

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1979

УДК 541.64:539.199

### ЧАСТОТЫ ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ, ВЫЗВАННЫХ НАРУШЕНИЯМИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ В ПОЛИМЕРАХ

*Логинов А. П., Михайлов И. Д.*

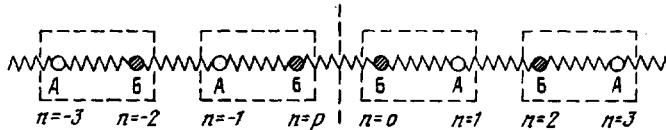
Получено уравнение для частот, вызванных локальными нарушениями стереорегулярности в полимерах. На примере простой модели связанных осцилляторов проведен анализ его решений. В рамках этой модели показано, что такие нарушения приводят к возникновению локализованных колебаний, частоты которых находятся вблизи верхней и нижней границ каждой частотной ветви и соответствуют симметричному и антисимметричному локальному колебанию.

Вопрос об изменениях колебательного спектра полимеров, обусловленных нарушениями стереорегулярности, такими, как изотактические дефекты или дефекты присоединения типа «голова» к «хвосту» или «хвост» к «голове», представляет интерес в связи с возможностью использования ИК-спектроскопии для обнаружения такого рода дефектов. Вместе с тем ответ на этот вопрос не является столь простым, как в случае химических дефектов, характеристические частоты которых резко отличаются от частот регулярной части цепи. Нарушение стереорегулярности, как правило, не вызывает появления новых характеристических частот, и частоты, отличные от частот регулярной цепи, могут в этом случае возникать только из-за коллективных эффектов, связанных с нарушениями трансляционной или винтовой симметрии. Вследствие этого эффекты, связанные с нарушениями стереорегулярности, должны сказываться только на тех колебаниях, частотные ветви которых образуют достаточно широкие зоны, поскольку в пределе совсем узких зон каждое повторяющееся звено колеблется независимо от всех остальных, и порядок чередования звеньев в этом случае никак не должен сказываться на колебательном спектре полимерной цепи. Поэтому эффекты, связанные с образованием дополнительных частот в цепи с локальными нарушениями стереорегулярности, являются чисто зонными.

В теории твердого тела многократно рассматривался (см., например, обзор [1]) вопрос об изменениях колебательных спектров, вызванных локальными нарушениями трансляционной симметрии кристалла, и было показано, что эти нарушения приводят, в частности, к возникновению колебаний, локализованных около дефекта. Частоты таких колебаний, отщепляющиеся вверх или вниз от зоны разрешенных колебаний и называемые в теории твердого тела примесными, могут быть найдены с помощью метода функций Грина по формуле, предложенной И. М. Лифшицем [2]. Однако непосредственно эта формула может быть применена для нахождения примесных частот в цепочках типа ...*P**P**P**Q**P**P*..., где *P* — регулярное, а *Q* — дефектное звено. В случае же нарушения стереорегулярности цепь имеет структуру ...*P**P**Q**Q*..., где для изотактических дефектов *P* и *Q* — звенья с разной конформацией, а для дефектов присоединения звено *P* имеет структуру АБ («голова — хвост»), а звено *Q* — структуру БА («хвост — голова»). На первый взгляд

может показаться, что между первой структурой и второй нет ничего общего и для дефектов стереорегулярности нельзя применять формулу Лифшица. Однако, как будет показано ниже, существует такое преобразование, которое позволяет описывать дефект стереорегулярности как локальный, с той лишь разницей, что матричные элементы возмущения, вносимого им в динамическую матрицу, зависят от частоты.

