

УДК 541.64 : 543.422.4

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПРОСТЫХ ЦЕПОЧЕК,
МОДЕЛИРУЮЩИХ ЛИНЕЙНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ*Михайлов И. Д., Компаниец В. З., Олейник Э. Ф.*

Методом функций Грина проанализированы особенности спектров колебаний модельных полимерных цепочек блок-сополимеров, состоящих из атомов А и В, объединенных в произвольно расположенные блоки. Получено общее выражение для интегральной функции распределения частот $I(\omega^2)$, которое может быть представлено для некоторых блок-сополимеров в аналитическом виде. Получены разрешенные спектральные интервалы для цепочек типов A_mB и $A_mB A_lB$. Показаны особенности спектров этих моделей по сравнению со спектрами соответствующих гомополимеров.

Теоретические методы, развитые в последние годы, позволяют рассчитывать частоты и формы нормальных колебаний макромолекул большой длины, строение которых удовлетворяет постулату «геометрической эквивалентности» мономерных единиц или повторяющихся звеньев [1, 2].

Спектр частот нормальных колебаний таких объектов определяется дисперсионным соотношением $\omega = \omega(\theta)$, где θ — разность фаз нормальных колебаний соседних повторяющихся звеньев полимерной цепи — аналог волнового вектора решетки [2]. Этот факт связан с наличием трансляционной симметрии у макромолекулы и позволяет определить динамическую матрицу исследуемого образца \hat{W} , так что задача сводится к решению векового уравнения вида

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

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

Порядок динамической матрицы определяется числом колебательных степеней свободы повторяющегося звена цепи и быстро растет с увеличением числа атомов в последнем. Поэтому такой подход становится мало пригодным при анализе нормальных колебаний таких объектов, каковыми являются сополимеры, и совершенно непригоден для исследования колебательных спектров нерегулярных макромолекул, к числу которых относится большинство реальных полимеров.

Для исследования колебательных спектров таких нерегулярных структур наибольшими потенциальными возможностями обладает метод функций Грина, с успехом применяемый для анализа динамики кристаллических решеток с дефектами [3—5]. Используя подход, разрабатываемый рядом авторов, можно получить точное решение поставленной задачи [6, 7]. При этом существенно, что необходимость в численных расчетах возникает лишь на самом последнем этапе вычислений и, как правило, не требует большого объема памяти ЭВМ. Кроме того, этот метод позволяет получить также аналитическое выражение для функции частотного распределения $I(\omega^2)$, дающей число частот в интервале $(\omega^2, \omega^2 + d\omega^2)$, значение которой чрезвычайно важно для определения термодинамических свойств исследуемых объектов [3].

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу колебательных спектров простейших цепных моделей блок-сополимеров с произвольным

расположением блоков друг относительно друга. Для простоты картины рассмотрим изолированную линейную цепочку большой длины, состоящую из двух сортов атомов А и В с массами, соответственно равными $M_A=M$ и $M_B=M+\Delta M$. Для такой модели речь может естественно идти лишь о цепочечных колебаниях. Полученные ниже результаты обобщаются и на случай спиральных макромолекул, повторяющиеся звенья которых содержат произвольное число атомов. Результаты такого анализа будут приведены в следующей работе.

Пусть атомы сорта В расположены в узлах цепочки с номерами

$$n_0=0, r_1, r_1+r_2, r_1+r_2+r_3, \dots, \quad (2)$$

где r_1, r_2, r_3, \dots — расстояния между атомами В. Гамильтониан такой цепочки в приближении взаимодействия лишь ближайших соседей имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{n \neq n_0} P_n^2/2M_A + \sum_{n_0} P_{n_0}^2/2M_B + \frac{\gamma}{2} \sum_n (U_n^2 + U_{n+1}^2 - 2U_n U_{n+1}), \quad (3)$$

где U_n — смещение атома в узле n относительно положения равновесия; P_n — сопряженный данному смещению импульс; γ — силовая постоянная связи.

