УДК 539.194 : 548.0

# ТЕОРИЯ КОЛЕБАНИЙ СВЯЗАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И КРИСТАЛЛОВ

*Л. А. Грибов*

Предложен метод расчета колебательного спектра двухмерных и трехмерных структур, состоящих из взаимодействующих между собой полимерных цепей. Рассмотрен случай цепей с ячейкой с одной и многими степенями свободы и случай конечных и бесконечных объектов.

В обычной теоории колебаний, как правило, решаются лишь вопросы, связанные с анализом спектров отдельных полимерных цепей. Явления же, вызванные взаимодействием цепей между собой (что имеет в особенности большое значение для кристаллических полимеров), в подавляющем большинстве случаев вообще не рассматриваются. Лишь иногда в литературе можно встретить отдельные качественные соображения по этому поводу.

В данной работе предлагается общий метод расчета колебательных спектров образований, которые состоят из расположенных на одинаковых друг от друга расстояниях параллельных периодических цепей, связанных между собой так, что первое звено первой цепи взаимодействует с первым звеном второй цепи, первое звено второй цепи взаимодействует с первым звеном третьей цепи и т. д.; второе звено первой цепи взаимодействует со вторым звеном второй цепи, второе звено второй цепи взаимодействует со вторым звеном третьей цепи и т. д.

В трехмерной системе описанным выше образом первая цепь одного двухмерного слоя взаимодействует с первой же цепью второго двухмерного слоя, вторая цепь первого слоя взаимодействует со второй цепью второго слоя и т. д. При этом для общности рассмотрения можно полагать, что взаимодействия цепей в одном слое и цепей разных слоев не одинаковы.

Чтобы наглядно представить себе физическую картину колебаний таких сложных систем, рассмотрим сначала колебания двухмерной структуры, содержащей $M$ цепей каждая с числом звеньев $N$, причем для простоты будем пока считать, что каждое звено имеет всего одну степень свободы (представляется одним осциллятором).

Для такой упрощенной системы матрицы кинематических и силовых постоянных будут иметь аналогичный по структуре вид

$$T_{\text{кин.}} = \begin{bmatrix} T_N & \theta I_N & 0 & \dots & 0 \\ \theta I_N & T_N & \theta I_N & \dots & 0 \\ 0 & \theta I_N & T_N & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \dots & \dots & \theta I_N & T_N \end{bmatrix}; \tag{1а}$$

$$U_{\text{сил.}} = \begin{bmatrix} U_N & vI_N & 0 & \dots & 0 \\ vI_N & U_N & vI_N & \dots & 0 \\ 0 & vI_N & U_N & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & vI_N & U_N \end{bmatrix}. \tag{1б}$$

Здесь на диагоналях расположены $M$ одинаковых якобиевых матриц, представляющих собой соответственно кинематические и силовые матрицы для отдельных цепей. Эти матрицы запишем в форме

$$T_N = \begin{bmatrix} 1 & \tau & 0 & \dots & 0 \\ \tau & 1 & \tau & \dots & 0 \\ 0 & \tau & 1 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \tau\, 1 \end{bmatrix}; \tag{2а}$$

$$U_N = \begin{bmatrix} \nu^2 & u & 0 & \dots & 0 \\ u & \nu^2 & u & \dots & 0 \\ 0 & u & \nu^2 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \dots & \dots & u & \nu^2 \end{bmatrix}. \tag{2б}$$

Принято, что кинетическая часть осциллятора звена нормирована к единице, а силовая — к $\nu^2$, где $\nu$ — частота собственного колебания звена. $\tau$ — коэффициент кинематической связи осцилляторов двух соседних звеньев и $u$ — аналогичный коэффициент силовой связи.

Недиагональные матрицы $\theta I_N$, $vI_N$ того же порядка, что и диагональные, являются скалярными ($I$ — единичная матрица порядка $N$) и характеризуют соответственно кинематические и силовые взаимодействия звеньев одного номера разных (соседних) цепей.

Диагонализация матриц такой структуры может быть без труда выполнена в общем виде.

Для этого воспользуемся символикой кронекеровских произведений матриц и перепишем выражения (1а) и (1б) в форме

$$T_{\text{кин.}} = I_M \times \cdot T_N + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot \theta I_N, \tag{3а}$$

$$U_{\text{сил.}} = I_M \times \cdot U_N + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot vI_N. \tag{3б}$$

В этих выражениях первые матрицы в кронекеровских произведениях имеют порядок, равный числу цепей в двухмерной структуре, т. е. $M$. Левая матрица в первом слагаемом единичная, а левая матрица во втором якобиева с единичными побочными диагоналями.