Рассмотрим цепочку, имеющую одно нарушение стереорегулярности типа дефекта присоединения со структурой  $(AB)_n (BA)_m$



Обозначим одно из лишних звеньев Б (благодаря которому нарушаются стереорегулярность) номером  $n=p$ . Тогда все звенья типа Б будут четными, а звенья типа А — нечетными. Динамическая матрица такой системы в предположении, что учитывается взаимодействие только соседних звеньев (что не ограничивает общности дальнейших результатов, поскольку учет дальних взаимодействий можно произвести, увеличив длину повторяющегося звена), имеет вид

$$\hat{D} = \left( \begin{array}{cc|c} d_0 & b_1 & \\ b_1^+ & d_1 & b_2 \\ \hline b_2^+ & \left| \begin{array}{ccc|c} d_0 & b_1 & & \\ b_1^+ & d_1' & b & \\ b^+ & d_1' & & \\ \hline b_2^+ & \left| \begin{array}{cc} d_0 & b_1 \\ b_1^+ & d_1 \end{array} \right. & & \end{array} \right. & b_2 \\ \hline & & & \end{array} \right), \quad (1)$$

где  $d_0, d_1, b_1, b_2$  — субматрицы, описывающие соответственно звенья А и Б и взаимодействие между ними;  $d_1'$  и  $b$  описывают дефектные звенья. Тогда уравнения движения для функции Грина  $\hat{G}(\omega^2)$ , определяемой соотношением  $\hat{G}(\omega^2) = (\omega^2 I - \hat{D})^{-1}$ , можно записать следующим образом:

$$k \neq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} (\omega^2 - d_0) G_{2k-1, n'} - b_1 G_{2k, n'} - b_2^+ G_{2k-2, n'} = \delta_{2k-1, n'} \\ (\omega^2 - d_1) G_{2k, n'} - b_2 G_{2k+1, n'} - b_1^+ G_{2k-1, n'} = \delta_{2k, n'} \end{array} \right. \quad (2)$$

$$k=0 \quad \left\{ \begin{array}{l} (\omega^2 - d_0) G_{-1, n'} - b_1 G_{0, n'} - b_2^+ G_{-2, n'} = \delta_{-1, n'} \\ (\omega^2 - d_1') G_{0, n'} - b_2 G_{1, n'} - b_1^+ G_{p, n'} = \delta_{0, n'} \end{array} \right. \quad (4)$$

$$n=p \quad (\omega^2 - d_1') G_{p, n'} - b_1 G_{0, n'} - b_1^+ G_{-1, n'} = 0 \quad (5)$$

Полагая в этой системе  $n' \neq p$ , из последнего уравнения можно выразить  $G_{p, n'}$  через  $G_{0, n'}$  и  $G_{-1, n'}$  и исключить  $G_{p, n'}$  из уравнений (4) и (5), которые в результате преобразуются к виду

$$(\omega^2 - d_0) G_{-1, n'} - b_1 (\omega^2 - d_1')^{-1} b_1 G_{0, n'} - b_1 (\omega^2 - d_1')^{-1} b_1^+ G_{-1, n'} - b_2^+ G_{-2, n'} = \delta_{-1, n'} \quad (7)$$

$$(\omega^2 - d_1') G_{0, n'} - b_2 G_{1, n'} - b_1^+ (\omega^2 - d_1')^{-1} b_1 G_{0, n'} - b_1^+ (\omega^2 - d_1')^{-1} b_1^+ G_{-1, n'} = \delta_{0, n'} \quad (8)$$

Сравнивая теперь (7) и (8) с уравнениями (2) и (3), можно заключить, что они отличаются от соответствующих уравнений для бездефектных звеньев таким образом, как будто в них введены возмущения с соот-

ветствующими матричными элементами

$$\begin{aligned} V_{-1, -1} &= b_1(\omega^2 - d_1')^{-1} b_1^+ \quad V_{-1, 0} = -b_1 + b_1(\omega^2 - d_1')^{-1} b \\ V_{0, -1} &= -b_1^+ + b^+(\omega^2 - d_1')^{-1} b_1^+ \quad V_{0, 0} = b^+(\omega^2 - d_1')^{-1} b - d_1 + d_1' \end{aligned} \quad (9)$$