Функцию Грина такой цепочки можно найти, решая уравнение Дайсона [6]

$$\hat{D}(\omega) = \hat{D}^{(0)}(\omega) + \hat{D}^{(0)}(\omega) \hat{V}(\omega) \hat{D}(\omega), \quad (4)$$

где $\hat{V}(\omega)$ — оператор возмущения, вносимого присутствием атомов сорта В, имеющий вид $V_{n, n'}(\omega) = -\Delta M \omega^2 \delta_{n, n_0} \delta_{n', n_0}$; $\hat{D}(\omega)$ — искомая функция Грина, $\hat{D}^{(0)}(\omega)$ — функция Грина «идеальной» цепочки, состоящей только из атомов сорта А, которая имеет вид [5, 7]

$$D_{n, n'}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{2\gamma \operatorname{sh} q} e^{-q(n-n')}; \quad \operatorname{ch} q = 1 - 2 \frac{\omega^2}{\omega_L^2}; \quad \omega_L^2 = \frac{4\gamma}{M} \quad (5)$$

Из уравнения (4) сразу же следует, что

$$\hat{D}(\omega) = [\hat{E} - \hat{D}^{(0)}(\omega) \hat{V}(\omega)]^{-1} \hat{D}^{(0)}(\omega) \quad (6)$$

Известно, что интегральная плотность состояний связана с функцией Грина соотношением [4, 5]

$$I(\omega^2) = -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \ln \det \hat{M} \hat{D}(\omega), \quad (7)$$

где $M_{n, n'} = M_n \delta_{n, n'}$; $M_n = M + \Delta M \delta_{n, n_0}$; N — общее число атомов.

Подставляя в уравнение (7) выражение для $\hat{D}(\omega)$ из уравнения (6), получим

$$I(\omega^2) = \frac{\bar{M}}{M} I^{(0)}(\omega^2) + \frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \ln \det [\hat{E} - \hat{D}^{(0)}(\omega) \hat{V}(\omega)], \quad (8)$$

где \bar{M} — средняя масса атомов цепи, $\bar{M} = \sum_n M_n / N$; $I^{(0)}(\omega^2) = 1/\pi \arccos [1 - 2(\omega^2/\omega_L^2)]$; $\omega_L^2 = 4\gamma/M$ — максимальная частота акустической ветви колебаний «идеальной» цепочки.

Таким образом, задача нахождения плотности состояний (8) сводится к вычислению детерминанта

$$\hat{R} = \det [\hat{E} - \hat{D}^{(0)}(\omega) \hat{V}(\omega)] \quad (9)$$

Для его вычисления воспользуемся приемом, описанным в работе [8]: обозначим через R_n детерминант, полученный из \hat{R} вычеркиванием первых n строк и столбцов. Тогда, учитывая вид $\hat{V}(\omega)$ и $\hat{D}^{(0)}(\omega)$, имеем

$$R_n = \lambda_1(r_n) R_{n+1} - \lambda_2(r_{n+1}) R_{n+2}, \quad (10)$$

где

$$\lambda_1(r_n) = 2e^{-qr_n} \left(\operatorname{ch} qr_n - \frac{\Delta M \omega^2}{2\gamma} \frac{\operatorname{sh} qr_n}{\operatorname{sh} q} \right); \quad \lambda_2(r_n) = e^{-2qr_n} \quad (10a)$$

Положим

$$L_n = R_n / R_{n+1} \quad (11)$$

Тогда уравнение (10) можно записать в виде

$$L_n = \lambda_1(r_n) - \lambda_2(r_{n+1}) / L_{n+1} \quad (12)$$

Таким образом, L_n можно записать в виде бесконечной цепной дроби

$$L_n = \lambda_1(r_n) - \frac{\lambda_2(r_n)}{\lambda_1(r_{n+1}) - \frac{\lambda_2(r_{n+1})}{\lambda_1(r_{n+2}) \dots}} \quad (13)$$

Так как $R = \prod_{n=0}^{\infty} L_n$, то для интегральной функции распределения частот имеем

$$\bar{I}(\omega^2) = \frac{\bar{M}}{M} I^{(0)}(\omega^2) + \frac{1}{\pi N} \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{Im} \ln L_n \quad (14)$$

Для цепочек, обладающих трансляционной симметрией, цепная дробь (13) становится периодической, и суммирование в уравнении (14), как это будет показано ниже на отдельных примерах, можно провести до конца в общем виде.

