы полученной из соотношения (1), в котором  $c_t$  – «поперечная» скорость звука (скорость сдвиговой волны) представлена выражением  $(G_s/\rho)^{1/2}$ , где  $G_s$  – модуль сдвига, а  $\rho$  – плотность и  $S = 0.7$  для торсионных мод:

$$L = \frac{0.7}{c_0 \cdot \nu_{VDOS}^{IR}} \sqrt{\frac{G_s}{\rho}}. \text{ Подобная формула: } L = \frac{0.5}{c_0 \cdot \nu_{LAM}} \sqrt{\frac{E}{\rho}},$$

где  $E$  – модуль Юнга, используется для определения минимальной длины *trans*-цепочки по частоте продольной акустической моды ( $\nu_{LAM}$ ) в Раман-спектрах кристаллизующихся полимеров.

Рассчитанные по  $\nu_{VDOS}^{IR}$  величины  $L$ , а также экспериментальные значения  $\nu_{VDOS}^{IR}$  и интенсивности избыточной ПКС в максимуме  $\alpha(\nu_{VDOS}^{IR})/(\nu_{VDOS}^{IR})^2$  в изученных полимерах вместе со значениями  $G_s$  и  $\rho$ , взятыми из литературы, приведены в таблице.

Таблица

Экспериментальные величины интенсивности и частоты максимума БП в ИК-  
 $(\alpha(v_{VDOS}^{IR})/(v_{VDOS}^{IR})^2$  и  $v_{VDOS}^{IR}$ , соответственно) и  $v_{BP}$  в Раман спектрах;  
 литературные данные по  $G_s$ ,  $\rho$  и длине сегмента Куна, а также расчетное  
 значение корреляционной длины  $L$

Поли- мер	$v_{VDOS}$ (IR) ( $cm^{-1}$ )	$v_{BP}$ (Raman) ( $cm^{-1}$ ) [25]	$\rho^{**}$ ( $g/cm^3$ )	$G_s^{***}$ (GPa)	$L^* = \frac{0.7}{c_0 \cdot v_{VDOS}^{IR}} \sqrt{\frac{G_s}{\rho}}$ ( $\text{Å}$ )	Kuhn length ( $\text{Å}$ )	$\frac{\alpha(v_{VDOS}^{IR})}{(v_{VDOS}^{IR})^2}$ ( $cm$ )
PS	15	15.5	1.05	1.4	18	17[30]	0.0016
PC	16.5	16	1.20	2.1	18.8	18[30]	0.0165
PMMA	18	18.5	1.18	2.3	18.2	17[31]	0.0102
PA-6	19.5	21	1.08	2.7	19	18[20]	0.0362
PAN	22	-	1.14	3.8	19.5	22[20]	0.0423

\*- эта работа

\*\* Van Crevelen, D.W. Properties of Polymers: 3rd ed.; Elsevier: Amsterdam 1990, p 414.

\*\*\* Physical Properties of Polymers Handbook. Ed. J.E Mark, Springer Science 2007, p. 1073. Properties and Behavior of Polymers, 2 Volume Set, John Wiley & Sons 2012, p. 1616.

[30] Ralf Everaers,† Hossein Ali Karimi-Varzaneh,‡ Nils Hojdis,‡ Frank Fleck,‡ and Carsten Svaneborg\*, Macromolecules 2020, 53(6), (1901).

[31] Ji Guo, Pascal Andre, Mireille Adam, Sergey Panyukov, Michael Rubinstein, and Joseph M. DeSimone. Macromolecules 2006, 39(9), (3427).

Из представленных данных следует: во-первых, что хотя значения  $v_{VDOS}$  (IR) и  $v_{BP}$  (Raman) близки, всё же  $v_{VDOS}$  (IR) несколько меньше, чем  $v_{BP}$  (Raman). Такое несовпадение может быть объяснено тем, что частотные зависимости коэффициентов  $C_R$  и  $C_{IR}$  на частотах проявления избыточной ПКС не совпадают и  $C_{IR} \geq C_R$  [3]. Во-вторых, в ряду PS, PC, PMMA, PA-6 и PAN, отвечающему увеличению жесткости их макромолекул, частота максимума избыточной ПКС ( $v_{VDOS}^{IR}$ ), также как и его интенсивность  $\alpha(v_{VDOS}^{IR})/(v_{VDOS}^{IR})^2$ , растут симбатно увеличению модуля сдвига при кручении ( $f$ ) в этом ряду ( $f = \pi R^4 \cdot G_s / L$ ). Поскольку частота крутильных колебаний, возникающих при кручении  $v_{кр} = (f/I)^{1/2}$ , где  $I = \pi R^4 \cdot \rho L$  – момент инерции стержня при кручении, а  $L$  и  $R$  его длина и радиус, то и частота крутильных колебаний  $v_{кр}$  участка полимерной цепи такой же длины равна  $(G_s/\rho L^2)^{1/2}$ , то есть пропор-