Применим к этим матрицам преобразование $L_M \times \cdot L_N$, где $L_M$ — диагонализирующая якобиевую матрицу ортогональная матрица порядка $M$ с элементами $\sqrt{2/M+1}\,\sin ij\pi/(M+1)$, $L_N$ — аналогичная матрица порядка $N$ с элементами

$$\sqrt{\frac{2}{N+1}}\,\sin\frac{sr\pi}{N+1}\begin{pmatrix} i,\ j=1,\ \dots,\ M \\ s,\ r=1,\ \dots\ N \end{pmatrix}.$$

В результате получим, например, для кинематической матрицы

$$T_{\text{кин.}} = I_M \times \cdot \left[1 + 2\tau\cos\frac{s\pi}{N+1}\right]_N + \left[2\theta\cos\frac{i\pi}{M+1}\right]_M \times \cdot I_N. \tag{4}$$

Здесь в квадратных скобках показаны диагональные матрицы с элементами соответственно

$$1 + 2\tau\cos\frac{s\pi}{N+1} \quad \text{и} \quad 2\theta\cos\frac{i\pi}{M+1}.$$

Видим, что $I_{\text{кин.}}$ привелась к диагональному виду с элементами

$$T(s,\ i) = 1 + 2\tau \cos\frac{s\pi}{N+1} + 2\theta \cos\frac{i\pi}{M+1}. \tag{5a}$$

Элементы приведенной силовой матрицы будут иметь вид

$$U(s,\ i) = \nu^2 + 2u \cos\frac{s\pi}{N+1} + 2v \cos\frac{i\pi}{M+1}. \tag{5б}$$

Для частот колебаний совокупности связанных цепей получим простую формулу

$$\lambda_{is} = \nu_{is}^2 = \left(\nu^2 + 2u \cos\frac{s\pi}{N+1} + 2v \cos\frac{i\pi}{M+1}\right)\left(1 + 2\tau \cos\frac{s\pi}{N+1} + 2\theta \cos\frac{i\pi}{M+1}\right). \tag{6}$$

При этом в пределах одной цепи наиболее интенсивным для случая звеньев с параллельными осцилляторами будет колебание с $s = 1$.

Такие наиболее интенсивные колебания для разных цепей начнут комбинироваться друг с другом, причем в результате такой комбинации наиболее интенсивным будет колебание с $i = 1$. Для бесконечно длинных цепей, как известно, вообще активным будет только одно колебание в каждой цепи. Комбинация бесконечного числа параллельных цепей приведет также к сохранению всего одного активного в ИК спектре колебания. Таким образом, рассматриваемая двухмерная структура из цепей с параллельными осцилляторами для бесконечного случая дает всего одно активное колебание. Для конечного, но достаточно большого числа звеньев и цепей строгое правило отбора будет нарушено. Однако по-прежнему лишь одно из колебаний будет иметь интенсивность, значительно превосходящую интенсивности всех остальных. Квадрат частоты этого колебания будет равен

$$\nu_{11}^2 \approx (\nu^2 + 2u + 2v)(1 + 2\tau + 2\theta) = \nu^2 + \nu^2(2\tau + 2\theta) + \\ + (2u + 2v)(1 + 2\tau + 2\theta). \tag{7}$$

Видно, что положение полосы, соответствующей этому колебанию, будет сдвинуто на величину $\nu^2(2\tau + 2\theta) + (2u + 2v)(1 + 2\tau + 2\theta)$ по отношению к $\nu^2$, т. е. квадрату собственной частоты колебания звена (стало быть и полосе поглощения мономера).

Этот вывод представляет значительный практический интерес для исследования взаимодействий как внутри цепи, так и между цепями.

Если каждая цепь представляется совокупностью осцилляторов, не параллельных друг другу, то тогда может появиться более чем одно активное в ИК спектре колебание цепи. Комбинация таких колебаний для разных цепей снова приведет к определенному отбору и в результате число активных колебаний и в этом случае сохранится. Заметим, что комбинироваться будут только осцилляторы, описывающие одинаковые нормальные колебания разных цепей, а они всегда будут параллельными друг другу, если только параллельны сами цепи, что является обязательным в нашей модели, предполагающей одинаковые взаимодействия соседних цепей вдоль всей их длины.