Рассмотрим некоторые конкретные линейные системы.

Регулярные цепочки. Цепочка $A_{m-1}B$, моделирующая сополимер с малым содержанием одного из сомономеров. В этом случае все расстояния между одиночными примесными атомами одинаковы и равны $r_n = m$. Соответственно

$$L_n = \lambda_1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \dots} = [\lambda_1, \lambda_2; \lambda_1, \lambda_2; \dots], \quad (15)$$

где $\lambda_1 = \lambda_1(m)$; $\lambda_2 = \lambda_2(m)$.

Как показано в приложении, бесконечная периодическая цепная дробь (15) равна

$$L_n = \frac{1}{2} [\lambda_1(m) + \sqrt{\lambda_1^2(m) - 4\lambda_2(m)}] \quad (16)$$

Согласно уравнению (14), функция распределения частот такой цепочки отлична от $I^0(\omega^2)$ только если $\operatorname{Im} \ln L_n \neq 0$, что эквивалентно условию

$$\lambda_1^2(m) < 4\lambda_2(m) \quad (17)$$

Подставляя в неравенство (17) выражения для $\lambda_1(m)$ и $\lambda_2(m)$ из уравнения (10a), получим соотношение для границ частотного спектра данной цепочки

$$-1 \leq \operatorname{ch} qm - \varepsilon(1 - \operatorname{ch} q) \frac{\operatorname{sh} qm}{\operatorname{sh} \alpha} \leq 1, \quad (18)$$

где $\operatorname{ch} q = 1 - 2 \frac{\omega^2}{\omega_L^2}$, $\varepsilon = \frac{\Delta M}{M}$ — которое согласуется с результатами, полу-

ченными нами ранее при исследовании колебаний макромолекул с дефектами [9].

Для функции распределения частот имеем

$$I(\omega^2) = \frac{1}{\pi m} \operatorname{Arc} \cos [T_m(z) - \varepsilon(1-z) U_{m-1}(z)];$$

$$z = \operatorname{ch} q; \quad \varepsilon = \frac{\Delta M}{M}, \quad (19)$$

где $T(z)$ и $U_m(z)$ — полиномы Чебышева первого и второго рода.

Цепочка $A_{m-1}BA_{l-1}B$, моделирующая статистический со-полимер, в котором один сомономер способен образовывать блоки типа A_n , а другой — нет. В этом случае расстояния между одиночными примесными атомами чередуются и равны соответственно m и l . Исследование колебательного спектра такой цепочки представляет интерес в связи с вопросом об изменении структуры примесной частотной ветви из-за чередования расстояний между примесями. В этом случае

$$L_n = [\lambda_1, \lambda_2; \mu_1, \mu_2; \lambda_1, \lambda_2; \mu_1, \mu_2; \dots], \quad (20)$$

где $\lambda_1 = \lambda_1(m)$; $\lambda_2 = \lambda_2(m)$; $\mu_1 = \lambda_1(l)$; $\mu_2 = \lambda_2(l)$

Как показано в приложении,

$$L_n = \frac{\lambda_1 \mu_1 - \lambda_2 + \mu_2 + \sqrt{(\lambda_1 \mu_1 - \lambda_2 - \mu_2)^2 - 4 \lambda_2 \mu_2}}{2 \mu_1} \quad (20a)$$