циональна модулю  $G_s$  и обратно пропорциональна  $L = \frac{1}{v_{\text{кр}} \sqrt{\rho}} \sqrt{G_s}$ .

Последнее выражение, если принять, что  $\nu_{\text{VDOS}}^{\text{IR}}$  – это частота крутильных колебаний, с точностью до констант  $S$  и  $C_0$  совпадает с формулой, по которой по частоте максимума ПКС  $\nu_{\text{VDOS}}^{\text{IR}}$  рассчитывалась корреляционная длина  $L$ , представленная в таблице (колонка б), а также с формулой (1), т.к.  $C_t = (G_s/\rho)^{1/2}$ .

Как видно из таблицы (колонки 6,7) и рис. 2, найденная величина  $L$  – линейный размер области коллективных крутильных колебательных возбуждений практически совпадает с длиной статистического сегмента Куна в исследованных полимерах.

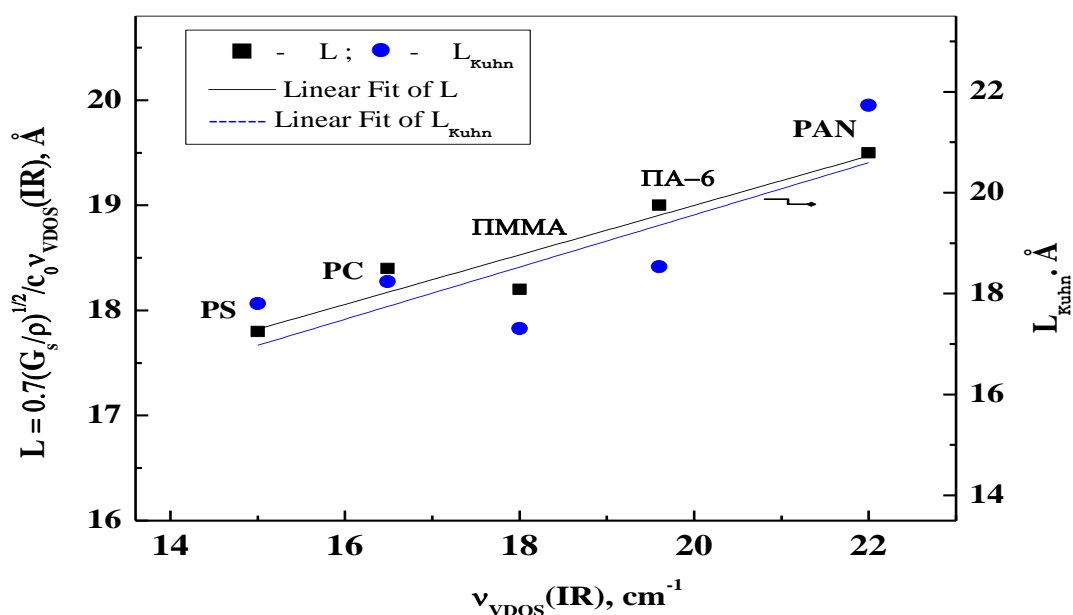


Рис. 2. Корреляция между частотой максимума избыточной ПКС ( $\nu_{\text{VDOS}}^{\text{IR}}$  (IR)), линейным размером области коллективных колебаний ( $L$  – ■) и длиной статистического сегмента Куна ( $L_{\text{Kuhn}}$  – ●) в исследованных полимерах

Статистический сегмент (СС) полимерной цепи – это такой её участок, который может полагаться статистически независимым от соседнего в своей крутильно-колебательной и релаксационной динамике. Ибо, наблюдаемые на опыте ИК полосы терагерцовых крутильных колебаний, отвечающие наиболее низкочастотным колебаниям акустической крутильно-колебательной ветви, в основном, контролируются вязкостью и упругостью системы, т.е. характеризуют релаксационное крутильно-колебательное движение. Таким образом, СС отражает не только протяженность ближнего порядка и является мерой термодинамической гибкости (жесткости по Куну) полимерной



цепи, но и характеризует, в качестве кинетической единицы, способность цепи изменять свои конформации.

