ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1997, том 39, № 6, с. 985–989

СТРУКТУРА

УДК 541.64:543.422.4:539.199

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ[1]

© 1997 г. В. Л. Фурер

Казанская государственная архитектурно-строительная академия

420043 Казань, ул. Зеленая, 1

Поступила в редакцию 06.05.96 г.
Принята в печать 21.11.96 г.

Рассчитаны спектры комбинационного рассеяния макромолекул при различных типах ориентации. Анализ компонент интенсивности линий в спектрах ПММА и ПЭТФ позволяет определить ориентацию главных векторов тензора производной поляризуемости по нормальной координате. Путем сравнения спектров, рассчитанных для рассеянного света, поляризованного параллельно и перпендикулярно оси цепи, удается выделить линии, чувствительные к изменению ориентации различных фрагментов макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

При растяжении полимеров происходит изменение ориентации макромолекул [1–3]. Одноосная ориентация определяется углом θ между осью цепи и направлением растяжения [4]. Для характеристики степени ориентации полимеров обычно используют метод ДЛП и поляризационную ИК-спектроскопию [5]. Измеряя отношение интенсивности полос в ИК-спектре, поляризованных перпендикулярно и параллельно направлению вытяжки, удается вычислить средние значения $\cos^2\theta$. Метод спектроскопии КР позволяет определять средние значения величин $\cos^2\theta$ и $\cos^4\theta$ и дает более полную характеристику ориентации макромолекул [5–7]. Последнее обстоятельство особенно важно при проверке различных теоретических моделей деформации полимеров [6, 7].

Ранее нами выполнен расчет интенсивности линий в спектрах КР для разных конформаций макромолекул ПММА и ПЭТФ [8–10]. В настоящей работе представлены результаты расчета спектров КР с учетом изменения ориентации макромолекул при растяжении.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА СПЕКТРАЛЬНЫХ КРИВЫХ

Для получения информации о изменении ориентации макромолекул в зависимости от степени деформации необходим анализ интенсивности линий в спектрах КР. Когда свет, падающий на образец поляризован по оси x, и при регистрации спектра КР, поляризованного параллельно оси y, интенсивность линии пропорциональна квадрату производной компоненты тензора поляризуемости по нормальной координате [11]

$$J^s_{xy} = R\left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_s}\right)^2 \quad (1)$$

В качестве модели макромолекулы выберем систему из N одинаковых одномерных осцилляторов и примем, что периодическая цепь направлена вдоль оси x, а колебания осцилляторов происходят вдоль оси y [12]. Компоненты тензора производной поляризуемости молекулы по нормальной координате выражаются через производные тензора поляризуемости осциллятора по координате растяжения [11]

$$\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_s} = \sum_{r=1}^{N}\left(\frac{\partial\alpha_{r1}}{\partial q_r}\mathbf{e}_{r1x}\mathbf{e}_{r1y} + \frac{\partial\alpha_{r2}}{\partial q_r}\mathbf{e}_{r2x}\mathbf{e}_{r2y} + \frac{\partial\alpha_{r3}}{\partial q_r}\mathbf{e}_{r3x}\mathbf{e}_{r3y}\right)l_{rs}, \quad (2)$$

где $(\partial\alpha_{r1}/\partial q_r, \partial\alpha_{r2}/\partial q_r, \partial\alpha_{r3}/\partial q_r)$ – главные значения, $\mathbf{e}_{r1}, \mathbf{e}_{r2}, \mathbf{e}_{r3}$ – главные векторы тензоров производных поляризуемостей осцилляторов по координатам растяжения, а l_{rs} – формы нормальных колебаний.

В случае периодических цепей орты главных векторов r-го осциллятора можно выразить через соответствующие величины для первого

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08663).

