

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

№ 3

1972

УДК 541.64:543.422

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ С ДЕФЕКТАМИ

И. Д. Михайлов, В. З. Компаниец, Э. Ф. Олейник

Колебательная спектроскопия полимеров достигла к настоящему времени заметных успехов. Теоретические методы, развитые в последние годы, позволяют рассчитать частоты и формы нормальных колебаний макромолекул большой длины, строение которых удовлетворяет постулату «геометрической эквивалентности» мономерных единиц, а также полимерных кристаллов, построенных из таких молекул [1, 2].

Спектр частот нормальных колебаний такого рода объектов определяется дисперсионным соотношением $\omega = \omega(\theta)$, где θ — разность фаз нормальных колебаний соседних мономерных звеньев полимерной цепи — аналог волнового вектора решетки [2]. Этот факт связан с наличием трансляционной симметрии (периодичности) полимерного объекта и позволяет сравнительно просто факторизовать динамическую матрицу \hat{D} полимерной молекулы и свести, таким образом, задачу определения спектра частот нормальных колебаний полимеров к решению векторного уравнения вида [3—5]

$$|\hat{D}(\theta) - \omega^2 \hat{E}| = 0, \quad (1)$$

где \hat{E} — единичная матрица, ω — частота.

Совершенно ясно, что такой подход применим лишь к сравнительно узкому кругу полимерных объектов, а именно, к высокомолекулярным кристаллическим гомополимерам, поскольку в действительности только для них достаточно хорошо выполняется условие периодичности молекулярной и кристаллической структуры [6]. Подавляющее же большинство полимерных объектов имеет очень «дефектные» структуры, и различного рода нарушения регулярности (называемые в дальнейшем дефектами) содержатся уже на молекулярном уровне. К таким объектам относятся: статистические сополимеры, блок-сополимеры с различающимися длинами блоков, привитые сополимеры, а также некристаллизующиеся или плохо кристаллизующиеся гомополимеры, периодичность строения которых нарушена за счет отклонений от нормального течения процесса полимеризации.

Таким образом, основная задача колебательной спектроскопии полимеров — установление связи спектра частот нормальных колебаний таких объектов с количеством, структурой и распределением различных дефектов в полимерной цепи — остается до настоящего времени практически нерешенной.

Для решения этой задачи наибольшими потенциальными возможностями обладает метод функций Грипа, успешно применяемый для исследования динамики кристаллических решеток с дефектами [7—9]. Используя подход, разрабатываемый рядом авторов, можно получить точное решение поставленной задачи [10, 11]. При этом существенно, что необходимость в численных расчетах возникает лишь на самом последнем этапе вычислений, и, как правило, не требует большого объема памяти электронно-вычислительных машин. Кроме того, этот метод позволяет получить как колебательный спектр полимера любой длины (обладающего или необладающего трансляционной симметрией), так и аналитическое выражение для функций частотного распределения $I(\omega^2)$, дающей число частот в интервале $(\omega^2, \omega^2 + d\omega^2)$, знание которой очень существенно для определения термодинамических свойств исследуемых объектов [7] и которая в принципе не может быть получена методами, основанными на факторизации динамической матрицы макромолекулы.

Настоящая работа посвящена применению метода функций Грина к расчету и анализу колебательных спектров модельных полимерных цепочек. В ней будут рассмотрены колебания линейных цепочек конечной и бесконечной длины и цепочек с боковыми ответвлениями, моделирующих привитые сополимеры. Во всех случаях мы будем пользоваться гармоническим приближением и учитывать лишь взаимодействие ближайших соседей. При

этом в настоящей работе ограничимся случаем, когда дефекты расположены регулярно с различной концентрацией. В дальнейшем будет показано, как можно обобщить эти результаты на случай реальных полимерных молекул, имеющих спиральную структуру, а также к чему приводит учет более далеких взаимодействий и случайный характер расположения дефектов.