Условие $\operatorname{Im} \ln L_n \neq 0$ дает

$$(\sqrt{\mu_2} - \sqrt{\lambda_2})^2 \leq \lambda_1 \mu_1 \leq (\sqrt{\mu_2} + \sqrt{\lambda_2})^2 \quad (21)$$

Подставляя в выражение (21) значения $\lambda_1(r)$ и $\lambda_2(r)$, для границ частотных ветвей получим соотношение ($l > m$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [T_{l-m}(z) - 1] &\leq [T_l(z) - \varepsilon(1-z) U_{l-1}(z)] [T_m(z) - \varepsilon(1-z) U_{m-1}(z)] \leq \\ &\leq \frac{1}{2} [T_{l-m}(z) + 1]; \quad z = \operatorname{ch} q \text{ и } \varepsilon = \Delta M/M_A \end{aligned} \quad (22)$$

Анализ соотношения (22) показывает, что при любых значениях ε образуются $l+m$ частотных ветвей, разделенных щелями. В случае $\varepsilon > 0$ все частотные ветви лежат в интервале частот $0 < \omega < \omega_L$. В случае же $\varepsilon < 0$ от основной полосы частот отщепляются две примесные частотные ветви, разделенные щелью. Границы этих ветвей при $l, m \gg 1$ можно найти из соотношений

$$\omega_0^2 \left\{ 1 + \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} (a^m - a^l) \right\} \leq \omega_1^2 \leq \omega_0^2 \left\{ 1 + \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} (a^m + a^l) \right\} \quad (23)$$

$$\omega_0^2 \left\{ 1 - \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} (a^m + a^l) \right\} \leq \omega_2^2 \leq \omega_0^2 \left\{ 1 - \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} (a^m - a^l) \right\}, \quad (24)$$

где $\omega_0 = \omega_L / (\sqrt{1-\varepsilon^2})$; $a = (1+\varepsilon)/(1-\varepsilon)$. Здесь ω_0 — частота локального примесного колебания.

При $l=m$ нижняя граница одной примесной ветви сливается с верхней границей другой и образуется одна примесная ветвь, границы которой определяются условием

$$\omega_0^2 \left\{ 1 - \frac{2\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} a^m \right\} \leq \omega_n^2 \leq \omega_0^2 \left\{ 1 + \frac{2\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} a^m \right\}, \quad (25)$$

находящимся в согласии с результатами, полученными в работе [9].

Если обозначить через $W(l)$ и $W(m)$ ширины примесных ветвей соответственно цепочек $A_{l-1}B$ и $A_{m-1}B$, то из соотношения (23) следует, что

величина щели между примесными ветвями равна

$$\Delta = \frac{1}{2} [W(m) - W(l)], \quad (26)$$

а максимальное расстояние между примесными частотами суть

$$\Delta' = \frac{1}{2} [W(m) + W(l)] \quad (27)$$

Цепочка $A_l B_m$. Эта цепочка является моделью регулярного блок-сополимера. В этом случае бесконечная цепная дробь (15) имеет вид (см. приложение)

$$L_n = \underbrace{[\lambda_1, \lambda_2; \dots, \lambda_1, \lambda_2; \mu_1, \mu_2; \lambda_1, \lambda_2; \dots, \lambda_1, \lambda_2; \mu_1, \mu_2, \dots]}_2, \quad (28)$$

где

$$\lambda_1 = \lambda_2(1); \lambda_2 = \lambda_2(1); \mu_1 = \lambda_1(l+1); \mu_2 = \lambda_2(l+1), \quad (29)$$

и равна

$$L_n = \frac{(\mu_2 - \lambda_2) U_{m-2} + \mu_1 \sqrt{\lambda_2} U_{m-1} + \sqrt{[(\mu_2 + \lambda_2) U_{m-2} - \mu_1 \sqrt{\lambda_2} U_{m-1}]^2 - 4 \mu_2 \lambda_2}}{2(\mu_1 U_{m-2} - \sqrt{\lambda_2} U_{m-3})} \quad (30)$$

где $U_m = U_m \left(\frac{\lambda_1}{2\sqrt{\lambda_2}} \right)$ – полином Чебышева II рода.