осциллятора и матрицу M, связывающую системы координат соседних звеньев

$$\mathbf{e}_r = M^{r-1}\mathbf{e}_1 \tag{3}$$

Матрица форм колебаний равна

$$l_{rs} = \sqrt{\frac{2}{N+1}}\sin\frac{rs\pi}{N+1}, \tag{4}$$

и для производной поляризуемости молекулы по нормальной координате получим

$$\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_s} = \sqrt{\frac{2}{N+1}}\left(\frac{\partial\alpha_1}{\partial q_1}e_{1x}e_{1y} + \frac{\partial\alpha_2}{\partial q_1}e_{2x}e_{2y} + \frac{\partial\alpha_3}{\partial q_1}e_{3x}e_{3y}\right)\sum_{r=1}^{N} M^{2(r-1)}\sin\frac{rs\pi}{N+1} \tag{5}$$

Вычислив сумму ряда (5), после подстановки в формулу (1) определим интенсивность линий в КР-спектре:

$$J^s_{xy} = \frac{2R}{N+1}\left(\frac{\partial\alpha_1}{\partial q_1}e_{1x}e_{1y} + \frac{\partial\alpha_2}{\partial q_1}e_{2x}e_{2y} + \frac{\partial\alpha_3}{\partial q_1}e_{3x}e_{3y}\right)^2 \times \frac{\sin^2\frac{s\pi}{N+1}\left(1-(-1)^s M^{2(N+1)}\right)^2}{\left(1-2M^2\cos\frac{s\pi}{N+1}+M^4\right)^2} \tag{6}$$

Из формулы (6) можно получить, как частный случай, производные поляризуемости цепи из параллельных ($M = 1$) осцилляторов $J^s_{xy} = 0$ (s – четное)

$$J^s_{xy} = \frac{2R}{N+1}\left(\frac{\partial\alpha_1}{\partial q_1}e_{1x}e_{1y} + \frac{\partial\alpha_2}{\partial q_1}e_{2x}e_{2y} + \frac{\partial\alpha_3}{\partial q_1}e_{3x}e_{3y}\right)^2 \times \operatorname{ctg}^2\frac{s\pi}{2(N+1)} \tag{7}$$

(s – нечетное).

При деформации цепи меняется ориентация главных векторов производных поляризуемостей связей по координатам растяжения. Допустим, периодическая цепь направлена вдоль оси x, и при деформации происходит ее поворот на угол θ. Компоненты главных векторов тензора производной поляризуемости по координатам растяжения при повороте меняются следующим образом:

$$\begin{aligned} e'_{1x} &= \cos\theta e_{1x} + \sin\theta e_{1y} \\ e'_{1y} &= -\sin\theta e_{1x} + \cos\theta e_{1y} \end{aligned} \tag{8}$$

Производные поляризуемости молекулы по нормальной координате при изменении ее ориентации преобразуются как

$$\begin{aligned} \frac{\partial\alpha'_{xx}}{\partial Q_s} &= \cos^2\theta\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} + 2\cos\theta\sin\theta\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_s} + \sin^2\theta\frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s} \\ \frac{\partial\alpha'_{yy}}{\partial Q_s} &= \sin^2\theta\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} - 2\cos\theta\sin\theta\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_s} + \cos^2\theta\frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s} \\ \frac{\partial\alpha'_{xy}}{\partial Q_s} &= -\cos\theta\sin\theta\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} + \cos\theta\sin\theta\frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s} + (\cos^2\theta - \sin^2\theta)\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_s} \end{aligned} \tag{9}$$

Соответственно компоненты интенсивности линий в спектрах КР равны

$$\begin{aligned} J'_{xx} &= \cos^4\theta J_{xx} + 4\cos^3\theta\sin\theta\sqrt{J_{xx}J_{xy}} + 4\cos^2\theta\sin^2\theta J_{xy} + \sin^4\theta J_{yy} + 2\cos^2\theta\sin^2\theta\sqrt{J_{xx}J_{yy}} + 4\cos\theta\sin^3\theta\sqrt{J_{xy}J_{yy}} \\ J'_{yy} &= \sin^4\theta J_{xx} - 4\cos\theta\sin^3\theta\sqrt{J_{xx}J_{xy}} + 4\cos^2\theta\sin^2\theta J_{xy} + \cos^4\theta J_{yy} + 2\cos^2\theta\sin^2\theta\sqrt{J_{xx}J_{yy}} + 4\cos^3\theta\sin\theta\sqrt{J_{xy}J_{yy}} \\ J'_{xy} &= \cos^2\theta\sin^2\theta(J_{xx} + J_{yy} - 2\sqrt{J_{xx}J_{yy}}) + (\cos^2\theta - \sin^2\theta)^2 J_{xy} + \cos\theta\sin\theta(\cos^2\theta - \sin^2\theta)(\sqrt{J_{xx}J_{xy}} + \sqrt{J_{xy}J_{yy}}) \end{aligned} \tag{10}$$