Функция Грина регулярной линейной цепочки бесконечной длины. Рассмотрим линейную полимерную цепочку типа $(-A-)_{\infty}$, где A — точечные массы. Используем формализм, подробно изложенный в работе [10] и основанный на уравнении Дайсона для запаздывающей функции Грина

$$\hat{G}_{nn'}^{\alpha\beta}(t) = -i\theta(t)\langle[U_n^{\alpha}(t), U_n^{\beta}(0)]\rangle, \quad \theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0, \end{cases} \quad (2)$$

где n и n' — номера узлов цепочки, U_n^{α} — смещение атома в узле n в направлении α ($\alpha, \beta = x, y, z$), $\langle \dots \rangle$ — усреднение по равновесному термодинамическому распределению.

В нашем приближении колебательная часть гамильтониана идеальной бесконечной цепочки имеет вид

$$\hat{H}_{\text{кол}} = \frac{1}{2M} \sum_n P_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{nn'} U_n \hat{\Phi}_{nn'} U_{n'}, \quad (3)$$

где P_n — импульс, сопряженный смещению U_n , M — масса атома A , $\hat{\Phi}_{nn'}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial U_n^{\alpha} \partial U_{n'}^{\beta}} \Big|_0$, V — потенциальная энергия, а индекс «0» означает,

что производная берется в положении равновесия.

Обозначив $\hat{G}_{nn'}^0(t)$, зависящую от времени функцию Грина идеальной цепочки, представим ее в виде интеграла Фурье

$$\hat{G}_{nn'}^0(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}_{nn'}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (4)$$

Тогда для Фурье — образа функции Грина с учетом гамильтониана (3) справедливо уравнение [10]

$$\omega^2 M \hat{G}_{nn'}^0(\omega) = \hat{E} \delta_{nn'} + \hat{\Phi}[2\hat{G}_{nn'}^0(\omega) - \hat{G}_{n+1,n'}^0(\omega) - \hat{G}_{n-1,n'}^0(\omega)], \quad (5)$$

где \hat{E} — единичная матрица третьего порядка, $\delta_{nn'}$ — символ Кронекера.

Выберем представление, в котором матрица силовых постоянных $\hat{\Phi}$ диагональна, т. е.

$$\hat{\Phi}^{\alpha\beta} = f_{\alpha} \delta^{\alpha\beta}, \quad \hat{G}_{nn'}^0(\omega) = \hat{G}_{nn'}^{0\alpha}(\omega) \delta^{\alpha\beta}, \quad (6)$$

где f_{α} — силовая постоянная, характеризующая упругость химической связи $A-A$ в направлении α .

В работе [11] показано, что решение уравнения (5) имеет вид

$$\hat{G}_{nn'}^{0\alpha}(\omega) = -[2f_{\alpha} \sinh q_{\alpha}]^{-1} \cdot e^{-q_{\alpha}|n'-n|}, \quad (7)$$

где введены обозначения

$$\cosh q_{\alpha} = 1 - \frac{2\omega^2}{\omega_{\max\alpha}^2}, \quad \omega_{\max\alpha}^2 = 4f_{\alpha}/M^{-1}, \quad (7a)$$

$\omega_{\max\alpha}$ — максимальная частота α -й акустической ветви. В уравнении (7) q_{α} является, вообще говоря, комплексным и лежит на контуре, показанном на рис. 1. При этом в области разрешенных частот ($0 \leq \omega \leq \omega_{\max\alpha}$) q_{α} является чисто мнимым ($q_{\alpha} = Im q_{\alpha}$), в области мнимых частот, соответствующих разрушению решетки в прошлом или будущем, действительным $q_{\alpha} = Re q_{\alpha}$, а для $\omega > \omega_{\max\alpha}$ $Im q_{\alpha} = \pi$.