Из уравнения (30) следует, что $I_m \ln L_n \neq 0$, если

$$-2\sqrt{\mu_2 \lambda_2} \leq \mu_1 \sqrt{\lambda_2} U_{m-1} - (\mu_2 + \lambda_2) U_{m-2} \leq 2\sqrt{\mu_2 \lambda_2} \quad (31)$$

Подставляя в выражение (31) значения λ_1 , λ_2 , μ_1 и μ_2 , для границ частотных ветвей получим соотношение

$$-2 \leq U_l(z_A) U_m(z_B) - 2U_{l-1}(z_A) U_{m-1}(z_B) + U_{l-2}(z_A) U_{m-2}(z_B) \leq 2 \quad (32)$$

$$z_A = 1 - \frac{M_A \omega^2}{2\gamma}; \quad z_B = 1 - \frac{M_B \omega^2}{2\gamma}$$

Неравенство (32) можно решить, например, графически и определить таким образом границы ветвей частотного спектра для любых значений l и m .

Нерегулярные цепочки. Рассмотрим теперь случай нерегулярного расположения примесных атомов В, предполагая, что расстояния r_n между ними являются независимыми случайными величинами с заданной функцией распределения $f(r_n)$. В этом случае величины L_n , определяемые рекуррентными соотношениями (12), также будут случайными и их функция распределения $F(L_n)$ подчиняется следующему интегральному уравнению [8]:

$$F(x) = \int f(r_n) dr_n \int F(y) \delta \left[x - \lambda_1(r_n) + \frac{1}{y} \lambda_2(r_n) \right] dy, \quad (33)$$

а интегральная функция распределения частот определяется соотношением

$$I(\omega^2) = \frac{\bar{M}}{M} I_0(\omega^2) + \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int F(x) \ln x dx \quad (34)$$

Уравнение (33) можно решить, например, методом последовательных приближений, выбирая в качестве нулевого приближения точное реше-

ние его для случая $f(r_n) = \delta(r_n - \bar{r})$, где \bar{r} — среднее расстояние между примесными атомами. Это решение имеет вид

$$F(x) = \sigma(x - L), \quad (35)$$

где

$$L = \lambda_1(\bar{r}) + \sqrt{\lambda_1^2(\bar{r}) - 4\lambda_2(\bar{r})},$$

что полностью согласуется с результатами, полученными выше для регулярной цепочки $A_{l-1}B$, если положить там $l = \bar{r}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим конечную цепную дробь

$$\alpha_s(z) = [\underbrace{\lambda_1, \lambda_2; \lambda_1, \lambda_2; \dots}_{s \text{ раз}}, \lambda_1, \lambda_2; z] = \frac{A_s + B_s z}{C_s + D_s z}$$

Очевидно, что

$$\alpha_s(z) = \alpha_{s-1} \left(\lambda_1 - \frac{\lambda_2}{z} \right)$$

Откуда

$$\begin{aligned} A_s &= -\lambda_2 B_{s-1}; & B_s &= \lambda_1 B_{s-1} - \lambda_2 B_{s-2}; & C_s &= -\lambda_2 D_{s-1} \\ D_s &= \lambda_1 D_{s-1} - \lambda_2 D_{s-2}; & B_1 &= \lambda_1; & D_1 &= 1 \end{aligned}$$