Для усреднения интенсивности линий в спектре КР по ансамблю нужно задать функцию распределения ориентации цепей и учесть, что средние значения нечетных степеней $\cos\theta$ и $\sin\theta$ равны нулю:

$$\begin{aligned} \langle J'_{xx}\rangle &= \langle\cos^4\theta\rangle J_{xx} + 4\langle\cos^2\theta\rangle(1-\langle\cos^2\theta\rangle)J_{xy} + (1-\langle\cos^2\theta\rangle)^2 J_{yy} + 2\langle\cos^2\theta\rangle(1-\langle\cos^2\theta\rangle)\sqrt{J_{xx}J_{yy}} \\ \langle J'_{yy}\rangle &= (1-\langle\cos^2\theta\rangle)^2 J_{xx} + 4\langle\cos^2\theta\rangle\times(1-\langle\cos^2\theta\rangle)J_{xy} + \langle\cos^4\theta\rangle J_{yy} + 2\langle\cos^2\theta\rangle(1-\langle\cos^2\theta\rangle)\sqrt{J_{xx}J_{yy}} \\ \langle J'_{xy}\rangle &= \langle\cos^2\theta\rangle(1-\langle\cos^2\theta\rangle)(J_{xx} + J_{yy} - 2\sqrt{J_{xx}J_{yy}}) + (2\langle\cos^2\theta\rangle - 1)^2 J_{xy} \end{aligned} \tag{11}$$

Изучение интенсивности линий для разных комбинаций плоскостей поляризации падающего и рассеянного света позволяет определить значения величин $\cos^2\theta$ и $\cos^4\theta$. Анализируя функции ориентации для возможных моделей макромоле-

кул, удается получить информацию о структуре полимера и механизме его деформации. Ограничения подобного подхода связаны прежде всего с тем, что приходится делать упрощающие предположения о симметрии и ориентации тензора производной поляризуемостей линий, далеко не всегда оправданные. Анализ вкладов различных параметров поляризуемостей и их производных по естественным координатам в компоненты интенсивности линий позволяет рассчитать спектральные кривые для рассеянного света, поляризованного параллельно и перпендикулярно оси цепи. Из формул (11) очевидно, что зависимость интенсивности линий от степени деформации носит нелинейный характер и определяется ориентацией главных векторов тензора производной поляризуемости связи по естественной координате относительно направления растяжения.

Тип ориентации цепей проявляется в спектрах КР. Для линейно поляризованного возбуждающего света и при регистрации спектров КР под углом 90° к падающему лучу в случае изотропной ориентации макромолекул интенсивность света, поляризованного параллельно и перпендикулярно щели спектрометра, зависит от следа b и анизотропии g тензора производной поляризуемости молекулы по нормальной координате [13]

$$J_{VV} = R(5b^2 + 4g^2), \quad J_{VH} = 3Rg^2 \qquad (12)$$

Если молекулы свободно ориентируются в плоскости, то интенсивности линий равны [13]