Колебательный спектр системы определяется полюсами функции Грина [7], которые для идеальной линейной цепочки $(-A-)_{\infty}$ можно найти из уравнения (7), если записать его в импульсном представлении (т. е. в θ -представлении). В этом представлении (7) имеет вид

$$\hat{G}_{\theta\theta'}^{\alpha}(\omega) = -[2f_{\alpha} \operatorname{sh} q_{\alpha}]^{-1} \frac{\delta_{\theta\theta'}}{\operatorname{ch} q_{\alpha} - \cos \theta} \quad (8)$$

Для продольных колебаний цепочки $(-A-)_{\infty}$ индекс α , обозначающий частотные ветви, может быть опущен, так как в ней имеется лишь одна акустическая ветвь. Однако полученные результаты справедливы и для спиральных цепочек типа $(-A-)_{\infty}$, у которых имеется несколько (не более трех) акустических ветвей, поэтому ниже везде будем писать индекс α .

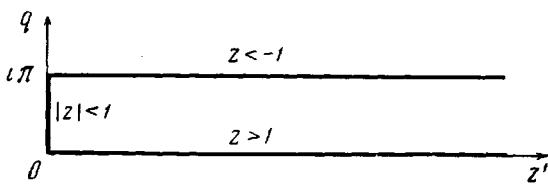


Рис. 1. Контур изменения q

Вводя величину $W(\theta)$ (число колебаний на единицу

длины интервала θ), которая в нашем случае равна $1/2\pi$ [12], для функции частотного распределения получим с учетом (8)

$$I^{\alpha}(\omega^2) d\omega^2 = W(\theta) \left(\frac{d\theta}{d\omega} \right) d\omega^2 = \frac{1}{\pi} (\omega_{\max}^2 - \omega^2)^{-1/2} d\omega^2 \quad (9)$$

Функция Грина и колебательный спектр сополимера $(-A_{l-1}B-)_{\infty}$. Рассмотрим линейную модельную цепочку типа $(-A_{l-1}B-)_{\infty}$, в которой A и B — точечные массы, различные по величине. Ограничимся для простоты изложения случаем, когда силовые постоянные связей $A-A$ и $A-B$ одинаковы (изотопическое замещение). Ниже будет показано как переносятся полученные результаты на случай различных силовых постоянных.

Цепочку такого сополимера можно рассматривать как гомополимер типа $(-A-)_{\infty}$, рассмотренный выше, в котором регулярно с концентрацией $c = 1/l$ встречаются дефекты типа B , т. е. цепочку, все узлы которой с номерами $n' = 0, \pm l, \pm 2l, \pm 3l, \dots$ заняты дефектами с массами $M_i = M + \Delta M$. Функция Грина для такой цепочки подчиняется уравнению Дайсона [10] вида

$$\hat{G}_{nn'}(\omega) = \hat{G}_{nn'}^0(\omega) - \omega^2 \Delta M \sum_{n''=-\infty}^{\infty} \hat{G}_{nn''}^0(\omega) \hat{G}_{n''n'}(\omega), \quad (10)$$

где $\hat{G}_{nn'}^0(\omega)$ — функция Грина идеальной цепочки $(-A-)_{\infty}$, определяемая соотношением (7).

Учитывая, что Фурье — образы функций Грина, разделенных расстоянием l , в силу трансляционной симметрии одинаковы, подставим в (10) $n = sl$ ($sl = 0, \pm l, \pm 2l, \pm 3l, \dots$) и перейдем в θ -представление. С учетом (7) получим

$$\hat{G}_{\theta\theta'}(\omega) = \hat{G}_{\theta\theta'}^0(\omega) - \omega^2 \Delta M \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{G}_{\theta''\theta'}(\omega) \varphi(\theta, \theta'') d\theta'', \quad (11)$$

где

$$\varphi(\theta, \theta'') = -[2f_{\alpha} \operatorname{sh} q_{\alpha} (\operatorname{ch} lq_{\alpha} - \cos l\theta)]^{-1} \operatorname{sh} lq_{\alpha} \cdot 2\pi \delta(\theta - \theta''). \quad (11a)$$