Отметим, что современные теории физической кинетики макромолекул [19,32,33], трактующие карбоцепные полимеры как полимеры с повышенной внутримолекулярной подвижностью, строятся на основе близости масштаба релаксационных перемещений кинетических единиц величине статистического сегмента. Так, в работе [19] при обсуждении модели акта  $\beta$  – релаксации в полимерах предполагается, что этот акт состоит в поворотном движении звеньев участка цепи, близкого по величине к СС, когда с приходом тепловой флуктуации в крутильно-колебательное движение «вовлекается примыкающий к месту вращения корреляционный участок цепи. Тем самым происходит выделение СС в качестве кинетической единицы в  $\beta$  – переходе». В этой же работе, как и в работах [16,33] статистический сегмент рассматривается в качестве кинетической единицы кооперативно перестраиваемой области при стекловании. Существование связи между коллективными колебательными возбуждениями и релаксационной структурной динамикой обсуждается и в вышеупомянутых работах [17, 18].

При такой значительной роли СС в молекулярной динамике полимеров представляет интерес вопрос о связи между его физико-химическими характеристиками (состав, размер, энергия когезии) и спектральными параметрами поглощения в терагерцовых ИК спектрах, обусловленного коррелированным крутильным движением этого сегмента.

Ранее в работах [34, 35] установлена взаимосвязь между молекулярными характеристиками мономерного звена полимера (его моментом инерции, дипольным моментом и энергией когезии) и спектральными параметрами либрационного поглощения (поглощения по механизму Поли) в диапазоне 2 – 4 ТГц ИК спектров. Было показано, что интенсивность либрационной полосы  $\alpha(\nu)$  пропорциональна величине  $\mu_{эфф}^2/I$ , а частота её максимума (частота крутильных колебаний (либраций мономерного звена))  $\nu_{либр}$  пропорциональна величине  $(E_{либр}/2I)^{1/2}$ ; где  $E_{либр}$  – высота потенциального барьера для либрации, а  $I$  – момент инерции этого звена. На рисунках 3а и 3б приводятся экспериментальные значения  $\nu_{либр}$  и  $\alpha(\nu_{либр})$ , а также значения величин  $(E_{либр}/2I)^{1/2}$  и  $\mu_{эфф}^2/I$ , соответственно; связь между ними для изученных полимеров выражается линейной зависимостью. Если эти зависимости дополнить экспериментальными значениями  $\nu_{VDOS}$  и  $\alpha(\nu_{VDOS})$  избыточной ПКС, разумеется, с учетом различия размеров и энергетики кинетических единиц:  $L_{m.u.}$  мономерного звена  $\propto (\nu_{либр})^{-1}$  и  $L_{VDOS}$  участка цепи  $\propto (\nu_{VDOS})^{-1}$ , то оказывается, что их связь с величинами  $(E_{кр}/2I)^{1/2}$  и  $\mu_{эфф}^2/I$  также выражается линейной зависимостью, сходной с полученной для либрации звена. Этот

результат согласуется с представлением о том, что крутильно-колебательное движение участка цепи, соизмеримого с СС макромолекулы, представляет собой скоррелированные либрационные колебания её мономерных звеньев [19].