$$J_{VV} = \frac{R}{64}\left[6\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} + \frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s}\right)^2 + 24\left(\frac{\partial\alpha_{zz}}{\partial Q_s}\right)^2 + \right.$$
$$+ 8\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} + \frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s}\right)\frac{\partial\alpha_{zz}}{\partial Q_s} + 3\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} - \frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s}\right)^2 +$$
$$\left. + 12\left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_s}\right)^2 + 16\left(\frac{\partial\alpha_{yz}}{\partial Q_s} + \frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial Q_s}\right)^2\right]$$
$$J_{VH} = \frac{R}{64}\left[2\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} + \frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s}\right)^2 + 8\left(\frac{\partial\alpha_{zz}}{\partial Q_s}\right)^2 - \right. \qquad (13)$$
$$- 8\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} + \frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s}\right)\frac{\partial\alpha_{zz}}{\partial Q_s} + \left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} - \frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s}\right)^2 +$$
$$\left. + 4\left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_s}\right)^2 + 16\left(\frac{\partial\alpha_{yz}}{\partial Q_s} + \frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial Q_s}\right)^2\right]$$

Такой тип ориентации реализуется в тонких полимерных пленках. При дополнительной одноосной ориентации, получаемой при растяжении пленки параллельно оси x, компоненты интенсивности определяются по формулам

$$J_{VV} = \frac{R}{8}\left[2\left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} + \frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s}\right)^2 + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial\alpha_{xx}}{\partial Q_s} - \frac{\partial\alpha_{yy}}{\partial Q_s}\right)^2 + 4\left(\frac{\partial\alpha_{xy}}{\partial Q_s}\right)^2\right]$$
$$J_{VH} = \frac{R}{2}\left(\frac{\partial\alpha_{yz}}{\partial Q_s} + \frac{\partial\alpha_{xz}}{\partial Q_s}\right)^2 \qquad (14)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера проведен анализ КР-спектров ПММА и ПЭТФ. Методика расчета, силовые и электрооптические параметры описаны ранее [9, 10]. Вычислены спектры КР изотактического ПММА с *транс*-конформацией основной цепи полимера и *цис*-ориентацией боковых сложноэфирных групп (рис. 1). Экспериментальные спектры КР неориентированного и ориентированного образцов изотактического ПММА представлены в работе [13]. В теоретических спектрах КР несколько завышена интенсивность линий 720, 1438–1490 $см^{-1}$, маятниковых и деформационных колебаний групп CH_2 и CH_3, линии 1739 $см^{-1}$ валентных колебаний связи C=O. Хорошо воспроизводятся расчетом интенсивная в спектре КР линия валентных колебаний связи C–C в области 800 $см^{-1}$, а также линии средней интенсивности в районах 550 и 950–1250 $см^{-1}$ деформационных и валентных колебаний скелета молекулы.

Измерены интенсивность и степень деполяризации линий 486, 562, 604 и 1732 $см^{-1}$ в спектрах КР для изотропных и одноосно-ориентированных образцов ПММА [5]. Purvis и Bower рассмотрели различные модели тензора производных поляризуемости по нормальной координате и попытались определить конформацию макромолекул и механизм их деформации [5]. Для трех последних линий экспериментальные данные дают похожие величины средних значений $\cos^2\theta$ и $\cos^4\theta$ при использовании модели аксиально симметричного тензора производных поляризуемости по нормальной координате, а для первой линии это приближение не выполняется. Однозначно определить конформацию макромолекул из спектральных данных авторам не удалось, но их результаты согласуются с моделью аффинной деформации полимера [5].

Из нашего расчета следует, что аксиальная модель тензора производных поляризуемости по нормальной координате непригодна для описания интенсивности указанных линий ПММА. Например, для линий 486, 562, 604 и 1732 $см^{-1}$ колебаний сложноэфирной группы вертикальная компонента тензора близка к нулю. У валентного колебания C=O 1732 $см^{-1}$ продольная компонента тензо-

ра равна 1.21, а поперечная – 0.21. Для линии 604 $см^{-1}$ поперечная компонента тензора составляет 0.04, а продольная – 0.19. Продольная компонента тензора линии 562 $см^{-1}$ равна 0.18, а поперечная – 0.07. У тензора линии 486 $см^{-1}$ поперечная составляющая равна 0.31, а продольная – 0.07. Теоретические значения степени деполяризации линий 486, 562, 604 и 1732 $см^{-1}$ в спектрах КР для