Этим рекуррентным соотношениям удовлетворяют следующие значения коэффициентов [10]:

$$\begin{aligned} A_s &= -(\sqrt{\lambda_2})^{s+1} U_{s-1} \left(\frac{\lambda_1}{2\sqrt{\lambda_2}} \right) \\ B_s &= (\sqrt{\lambda_2})^s U_s \left(\frac{\lambda_1}{2\sqrt{\lambda_2}} \right) \\ C_s &= -(\sqrt{\lambda_2})^s U_{s-2} \left(\frac{\lambda_1}{2\sqrt{\lambda_2}} \right) \\ D_s &= (\sqrt{\lambda_2})^{s-1} U_{s-1} \left(\frac{\lambda_1}{2\sqrt{\lambda_2}} \right), \end{aligned}$$

где $U_s(x)$ — полином Чебышева второго рода порядка s . Таким образом,

$$\alpha_s(z) = \frac{z\sqrt{\lambda_2} U_s(\lambda_1/2\sqrt{\lambda_2}) - \lambda_2 U_{s-1}(\lambda_1/2\sqrt{\lambda_2})}{z U_{s-1}(\lambda_1/2\sqrt{\lambda_2}) - \sqrt{\lambda_2} U_{s-2}(\lambda_1/2\sqrt{\lambda_2})}$$

Найдя предел этого выражения при $s \rightarrow \infty$, получим выражение (16)

$$L_n = \lim_{n \rightarrow \infty} \alpha_s(z) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\lambda_2} \frac{U_s(\lambda_1/2\sqrt{\lambda_2})}{U_{s-1}(\lambda_1/2\sqrt{\lambda_2})} = \frac{1}{2} [\lambda_1 + \sqrt{\lambda_1^2 - 4\lambda_2}]$$

Для вычисления бесконечной цепной дроби (20)

$$x = [\lambda_1, \lambda_2; \mu_1, \mu_2; \lambda_1, \lambda_2; \mu_1, \mu_2; \dots]$$

заметим, что

$$x = \alpha_1(\mu_1 - \mu_2/x)$$

Решение этого квадратного уравнения с учетом того, что при $\lambda_2 = 0$ $x = \lambda_1$, есть соотношение (20а)

$$x = \frac{\lambda_1 \mu_1 - \lambda_2 + \mu_2 + \sqrt{(\lambda_1 \mu_1 - \lambda_2 - \mu_2)^2 - 4\lambda_2 \mu_2}}{2\mu_1}$$

Для вычисления цепной дроби (28) заметим, что эта цепная дробь

$$y = [\lambda_1, \lambda_2; \dots, \lambda_1, \lambda_2; \mu_1, \mu_2; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_1, \lambda_2; \mu_1, \mu_2; \dots]$$

удовлетворяет квадратному уравнению

$$y = \alpha_{m-1}(\mu_1 - \mu_2/y),$$

решение которого и дает уравнение (30).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964.
2. Э. Ф. Олейник, В. З. Компаниец, В сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
3. А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, «Мир», 1965.
4. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, «Мир», 1968.
5. И. М. Либшиц, Успехи физ. наук, 83, 617, 1964.
6. Ю. Каган, Материалы школы по теории дефектов в кристаллах, 1966.
7. С. И. Кубарев, И. Д. Михайлов, ФММ, 27, 29, 1969.
8. Ю. А. Бычков, А. М. Дыхне, Ж. эксперим. и теорет. физики, 3, 313, 1966.
9. И. Д. Михайлов, В. З. Компаниец, Э. Ф. Олейник, Высокомолек. соед., A14, 706, 1972.
10. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, ФММ, 1963.

THE VIBRATIONAI SPECTRA OF SIMPLE CHAINS SIMULATING LINEAR BLOCK-COPOLYMERS

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

Summary

Some features of the vibrational spectra of model polymeric chains of the block-copolymers consisting of A and B atoms united into arbitrarily disposed blocks have been analysed using the method of Green functions. A general expressions for the integral frequency distribution function $I(\omega^2)$ is obtained which can be represented for a number of block-copolymers in an analytical form. Spectral ranges for the chains of the A_mB and $A_mB A_lB$ types are obtained. Specific features of the spectra of these models are shown in comparison with those for the corresponding homopolymers.