При переходе к связанным цепям, имеющим звенья с большим числом степеней свободы (равным $n$) матрица $T_N$ в формуле (2а) в кронекеровской символике примет вид [1]

$$T_N = I_N \times \cdot I_n + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times \cdot (\tau_n + \bar{\tau}_n) + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_N \times \cdot (\tau_n - \bar{\tau}_n). \tag{8а}$$

Здесь $I_N$ и $I_n$ единичные матрицы порядка $N$ и $n$ (считаем, что кинематическая матрица звена приведена к единичной); $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N$, $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_N$ — сим-

метричная и соответственно антисимметричная якобиевы матрицы порядка $N$ (об обозначениях см. также в [1]); $\tau_n$ — квадратная несимметричная в общем случае матрица порядка $n$ кинематического взаимодействия нормальных колебаний соседних звеньев одной цепи.

Аналогично для матрицы силовых постоянных в (2б) получим

$$U_N = I_N \times \cdot \nu_n^2 + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times \cdot (U_n + \tilde{U}_n) + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_N \times \cdot (U_n - \tilde{U}_n). \tag{8б}$$

В этом выражении $\nu_n^2$ — диагональная матрица порядка $n$ квадратов частот нормальных колебаний звена; $U_n$ — несимметричная матрица того же порядка силовых взаимодействий нормальных колебаний соседних звеньев одной цепи.

Полная матрица $T_{\text{кин.}}$ и $U_{\text{сил.}}$ для совокупности $M$ одинаковых цепей с $n$-мерными звеньями в кронекеровской символике может быть записана в форме

$$T_{\text{кин.}} = I_M \times \cdot T_N + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot I_N \times \cdot (\Theta_n + \tilde{\Theta}_n) + \\ + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot I_N \times \cdot (\Theta_n - \tilde{\Theta}_n). \tag{9а}$$

Для $U_{\text{сил.}}$ получим

$$U_{\text{сил.}} = I_M \times \cdot U_N + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot I_N \times \cdot (V_n + \tilde{V}_n) + \\ + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot I_N \times \cdot (V_n - \tilde{V}_n). \tag{9б}$$

Здесь $\Theta_n$ — уже имеет смысл несимметричной в общем случае квадратной матрицы порядка $n$ кинематических взаимодействий нормальных колебаний звена цепи с нормальными колебаниями звена того же номера соседней цепи; $V_n$ — несимметричная квадратная матрица порядка $n$ взаимодействия одинаковых по номеру звеньев соседних цепей; $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M$ и $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_M$ — соответственно симметричная и антисимметричная матрицы Якоби порядка $M$. Задача в такой форме уже не может быть решена строго, но может быть предложен, подобно работе [1], прием решения ее в два этапа с использованием нулевого приближения с матрицами в форме (пренебрежение антисимметричностью матриц $\tau_n$ и $\Theta_n$, $U_n$ и $V_n$)

$$T_N = I_N \times \cdot I_n + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times \cdot (\tau_n + \tilde{\tau}_n), \tag{10а}$$

$$U_N = I_N \times \cdot \nu_n^2 + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times \cdot (U_n + \tilde{U}_n), \tag{10б}$$

$$T_{\text{кин.}} = I_M \times \cdot T_N + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot I_N \times \cdot (\Theta_n + \tilde{\Theta}_n), \tag{11а}$$

$$U_{\text{сил.}} = I_M \times \cdot U_N + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot I_N \times \cdot (V_n + \tilde{V}_n). \tag{11б}$$

Ортогональным преобразованием в форме

$$L_M \times \cdot L_N \tag{12}$$

матрицы кинематических и силовых постоянных таких сложных связанных цепей в нулевом приближении приводятся к квазидиагональному

виду с матрицами порядка $n$, имеющими структуру

$$T_{nsi} = I_n + \cos\frac{s\pi}{N+1}(\tau_n + \tilde{\tau}_n) + \cos\frac{i\pi}{M+1}(\Theta_n + \tilde{\Theta}_n), \tag{13а}$$

$$U_{nsi} = \nu_n^2 + \cos\frac{s\pi}{N+1}(U_n + \tilde{U}_n) + \cos\frac{i\pi}{M+1}(V_n + \tilde{V}_n). \tag{13б}$$

Дальнейший учет отброшенных членов может быть осуществлен по методу возмущений по схеме, подобной описанной в работе [1].