Подставляя далее (8) и (11a) в (11), получим функцию Грина сополимерной цепочки $(-A_{l-1}B-)_{\infty}$ в виде

$$\hat{G}_{\theta\theta'}^{\alpha}(\omega) = \frac{\operatorname{ch} lq_{\alpha} - \cos l\theta}{\operatorname{ch} q_{\alpha} - \cos \theta} \cdot \frac{\delta_{\theta\theta'}}{\operatorname{ch} lq_{\alpha} + \cos l\theta - \frac{\omega^2 \Delta M}{2f_{\alpha}} \cdot \frac{\operatorname{sh} lq_{\alpha}}{\operatorname{sh} q_{\alpha}}} \quad (12)$$

Это выражение можно записать с помощью полиномов Чебышева первого и второго рода (T_l и U_l степени l) в виде

$$\hat{G}_{\theta\theta'}^{\alpha}(\omega) = \frac{T_l(Z_{\alpha}) - \cos l\theta}{Z_{\alpha} - \cos \theta} \cdot \frac{\delta_{\theta\theta'}}{T_l(Z_{\alpha}) - \varepsilon(1 - Z_{\alpha})U_{l-1}(Z_{\alpha}) - \cos l\theta}, \quad (13)$$

где $\varepsilon = \Delta M / M$, $Z_{\alpha} = \operatorname{ch} q_{\alpha}$, а q_{α} и $\omega_{\max \alpha}$ были определены ранее. Из (13) можно определить колебательный спектр сополимера, находя полюса функции Грина из следующего соотношения:

$$T_l(Z_{\alpha}) - \varepsilon(1 - Z_{\alpha})U_{l-1}(Z_{\alpha}) - \cos l\theta = 0 \quad (-\pi < l\theta < \pi) \quad (14)$$

Сразу же видно, что при $l > 1$ полюс $Z = \cos \theta$, характеризующий спектр цепочки $(-A-)_\infty$, устраивается.

В частных случаях $l = 1, 2, 3$ уравнение (14) совпадает с полученными другими авторами [7, 8, 13].

Из (13) сразу же получается функция частотного распределения, которая дается выражением

$$I^{\alpha}(\omega^2) d\omega^2 = \frac{1}{\pi l} \arccos [T_l(Z_{\alpha}) - \varepsilon(1 - Z_{\alpha})U_{l-1}(Z_{\alpha})] \quad (15)$$

Колебательный спектр сополимера $(-A_{l-1}B-)_\infty$ распадается на l ветвей, граничные частоты которых (при $\theta = 0$ и $\theta = \pi/l$) определяются соотношениями

$$\begin{aligned} T_l(Z_{\alpha}) - \varepsilon(1 - Z_{\alpha})U_{l-1}(Z_{\alpha}) &= 1 \quad (\theta = 0) \\ T_l(Z_{\alpha}) - \varepsilon(1 - Z_{\alpha})U_{l-1}(Z_{\alpha}) &= -1 \quad (\theta = \pi/l) \end{aligned} \quad (16)$$

Анализ уравнения (14) приводит к важному заключению о характере колебательного спектра сополимера в зависимости от типа дефекта. Если масса дефекта B больше массы A ($\varepsilon > 0$), то все l ветвей в спектре сополимера лежат внутри интервала частот $0 < \omega < \omega_{\max \alpha}$, определенного для идеальной цепочки $(-A-)_\infty$. В противном случае ($\varepsilon < 0$) одна из l ветвей в спектре сополимера отщепляется и образует изолированную примесную ветвь. Как известно, внедрение в идеальную цепочку одного дефекта приводит к появлению локальной примесной частоты [7, 9].

$$\omega_{\text{прим } \alpha} = \omega_{\max \alpha} (1 - \varepsilon^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Дальнейшее увеличение концентрации дефектов приводит к тому, что вместо локальной примесной частоты $\omega_{\text{прим } \alpha}$ возникает примесная частотная ветвь, ширина частотного интервала которой Ω^{α} зависит от концентрации дефектов B .