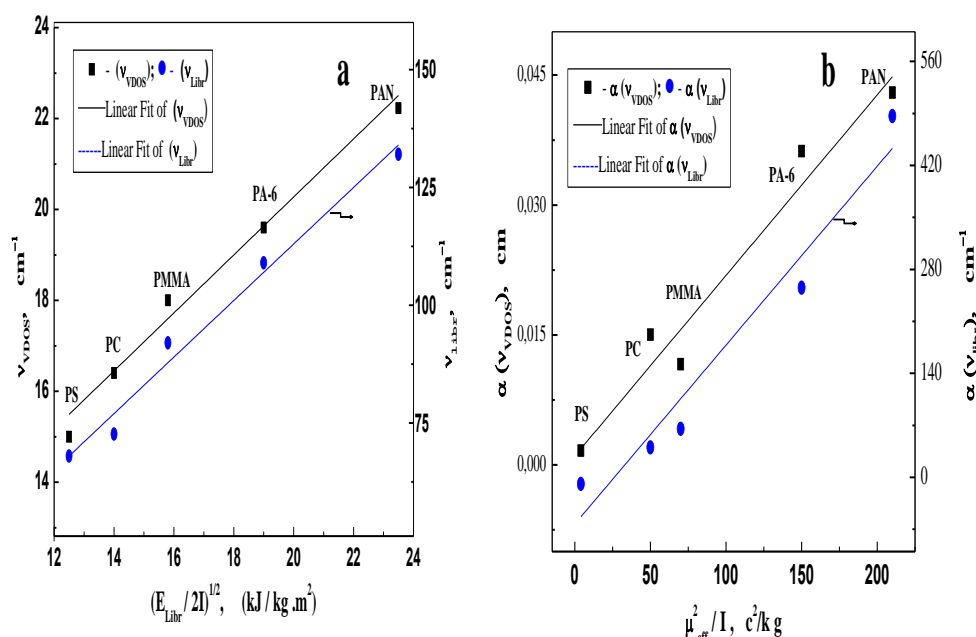


Рис. 3. Зависимость частоты (а) и интенсивности (б) в максимуме полос либрационного поглощения (●) и избыточной ПКС (■) от молекулярных параметров изученных полимеров

Итак, из полученных данных следует, что универсальным структурным образованием в аморфных полимерах, как неупорядоченных твердых телах, является фрагмент макромолекулы, соизмеримый с её СС. Крутильно-колебательное (либрационное) движение такого участка цепи из нескольких мономерных звеньев проявляется как поглощение на низкочастотном крыле либрационной полосы (поглощение по механизму Поли или МП) в ИК спектрах. Локализованные на универсальных структурных образованиях, эти дополнительные низкоэнергетические колебательные возбуждения в изученных полимерах и ответственны за избыточную ПКС в области энергий 1 – 3 mev, которая проявляется в виде пика в ИК спектрах, представленных в координатах  $g(\nu)/\nu^2$  (и как ВР в Раман-спектрах). Выявленные корреляции позволяют конкретизировать такие понятия как универсальные нанообразования в неупорядоченных твердых телах и низкочастотные колебательные возбуждения. В свою очередь возможность связать спектральные параметры ИК спектров на терагерцовых частотах с молекулярными характеристиками полимеров (такими как структура мономерной единицы, энергия когезии,

потенциальный барьер для крутильно-колебательного движения и термодинамическая жесткость цепи) позволяет лучше понять и по новому подойти к изучению взаимосвязи между коллективной локальной динамикой и релаксационной структурной динамикой в неупорядоченных твердых телах.

### Список литературы

1. Buchenau U., Wishnewski A., Ohl M., and Fabiani E. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19(20), P. 205106.
2. Schroeder J., Wu W., Arkarian J.L., Lee M., Hwa L.G., Moynihan C. T. // J. Non-Crystalline Solids. 2004. V. 349, P. 88.
3. Terao W., Mori T., Fujiiy Y., Koretda A., Kabeya M., Kojima S. // Spectrochem. Acta A. 2018. V. 192, P. 446.
4. Малиновский В.К., Новиков В.Н. Соколов А.П. // УФН. 1993. Т. 163(5), С. 119.
5. Рыжов В.А. // Опт. и спектр. 2019. Т. 127(12), С. 895.
6. Shuker R., Gammon R.W. // Phys. Rev. Lett. 1970. V.25, P. 122.
7. Берштейн В.А., Рыжов В.А // ФТТ. 2008. Т. 50(10), С. 1901.
8. Kabeya M., Mori T., Fujiiy Y., Koreeda A., Wan Lee B., Ko Jae-H., and Kojima S. // Phys. Rev. 2016. B 94, P. 224204.
9. Taraskin S.N., Simdyankin S. I., Elliott, S. R., Neilson J. R., and Lo T. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97, P. 055504.
10. Elliot S.R. // Europhys. Lett. 1992. V. 19(3), P. 201.
11. Багрицкий В.А., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Пуцаев Л.М. // ФТТ. 1988. Т. 30(7), С. 2360.
12. Buchenau U., Galperin Yu.M., Gurevich V.L., Parshin D.A., Ramos M.A., and Schober H.R. // Phys. Rev. 1992. B 46, P. 2798.
13. Martin A.J., Brenig W. // Phys. Status solidi. 1974. V. 64, P. 163.
14. Mermet A., Surovtsev N.V., Duval E., Jal J.F., Dupuy-Philon A., and Dianoux A.J. // Europhys. Lett. 1996. V. 36(4), P. 277.
15. Малиновский В.К. // ФТТ. 1999. Т. 41(5), С. 805.
16. Fragiadakis D., Casalini R., and Roland C.M. // Phys. Rev. 2011. E 84, P. 042501.
17. Kremer F., Loidl A. The Scaling of Relaxation Processes. Springer International Publishing AG: Leipzig (2018), 411 p.
18. Ngai K.L. Relaxation and Diffusion in Complex Systems. Oxford University Press: New York (2011), 835 p.
19. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. "Химия", Л., 1990, 255 с.
20. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Pol. Sci. 1994. V. 114, P. 43.
21. Рыжов В.А., Тонков М.В. В сб.: Молекулярная спектроскопия / Под ред. Буланина М.О. Изд-во ЛГУ, Л., (1973). С. 103.

22. Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. М.: Наука, 1987. 466 с.
23. Johari G.P. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 307-310, P. 114.
24. Wietzke S., Jansen C., Reuter M., Jung T., Kraft D., Chatterje S., Fischer B.M. and Koch M. // J. Mol. Struct. 2011. V. 1006, P. 41; doi10.16/j.molstruc.2011.0.036.
25. Novikov V.N., Sokolov A.P., Stube B., Surovtsev N.V., Duval E., Mermet A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107, P. 1057.
26. Kulik L.V., Rapatsky L.L., Pivtsov A.V., Surovtsev N.V., Adichtchev S. V., Grigor'ev I. A., and Dzuba S.A. // J. Chem. Phys. V. 131, P. 064505; <https://doi.org/10.1063/1.3206909>.
27. de Gennes E.P.G. // C. R. Physique. 2002. V. 3, P. 1263.
28. Hong L., Gujrati P.D., Novikov V.N., and Sokolov A.P. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131, P. 194511; <https://doi.org/10.1063/1.3266508>.
29. Hong L., Novikov V.N., Sokolov A.P. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357, P. 351.
30. Everaers R., Karimi-Varzaneh H. A., Hojdis H., Fleck F., and Svaneborg C. // Macromolecules. 2020, V. 53(6), P.1901.
31. Guo J., Andre P., Adam M., Panyukov S., Rubinstein M., and de Simone J.M. // Macromolecules. 2006. V. 39(9), P. 3427.
32. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Изд. "Химия", Л., 1986. 272. с.
33. Mirigian S., Schweizer K.S. // Macromolecule. 2015. V. 48(5), P. 1901.
34. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // J. Macromol. Sci. 1984. B 23, P. 271.
35. Рыжов В.А. // Опт. и спектр. 2021. Т. 129(3), С. 895.

*Об авторе:*

РЫЖОВ Валерий Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт, г. Санкт-Петербург, e-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

## **EVALUATION STATISTICAL SEGMENTS OF AMORPHOUS CARBON – CHAIN POLYMERS BASED ON DATA IR – SPECTROSCOPY OF THE TERAHERTZ RANGE**

**V.A. Ryzhov**

Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg

We obtained and analyzed low-frequency ir spectra of glassy polymers: polystyrene, polycarbonate, polymethylmethacrylate, polyamide-6, and polyacrylonitrile at 90<sup>0</sup> K in the range 0.24–6 THz (8–200 cm<sup>-1</sup>), where absorption appears due to both individual (60–140 cm<sup>-1</sup>) and collective

torsional (librational) vibrations ( $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ ) preceding the manifestation of relaxation dynamics. It is shown that the collective torsional-vibrational modes present in the low-frequency ir-spectra, caused by the correlation of librational vibrations in the chain section, commensurate with the Kuhn's statistical segment, are responsible for the excess density of vibrational states. This excess density of vibrational states manifests itself as a peak in the studied ir-spectra presented in coordinates  $g(\nu) / \nu^2$ , where  $g(\nu)$  is the density of vibrational states.

*Keywords: low-frequency ir-spectra, collective torsional vibrations, Kuhn segment, peak of excess density of vibrational states.*