В случае бесконечномерной задачи ($N \to \infty$, $M \to \infty$) вместо матриц якобиевой структуры следует взять матрицы $\omega_1$ и $\omega_2$ циклического типа, что соответствует наложению периодических условий или замыканию в кольцо как каждой из цепей, так и последовательности параллельно расположенных цепей. Матрицы $\omega_1$ и $\omega_2$ имеют вид

$$\omega_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & 0 \end{bmatrix}; \quad \omega_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & -1 \\ -1 & 0 & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & 0 \end{bmatrix}. \tag{14}$$

Тогда в символах прямых произведений матрицы $T_{\text{кин.}}$ и $U_{\text{сил.}}$ запишутся следующим образом:

$$T_{\text{кин.}} = I_M \times \cdot T_N + \frac{1}{2}\omega_{1M} \times \cdot I_N \times \cdot (\Theta_n + \tilde{\Theta}_n) + \frac{1}{2}\omega_{2M} \times \cdot I_N \times \cdot (\Theta_n - \tilde{\Theta}_n), \tag{15а}$$

$$U_{\text{сил.}} = I_M \times \cdot U_N + \frac{1}{2}\omega_{1M} \times \cdot I_N \times \cdot (\Theta_n + \tilde{\Theta}_n) + \frac{1}{2}\omega_{2M} \times \cdot I_N \times \cdot (\Theta_n - \tilde{\Theta}_n). \tag{15б}$$

Здесь уже

$$T_N = I_N \times \cdot I_n + \frac{1}{2}\omega_{1N} \times \cdot (\tau_n + \tilde{\tau}_n) + \frac{1}{2}\omega_{2N} \times \cdot (\tau_n - \tilde{\tau}_n), \tag{16а}$$

$$U_N = I_N \times \cdot \nu_n^2 + \frac{1}{2}\omega_{1N} \times \cdot (U_n + \tilde{U}_n) + \frac{1}{2}\omega_{2N} \times \cdot (U_n - \tilde{U}_n). \tag{16б}$$

Дополнительный индекс $N$ или $M$ у матриц $\omega_1$ и $\omega_2$ означает порядок этих матриц.

Известно, что матрицы $\omega_1$ и $\omega_2$ порядка, например $N$, диагонализируются одновременно ортогональным преобразованием $L'$ с элементами

$$\sqrt{\frac{2}{N}}\left(\cos\frac{sr2\pi}{N} + (\sqrt{-1})\sin\frac{sr2\pi}{N}\right). \tag{17}$$

Стало быть, общим преобразованием $L'_M \times \cdot L'_N$ матрицы силовых и кинематических коэффициентов одновременно квазидиагонализируются и задача разбивается на $M \cdot N$ задач порядка $n$, т. е. решается в этом смысле вполне точно. При этом, разумеется, физическая картина получается той же самой, что и в случае одной степени свободы в звене цепи, хотя возможны и усложнения вида полос при близких или перекрывающихся спектральных интервалах отдельных групп колебаний.

Весьма интересным для практики является случай колебаний связанных разных цепей. Такой вариант может встретиться у полимерных цепей, образующих комплексы с металлами, у полимерных цепей на поверхности твердого тела и в случае привитых полимеров, когда к общей периодической цепи по всей длине ее присоединяются радикалы.

Рассмотрим такую модель на примере трех различных, но одинаковой длины цепей, с одной степенью свободы в звене. Матрицы кинема-

тических и силовых постоянных в этом случае будут иметь структуру

$$T_{\text{кин.}} = \begin{bmatrix} T_1 & \theta_{12}I & \theta_{13}I \\ \theta_{12}I & T_2 & \theta_{23}I \\ \theta_{13}I & \theta_{23}I & T_3 \end{bmatrix}; \tag{18а}$$

$$U_{\text{сил.}} = \begin{bmatrix} U_1 & v_{12}I & v_{13}I \\ v_{12}I & U_2 & v_{23}I \\ v_{31}I & v_{32}I & U_3 \end{bmatrix}. \tag{18б}$$

Здесь $T_1$, $T_2$, $T_3$ — якобиевы матрицы вида (2а) с элементами $\tau_1$, $\tau_2$ и $\tau_3$ для каждой цепи. $U_1$, $U_2$, $U_3$ — аналогичные силовые матрицы с элементами $\nu_1^2$, $\nu_2^2$ и $\nu_3^2$, $U_1$, $U_2$, $U_3$. Порядок таких якобиевых матриц равен $N$.

Предполагается, что между собой взаимодействуют одинаковые по номеру звенья всех трех цепей.