На рис. 2 схематически представлены полученные результаты для случаев $\varepsilon > 0$ (кривая 1) и $\varepsilon < 0$ (кривая 2).

В действительности очень важно знать, как ведет себя величина Ω^{α} в зависимости от концентрации дефектов. Появление дефектов в идеальной цепи должно приводить к нарушению строгих правил отбора, определяющих колебательные спектры рассматриваемых систем [2]. В этом случае

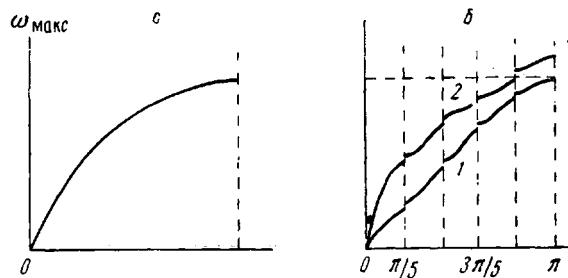


Рис. 2. Колебательный спектр гомополимера $(-A-)_\infty$ (a) и сополимера $(-A_{l-1}B-)_\infty$ (b), где $l = 5$: 1 — $\varepsilon > 0$; 2 — $\varepsilon < 0$

следует ожидать появления в экспериментально измеряемых спектрах полос поглощения с частотами, запрещенными ранее правилами отбора, интенсивности которых пропорциональны числу частот в данном частотном интервале. Все это должно приводить к деформации наблюдаемых полос поглощения в колебательном спектре сополимера, причем следует ожидать, что уширение и асимметрия соответствующих полос поглощения будут симметричны изменениям величины $1/l$.

Для малых концентраций дефектов ($l \gg 1$) можно получить дисперсионную кривую $\omega_\alpha = \omega_\alpha(\theta)$ для возникшей примесной частотной ветви, решая уравнения (12) и (13) методом последовательных приближений

$$\omega_\alpha(\theta) = \omega_{\max \alpha} (1 - \varepsilon^2)^{-1/2} \left[1 - \frac{2\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^{2l} + \frac{2\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^l \cos l\theta \right] \quad (18)$$

Из (18) следует, что зависимость Ω^α от концентрации с дефектами носит неаналитический характер и имеет вид

$$\Omega^\alpha = \omega_{\max \alpha} \frac{4\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon^2)^{3/2}} \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^l \quad (\varepsilon < 0, l \gg 1) \quad (19)$$

Кроме того, центр частотного интервала Ω^α с увеличением концентрации дефектов смещается в сторону низких частот на величину

$$\Delta^\alpha = \omega_{\max \alpha} \frac{2\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon^2)^{3/2}} \left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^{2l} \quad (20)$$

Последний результат имеет особую практическую ценность, так как предсказывает смещение центра полосы поглощения (при нарушении правил отбора) в сторону низких частот.

Для примесной ветви из (14) можно также найти функцию частотного распределения, которая имеет вид

$$I^\alpha(\omega^2) d\omega^2 = \frac{1}{\pi l} \arccos \left[\left(\frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^l + \right. \\ \left. + \frac{\omega}{\omega_{\max \alpha}} \frac{(1 - \varepsilon^2)^{3/2}}{2\varepsilon^2} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \right)^l \frac{1 - \varepsilon^2}{2\varepsilon^2} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \right)^l \right] d\omega^2 \quad (21)$$