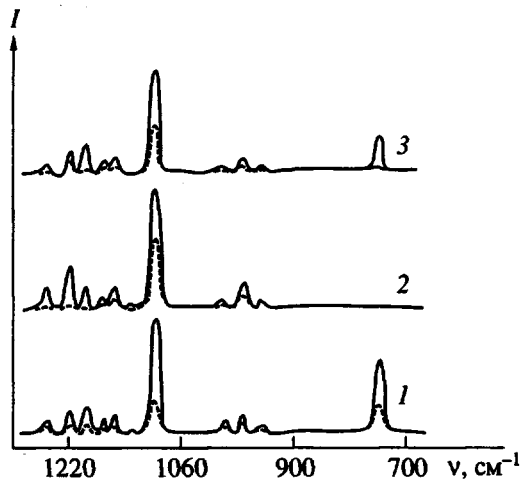

Рис. 1. Рассчитанные для трехмерных изотропных (*1*), двумерных изотропных систем (*2*) и одноосно-ориентированных в плоскости молекул (*3*) спектры КР изотактического ПММА в области 700–1300 $см^{-1}$. Рассеянный свет поляризован параллельно (сплошные линии) и перпендикулярно щели спектрометра (штриховые).

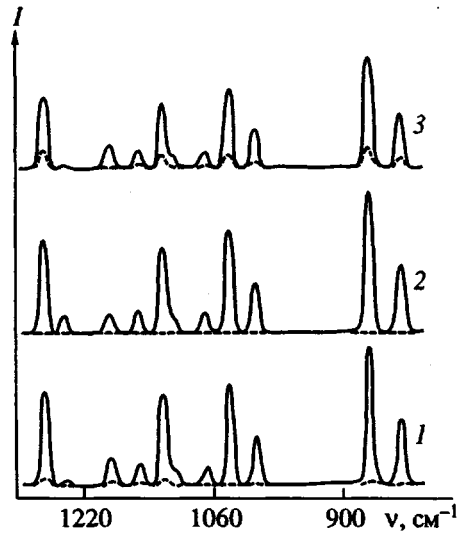

Рис. 2. Рассчитанные для трехмерных изотропных (*1*), двумерных изотропных систем (*2*) и одноосно-ориентированных в плоскости молекул (*3*) КР-спектры ПЭТФ в области 800–1300 $см^{-1}$. Рассеянный свет поляризован параллельно (сплошные линии) и перпендикулярно щели спектрометра (штриховые).

изотропных образцов ПММА равны 0.12, 0.11, 0.12, 0.23 и находятся в разумном соответствии с экспериментом: 0.48, 0.13, 0.13 и 0.14.

Измерены интенсивности линий 1732, 1616, 1286, 855 и 632 $см^{-1}$ в спектре КР одноосно-ориентированных аморфных образцов ПЭТФ для различных комбинаций поляризации векторов напряженности падающего и рассеянного света [6]. Purvis и Bower использовали приближение аксиальных тензоров производных поляризуемостей по нормальным координатам и установили, что для кратности вытяжки <3 деформация пленок ПЭТФ описывается каучуковой моделью, а когда кратность вытяжки превышает 4.5 псевдоаффинная модель становится предпочтительной [6]. Показано, что в аморфном состоянии ПЭТФ реализуются конформации макромолекул, у которых нет строгой взаимной ориентации бензольных колец и сложноэфирных групп [6].

По данным нашего расчета КР-спектра ПЭТФ аксиальная модель тензора производной поляризуемости является непригодной для обработки эксперимента. Так, продольная компонента тензора производной поляризуемости валентного колебания связи C=O 1732 $см^{-1}$ равна 3.16, поперечная компонента – 0.32, а вертикальная – 0.55.

Для самой интенсивной линии 1616 $см^{-1}$ в КР-спектре ПЭТФ главные оси тензора производной поляризуемости ориентированы по направлениям C_1–C_4 и C_2–C_6 бензольного кольца и перпендикулярно плоскости кольца. Поэтому эта линия наиболее удобна для исследования ориентации терефталевого фрагмента. По нашим расчетам, для линии 1616 $см^{-1}$ вертикальная компонента тензора равна нулю, продольная компонента – 2.83, а поперечная – 1.98.