Тогда новая динамическая матрица имеет структуру

$$\hat{D} = \left| \begin{array}{cc|c} d_0 & b_1 & b_2 \\ b_1^+ & d_1 & \\ \hline b_2^+ & \begin{array}{cc} d_0 + V_{-1, -1} & b_1 + V_{-1, 0} \\ b_1^+ + V_{0, -1} & d_1 + V_{0, 0} \end{array} & b_2 \\ \hline & b_2^+ & \begin{array}{cc} d_0 & b_1 \\ b_1^+ & d_1 \end{array} \end{array} \right| \quad (10)$$

Собственные значения динамической матрицы (10) могут быть уже найдены методом Лифшица [2], как это делается для обычного локального дефекта. В частности, примесные частоты находятся из решения уравнения [2]

$$\det \left[ \hat{I} - \hat{G}_{0,0}^{(0)}(\omega^2) \begin{pmatrix} \hat{V}_{-1, -1} & \hat{V}_{-1, 0} \\ \hat{V}_{0, -1} & \hat{V}_{0, 0} \end{pmatrix} \right] = 0, \quad (11)$$

где

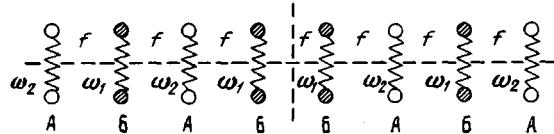
$$\begin{aligned} \hat{G}_{0,0}^{(0)} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \hat{G}_{k,k}^{(0)}(\omega^2) dk, \\ \hat{G}_{k,k}^{(0)}(\omega^2) &= \begin{pmatrix} \omega^2 - d_0 & b_1 - b_2^+ e^{-ik} \\ b_1^+ - b_2 e^{ik} & \omega^2 - d_1 \end{pmatrix}^{-1} \end{aligned} \quad (12)$$

Соотношения (9), (11) и (12) дают полное решение задачи о примесных частотах, возникающих из-за дефекта стереорегулярности для цепей, описываемых субматрицами  $d_0, d_1, d_1', b_1, b_2, b$ . В общем случае это решение, по-видимому, может быть найдено только численно. В данной работе для иллюстрации рассмотрим лишь модель, которая имеет аналитическое решение.

Если все субматрицы в уравнении (1) имеют размерность, равную единице, то динамическая матрица (1) описывает модель связанных осцилляторов. Положим в (1)

$$d_0 = \omega_2^2, \quad d_1 = \omega_1^2, \quad d_1' = d_1 = \omega_1^2, \quad b_1 = b_2 = b_1^+ = b_2^+ = b = b^+ = f \quad (13)$$

Такими параметрами описывается следующая модель



Подставляя (13) в (12), найдем нулевую функцию Грина

$$G_{0,0}^{(0)}(\omega^2) = \frac{1}{2f^2 \sinh q} \begin{pmatrix} \omega^2 - \omega_1^2 & f(1 + e^{-q}) \\ f(1 + e^{-q}) & \omega^2 - \omega_2^2 \end{pmatrix}; \quad \sinh q = \frac{(\omega^2 - \omega_1^2)(\omega^2 - \omega_2^2) - 2f^2}{2f^2} \quad (14)$$

Спектр бездефектной цепи описывается полюсами (14) и имеет две дисперсионные кривые

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} \pm \sqrt{\left( \frac{\omega_1^2 - \omega_2^2}{2} \right)^2 + 4f^2 \cos^2 \frac{k}{2}} \quad (15)$$

Щель между двумя зонами равна  $\Delta = |\omega_1^2 - \omega_2^2|$ . Подставив теперь (13) в (9), а затем (9) и (14) в (11), получим после несложных преобразований уравнение для примесных частот

$$(\omega^2 - \omega_1^2)^2 (\omega^2 - \omega_2^2)^2 - f^2 \{(\omega^2 - \omega_1^2) + (\omega^2 - \omega_2^2)\}^2 = 0, \quad (16)$$

откуда видно, что из-за дефекта стереорегулярности возникают четыре примесные частоты: две отщепляются от верхней зоны

$$\omega_{\text{п1,2}}^2 = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} + \sqrt{\frac{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2}{4} + f^2 \pm f} \quad (17)$$