Функция Грина и колебательный спектр цепочек конечной длины. Вопросу о колебаниях цепочек конечной длины в литературе уделяется много внимания [14, 15]. Применим к решению этой задачи метод, использованный в предыдущих разделах. Рассмотрим для этого следующую модель. В линейной идеальной цепочке бесконечной длины поместим в узлы с номерами sl и $sl + 1$ ($s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) дефекты с массами $M_1 = M + \Delta M$, взаимодействие между которыми описывается силовой постоянной $f_{\alpha_1}' = f_\alpha + \Delta f_\alpha$, где f_α — упругость химической связи А—А в направлении α ($\alpha = x, y, z$). Если в этой модели положить $f_{\alpha_1} = 0$, то исходная цепочка распадается на множество цепочек длины l , концевые группы в которых отличаются от групп основной цепи. Не останавливаясь подробно на решении уравнения Дайсона для такой модели, которое описано в работе [16], приведем лишь окончательные результаты. Колебательный спектр такой модели определяется из уравнения

$$T_l(Z_\alpha) - (1 + \gamma_\alpha) \cos l\theta - (2\varepsilon - \gamma_\alpha - 2\varepsilon Z_\alpha) U_{l-1}(Z_\alpha) + \\ + [2\varepsilon^2(1 - Z_\alpha)^2 - 2\varepsilon(1 - Z_\alpha)\gamma_\alpha - \gamma_\alpha] U_{l-2}(Z_\alpha) = 0; \\ \gamma_\alpha = \Delta f_\alpha / f_\alpha \quad (22)$$

Полагая $\gamma_\alpha = -1$ ($f_{\alpha_1} = 0$), найдем

$$T_l(Z_\alpha) - [1 + 2\varepsilon(1 - Z_\alpha)] U_{l-1}(Z_\alpha) + [2\varepsilon^2(1 - Z_\alpha)^2 + \\ + 2\varepsilon(1 + Z_\alpha) + 1] U_{l-2}(Z_\alpha) = 0 \quad (23)$$

Уравнение (23) не зависит от θ и является уравнением l -й степени относительно Z_α и, следовательно, имеет l дискретных решений. Все его корни лежат внутри интервала частот $0 < \omega < \omega_{\max \alpha}$, где $\omega_{\max \alpha}$ — максимальная частота α -й акустической ветви идеальной цепочки $(-A-)_{\infty}$. Однако при некоторых предположениях существуют решения $Z_\alpha < -1$, которые соответствуют появлению новых локальных частот, не принадлежащих интервалу $0 < \omega < \omega_{\max \alpha}$. Для их определения преобразуем (23) к виду

$$(e^{q_\alpha} - r_\alpha)^2 - e^{-2lq_\alpha}(1 - r_\alpha e^{q_\alpha})^2 = 0, \quad (23a)$$

где

$$\operatorname{ch} q_\alpha = 1 - \frac{2\omega^2}{\omega_{\max \alpha}^2} < -1, \quad r_\alpha = 1 + 2\varepsilon(1 + Z_\alpha) < 0 \quad (23b)$$

Решая (23a) методом последовательных приближений для $l \gg 1$, получим, что при $\varepsilon < 1/2$ имеются два решения

$$\omega_{\alpha\pm} = -\frac{\omega_{\max \alpha}}{4\varepsilon(\varepsilon + 1)} \left[1 \pm \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} \right)^{-1} (2\varepsilon + 1)^2 \right], \quad (-1 < \varepsilon < -1/2) \quad (24)$$

Таким образом, частоты нормальных колебаний, лежащие выше частоты $\omega_{\max \alpha}$, возникают лишь в случае, когда масса концевых групп цепи та-ко-ва, что выполняется условие $M_{\text{конц}} < 2M$. Кроме того, из (24) следует, что расстояние между этими частотами быстро убывает с длиной цепи и тем быстрее, чем больше разность $1/2 - M_{\text{конц}}/M$.

Колебательный спектр линейных цепочек с боковыми ветвями. Задачу о колебательном спектре цепочек с боковыми привесками можно свести к уже решенной выше задаче для сополимера $(-A_{l-1}B-)_{\infty}$. Для простоты изложения рассмотрим модельную цепочку $(-A_{l-1}AB_r-)_{\infty}$, в которой к каждому узлу с номером sl ($s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) присоединена одна боковая цепь, причем длины всех боковых цепей одинаковы и равны r . Результаты расчетов легко обобщаются на случай нескольких боковых цепочек различной длины.