Расчет спектров КР показывает, что тензор производной поляризуемости для колебания 1286 $см^{-1}$ имеет вертикальную компоненту, равную 0.19, продольную – 1.29 и поперечную – 0.73. Вертикальная компонента тензора производной поляризуемости линии 857 $см^{-1}$ составляет 0.28, продольная компонента – 1.61, а поперечная – 1.15. Вычисленная высокая степень поляризации этой полосы находится в хорошем согласии с экспериментом.

Таким образом, для рассмотренных полимеров аксиальная модель тензора производных поляризуемости не подходит для описания экспериментальных данных, и необходимо учитывать более общее приближение.

По формулам (12)–(14) проведен расчет спектров КР для изотропных и ориентированных образцов ПММА и ПЭТФ (рис. 1, 2). Сравнение кривых, рассчитанных для векторов электрического поля, поляризованных параллельно и перпендикулярно оси цепи, показывает, что целый ряд линий в спектре заметно поляризованы, и их

можно использовать для характеристики ориентации образцов. У изотропных образцов степень деполяризации ρ не превышает 0.75. Анализ экспериментальных спектров КР неориентированного образца изотактического ПММА, полученных Shlotter [13], показал, что степень деполяризации ρ полосы 1450 $см^{-1}$ близка к 0.75. Следовательно, этот полимер обладает трехмерной изотропией. В случае пленок, полученных путем испарения растворителя, происходит частичная двумерная ориентация макромолекул, величина ρ возрастает, а спектры КР с разной поляризацией больше отличаются друг от друга.

Adar [14] изучены волокна ПЭТФ в процессе отжига и показано, что ориентация макромолекул проявляется в спектрах КР, зарегистрированных с разной поляризацией. Для целого ряда линий в спектре КР волокон ПЭТФ условие $\rho \leq 0.75$ не выполняется, что свидетельствует об ориентации макромолекул. Сравнивая экспериментальные и рассчитанные для разных типов ориентации КР-спектры ПЭТФ, удается оценить степень упорядочения различных фрагментов макромолекул.

Таким образом, рассмотрение модели связанных осцилляторов позволяет сделать качественно правильные выводы о поляризации полос, чувствительных к типу и степени ориентации макромолекул, и получить более полную и достоверную информацию о механизме деформации полимеров.

Автор выражает искреннюю признательность Л.А. Грибову за постановку задачи и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
2. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
3. *Волчек Б.З.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1961.
4. *Збинден Р.* Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.
5. *Purvis J., Bower D.I.* // Polymer. 1974. V. 15. № 10. P. 645.
6. *Purvis J., Bower D.I.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 8. P. 1461.
7. *Ward I.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. № 58. P. 1.
8. *Фурер В.Л.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 61. № 5. С. 389.
9. *Фурер В.Л., Абдуллин С.Н., Алексеев В.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 2. С. 248.
10. *Фурер В.Л., Абдуллин С.Н., Алексеев В.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. № 4. С. 594.
11. *Грибов Л.А., Дементьев В.А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981.
12. *Грибов Л.А.* Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.
13. *Shlotter N.E., Rabolt J.E.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 88. № 10. P. 2062.
14. *Adar F., Noether H.* // Polymer. 1985. V. 26. № 13. P. 1935.

Calculation of the Raman Spectra of Oriented Macromolecules

V. L. Furer

Kazan' State Architecture–Building Academy,
ul. Zelenaya 1, Kazan' Tatrstan, 420043 Russia

Abstract—The Raman spectra of macromolecules with different types of orientation are calculated . A component analysis of the line intensities in the spectra of PMMA and PET allows the directions of principal vectors of the tensor of the polarizability derivative with respect to normal coordinate to be determined. By comparison of the spectra calculated for the scattered light polarized parallel and perpendicular to the chain axis, it is possible to determine the lines that are sensitive to changes in the orientation of various fragments of macromolecules.