и две от нижней

$$\omega_{\text{п3,4}}^2 = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} - \sqrt{\frac{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2}{4} + f^2 \mp f}, \quad (18)$$

где верхние знаки в формулах (17) и (18) соответствуют симметричным локальным колебаниям, отщепляющимся от внешних границ зон, а нижние – антисимметричным колебаниям, частоты которых лежат в щели. При

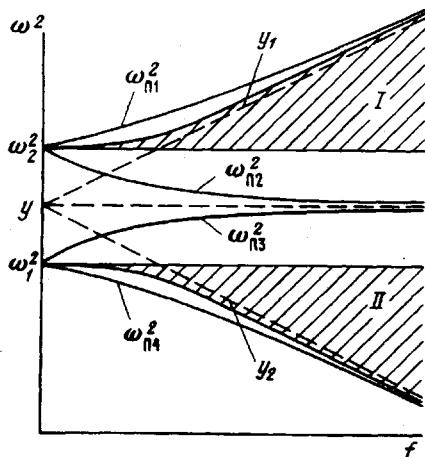


Рис. 1

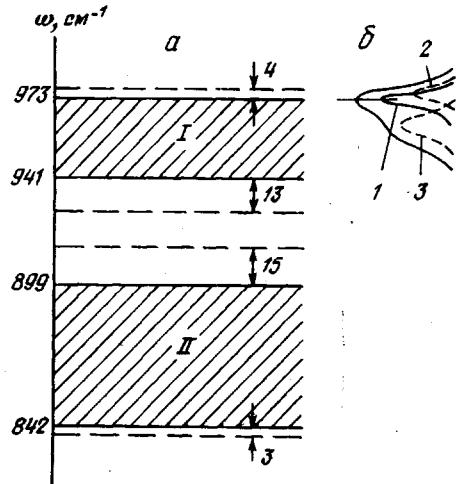


Рис. 2

Рис. 2. а – Зоны регулярных маятниково-валентных (I) и валентно-маятниковых (II) колебаний в цепи изотактического ПП и примесные частоты (пунктирные линии), вызванные нарушением стереорегулярности; б – уширение и асимметрия полосы 973 см<sup>-1</sup> маятниково-валентных колебаний, вызванные атактичностью ПП

Линии  $y, y_1, y_2$  определяются соотношениями:

$$y = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2}, \quad y_1 = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} + 2f, \quad y_2 = \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2} - 2f$$

Рис. 2. а – Зоны регулярных маятниково-валентных (I) и валентно-маятниковых (II) колебаний в цепи изотактического ПП и примесные частоты (пунктирные линии), вызванные нарушением стереорегулярности; б – уширение и асимметрия полосы 973 см<sup>-1</sup> маятниково-валентных колебаний, вызванные атактичностью ПП

этом от каждой зоны одна частота отщепляется вверх и одна – вниз. На рис. 1 приведена зависимость ширины зон и положений примесных уровней, возникающих из-за дефекта стереорегулярности, от величины параметра  $f$  при фиксированной величине щели  $\Delta = |\omega_1^2 - \omega_2^2|$ . Из рисунка видно, что примесные частоты в щели по мере увеличения параметра  $f$  приближаются к ее центру, а крайние примесные частоты приближаются к границам зон, но величина их отщепления нигде не превышает величины параметра  $f$ .

Такой характер поведения примесных частот может приводить к различию формы полос поглощения, соответствующих переходу в возбужденные состояния у внешних и внутренних краев зон. Чтобы про-

илюстрировать это различие, нами были рассчитаны частоты примесных колебаний, отщепляющихся от зоны маятниково-валентных ( $941-973 \text{ см}^{-1}$ ) и от зоны валентно-маятниковых колебаний ( $842-899 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленных нарушением стереорегулярности в изотактическом ПП (рис. 2, а).