Введем следующие обозначения: r — длина (число атомов) боковой цепи; M — масса атомов главной «скелетной» цепи; M_1 — масса атомов боковой цепи; $\hat{\Phi}$ — матрица силовых постоянных «скелетной» цепи и $\hat{\Phi}_1$ — матрица силовых постоянных боковой цепи.

Отметим, что матрицы $\hat{\Phi}$ и $\hat{\Phi}_1$, вообще говоря, не коммутируют.

Уравнение Дайсона для такой цепочки имеет вид

$$\begin{aligned} (\omega^2 M \hat{E} - 2 \hat{D}) \hat{G}_{nn'}(\omega) &= \hat{E} \delta_{nn'} - \hat{\Phi} [\hat{G}_{n+1, n'}(\omega) + \hat{G}_{n-1, n'}(\omega)] + \\ &\quad + \hat{\Phi}_1 [\hat{G}_{nn'}(\omega) - \hat{G}_{n'n'}(\omega)] \\ (\omega^2 M_1 \hat{E} - 2 \hat{\Phi}_1) \hat{G}_{m n'}(\omega) &= -\hat{\Phi}_1 [\hat{G}_{m-1, n'}(\omega) + \hat{G}_{m+1, n'}(\omega)] \quad (25) \\ (m = 1, 2, \dots, r; \quad \hat{G}_{0, n'}(\omega) \equiv \hat{G}_{nn'}(\omega), \quad \hat{G}_{r+1, n'}(\omega) \equiv 0) \end{aligned}$$

Здесь индексы n и n' относятся к главной цепи, а m — к боковой. Решая систему последних r уравнений (25) относительно $\hat{G}_{1n'}(\omega)$, найдем

$$\hat{G}_{1n'}(\omega) = -\hat{A}_{r-1}^{-1}(\omega) (\hat{A}_{r-1}(\omega) \hat{G}_{nn'}(\omega)), \quad (26)$$

где

$$\hat{A}_k(\omega) = (\omega^2 M_1 \hat{E} - \hat{\Phi}_1) U_{k-1}(\hat{Z}_1) - \hat{\Phi}_1 U_{k-2}(\hat{Z}_1) \quad (26a)$$

$$\hat{Z}_1 = \frac{1}{2} \omega^2 M_1 \hat{\Phi}_1^{-1} - \hat{E}$$

Учитывая (26), первое уравнение в (25) можно переписать в виде

$$(\omega^2 M \hat{E} - 2\hat{\Phi}) \hat{G}_{nn'}(\omega) = \hat{E} \delta_{nn'} - \hat{\Phi} [\hat{G}_{n+1, n'}(\omega) + \hat{G}_{n-1, n'}(\omega)] - \omega^2 \Delta \hat{M}_r(\omega) \hat{G}_{nn'}(\omega), \quad (27)$$

где

$$\Delta \hat{M}_r(\omega) = \omega^{-2} \hat{\Phi}_r [\hat{E} + \hat{A}_r^{-1}(\omega) \hat{A}_{r-1}(\omega)] \quad (27a)$$

Анализ этих выражений показывает, что наличие боковой цепочки у узла с номером n эквивалентно изменению массы этого узла на величину $\Delta M(\omega)$, определяемую соотношениями (27а) и (26а). Таким образом, задача об определении спектра такой цепочки сведена к задаче нахождения спектра сополимера ($-A_{l-1}B-$), для которого $M_b = M_a + \Delta M(\omega)$. Поэтому, используя полученные выше результаты и учитывая, что $\Delta \hat{M}(\omega)$ может не коммутировать с $\hat{\Phi}$, имеем уравнение

$$[T_r(\hat{Z}) - \hat{E} \cos r\theta] [(\omega^2 M_1 \hat{E} - \hat{\Phi}_1) U_{r-1}(\hat{Z}_1) - \hat{\Phi}_1 U_{r-2}(\hat{Z}_1)] - \frac{1}{2} U_{r-1}(\hat{Z}) [(\omega^2 M_1 \hat{E} - \hat{\Phi}_1) U_{r-1}(\hat{Z}_1) + (\omega^2 M_1 \hat{E} - \hat{\Phi}_1) U_{r-2}(\hat{Z}_1) - \hat{\Phi}_1 U_{r-3}(\hat{Z}_1)] = 0 \quad (28)$$

$$\left(\hat{Z} = \frac{1}{2} \omega^2 M \hat{\Phi}^{-1} - \hat{E}, \quad \hat{Z}_1 = \frac{1}{2} \omega^2 M_1 \hat{\Phi}_1^{-1} - \hat{E} \right),$$

которое и определяет спектр такой модели.

В заключение отметим, что все полученные результаты легко переносятся на другой тип дефектов, а именно, когда изменяются не массы, а матрицы силовых постоянных (случай конформационных дефектов в полимерах), а также на наиболее общий случай, когда меняется и то, и другое. Для этого надо просто учесть общий вид возмущения, вносимый дефектами, который дается выражением [10]

$$\Delta V_{nn'}^{\alpha\beta}(\omega) = -\omega^2 \Delta M_n \delta_{nn'} \delta^{\alpha\beta} + \Delta \hat{\Phi}_{nn'}^{\alpha\beta} \quad (29)$$

Выводы

1. Рассмотрено применение метода функции Грина к анализу колебательных спектров полимеров и сополимеров на примере ряда моделей: линейный гомополимер бесконечной длины, линейный сополимер бесконечной длины, линейный гомополимер конечной длины и линейный гомополимер с боковыми привесками (привитый сополимер).

2. Получено аналитическое выражение для функции Грина упомянутых выше моделей.

3. Получено аналитическое выражение для дисперсии и функции частотного распределения, проанализированы особенности спектра в зависимости от концентрации и типа дефектов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966.
- Э. Ф. Олейник, В. З. Компаниец, Успехи в области колебательной спектроскопии полимеров в сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968.
- Е. Вильсон, Дж. Дешард, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, Изд-во иностр. лит., 1960.
- Л. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, Изд-во АН СССР, 1960.
- Л. А. Грибов, Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул, Изд-во ЛГУ, 1965.

6. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
 7. А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, изд-во «Мир», 1965.
 8. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, изд-во «Мир», 1968.
 9. И. М. Лифшиц, Успехи физ. н., 83, 617, 1964.
 10. Ю. Каган, Материалы школы по теории дефектов в кристаллах, Тбилиси, 1966.
 11. С. И. Кубарев, И. Д. Михайлов, Физика мет. и металловед., 27, 29, 1969.
 12. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1957.
 13. A. Maradudin, G. Weiss, J. Chem. Phys., 29, 631, 1959.
 14. I. Lákeš, Collect. czechoslov. chem. Communic., 5, 1523, 1965.
 15. Л. А. Грибов, Т. С. Абилова, Оптика и спектроскопия, 23, 374, 535, 1967.
 16. С. И. Кубарев, И. Д. Михайлов, Ж. теор. и экспер. химии, 5, 646, 1969.
-

VIBRATIONAL SPECTRA OF MACROMOLECULES WITH DEFECTS

I. D. Mikhailov, V. Z. Kompaniets, E. F. Oleinik

Summary

The Green functions method has been used for analysis of the vibrational spectra of linear homopolymers and copolymers. A number of model compounds has been studied, such as linear homopolymer and copolymer of infinite length, linear homopolymer of finite length and linear homopolymer with side chains (graft copolymer). For these models an analytical expression has been obtained for the Green functions, dispersion and frequency distribution function. The spectrum has been examined as affected by concentration and type of defects.