Как было впервые установлено в работе [3], наиболее интенсивная полоса поглощения в области частот около  $973 \text{ см}^{-1}$  при увеличении концентрации атактической фракции резко меняет свою форму, слабо уширяясь в область более высоких частот и сильно в область более низких частот, где у полосы поглощения возникает дополнительное плечо около  $960 \text{ см}^{-1}$ . В результате такого изменения формы полосы она становится асимметричной. В работе [3] было предложено асимметрию этой полосы использовать для определения степени атактичности ПП.

Согласно расчетам, приведенным в работе [4], маятниковые колебания  $\text{CH}_3$ -группы в изотактическом ПП наиболее сильно взаимодействуют с валентными колебаниями группы  $\text{CH}-\text{CH}_2$ , что приводит к появлению двух полос сильно смешанных колебаний в области частот  $975-840 \text{ см}^{-1}$ . Используя приведенную выше модель связанных осцилляторов для этих двух зон, нами были рассчитаны по формулам (17) и (18) частоты четырех примесных колебаний, которые изображены на рис. 2, а. При этом частоты симметричных примесных колебаний ( $839$  и  $977 \text{ см}^{-1}$ ) лежат в непосредственной близости около внешних границ зон, а частоты антисимметричных колебаний ( $914$  и  $928 \text{ см}^{-1}$ ) отщепляются в щель от внутренних границ на более значительные расстояния.

На рис. 2, б схематически изображено образование асимметричной формы полосы поглощения около  $973 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной нарушением стереорегулярности ПП в результате наложения трех пиков: 1) разрешенного перехода в состояние  $K=0$  для регулярного изотактического ПП; 2) перехода в состояние, соответствующее примесному колебанию, и 3) перехода в зонное состояние, обусловленного снятием запрета из-за нарушения стереорегулярности. Асимметрия полосы и возникновение плеча в области зоны в этом случае обусловлено тем, что частота колебания 3 отстоит от верхнего края зоны примерно на половину ширины зоны. Таким образом, как это следует из рис. 2, б, уширение полосы поглощения, соответствующей симметричным колебаниям, из-за нарушения стереорегулярности всегда должно быть асимметричным, в то время как для антисимметричных колебаний аналогичное уширение не должно приводить к такой резкой асимметрии полосы поглощения, поскольку отщепление примесных частот от внутренних краев по порядку величины сравнимо с шириной зоны. Это различие может быть использовано для отнесения частот колебаний, принадлежащих одной частотной ветви.

В заключение отметим, что использование упрощенной модели связанных осцилляторов для анализа изменений форм полос поглощения полимерных цепей, обусловленных нарушением стереорегулярности, не является обязательным. Полученные в настоящей работе формулы (9)–(11) позволяют находить в принципе частоты всех локализованных колебаний, вызванных рассмотренным выше нарушением стереорегулярности, и обнаружить наиболее чувствительные к этому нарушению области ИК-спектра.

Университет дружбы народов  
им. Патриса Лумумбы

Поступила в редакцию  
20 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Либшиц, Успехи физ. наук., 83, 618, 1964.
2. И. М. Либшиц, Ж. эксперим. и теорет. физики, 17, 1076, 1947; 18, 1293, 1948.
3. J. L. Koenig, A. Van Roggen, J. Appl. Polymer Sci., 9, 359, 1965.
4. T. Miyazawa, J. Polymer Sci., B2, 847, 1964.

**LOCAL OSCILLATION FREQUENCIES CAUSED BY DISTORTIONS  
OF STEREOREGULARITY IN POLYMERS**

*Loginov A. I., Minailov I. D.*

**S u m m a r y**

An equation is obtained for the frequencies caused by local distortions of stereoregularity in polymers. The analysis of its solutions is carried out using as an example a simple model of coupled oscillators. Within the framework of this model it is shown that such distortions lead to the appearance of the localized oscillations, the frequencies of which are in the vicinity of the upper and lower boundaries of each frequency branch and correspond to a symmetric and antisymmetric local oscillation.

---