Нетрудно видеть, что ортогональным преобразованием

$$L = \begin{bmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{bmatrix} \times \cdot L_N \tag{19}$$

задача приводится к $N$ задачам третьего порядка с матрицами кинематических коэффициентов в форме

$$T_s = \begin{bmatrix} 1 + 2\tau_1 \cos\frac{s\pi}{N+1}; & \theta_{12}; & \theta_{13} \\ \theta_{12}; & 1 + 2\tau_2 \cos\frac{s\pi}{N+1}; & \theta_{23} \\ \theta_{13}; & \theta_{23}; & 1 + 2\tau_3 \cos\frac{s\pi}{N+1} \end{bmatrix}. \tag{20}$$

Аналогично для $U_s$.

При $K$ взаимодействующих различных цепях задача с помощью аналогичного приема приводится к $N$ задачам с матрицами кинематических и силовых постоянных порядка $K$.

Переход к цепям, имеющим звенья со многими степенями свободы может быть легко осуществлен, если для конечных цепей решать задачу в два этапа с использованием теории возмущений, а для бесконечных цепей воспользоваться свойствами циклических матриц. В этом случае в нулевом приближении для конечных $K$ цепей задача сведется к решению задач с блочными матрицами вида

$$T_s = \begin{bmatrix} I_n + \cos\frac{s\pi}{N+1}(\tau_n^{(1)} + \tilde{\tau}_n^{(1)}); & \Theta_n^{(12)}; & \Theta_n^{(13)} \ldots \\ \tilde{\Theta}_n^{(12)}; & I_n + \cos\frac{s\pi}{N+1}(\tau_n^{(2)} + \tilde{\tau}_n^{(2)}); & \Theta_n^{(23)} \ldots \\ \tilde{\Theta}_n^{(13)}; & \tilde{\Theta}_n^{(23)}; & I_n + \cos\frac{s\pi}{N+1}(\tau_n^{(3)} + \tilde{\tau}_n^{(3)}) \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \end{bmatrix}_K \tag{21}$$

Здесь $\tau_n^{(1)}$ означает матрицу недиагональных кинематических коэффициентов порядка $n$ для первой цепи, $\tau_n^{(2)}$ — аналогичная матрица для второй цепи и т. д.; $\Theta_n^{(12)}$ — квадратная несимметричная матрица порядка $n$ кинематических взаимодействий звеньев первой и второй цепи. Аналогичные обозначения использованы для $\theta_n^{(13)}$, $\theta_n^{(23)}$ и т. д.

Структура силовой матрицы аналогична. Для бесконечных цепей с использованием представления $T_1$, $T_2$ и т. д. ($U_1$, $U_2$, ...) в форме (16а), (16б) задача решается точно и также приводится к блочному виду

из $N$ матриц с $K$ диагональными блоками. Явная форма получающих при этом матриц выписывается без труда и мы этого делать не буде

При взаимодействии разных цепей правила отбора вдоль по цепям с храняются, но уже взаимодействие цепей не приведет к появлению з прещенных колебаний, как это имеет место для вполне регулярн двухмерной полимерной структуры. Следствием этого будет расширен контура полос поглощения и смещение их максимумов.

Перейдем теперь к анализу колебаний трехмерной структуры. Сно рассмотрим логику решения на примере цепи с одной степенью свобо в ячейке. Задача, очевидно, формально может быть сведена к двухм ной, если заменить одну цепь двухмерной задачи двухмерным слое Матрица кинематических коэффициентов будет иметь тогда структу

$$T_{\text{кин.}} = \begin{bmatrix} I_M \times \cdot T_N + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot \theta I_N; & tI_M; & 0 \ldots & \ldots \\ tI_M; & I_M \times \cdot T_N + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot \theta I_N; & tI_M; & 0 \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 \ldots & tI_M; & I_M \times \cdot I_N + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot \theta I_N & \end{bmatrix}_K$$

Индекс $K$ означает число слоев или порядок матрицы $T_{\text{кин.}}$, счит каждый блок за один элемент. С помощью кронекеровских символов $T$ можно записать так

$$T_{\text{кин.}} = I_K \times \cdot \left[ I_M \times \cdot I_N + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times \cdot \theta I_N \right] + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_K \times \cdot I_M \times \cdot tI_N.$$

Диагональные блоки в принятых выше обозначениях характеризу двухмерные слои трехмерной структуры, а недиагональные блоки харак ризуют взаимодействия слоев. $t$ — кинематический коэффициент взаи действия звеньев одинакового номера соседних слоев.

Такая матрица приводится к диагональному виду преобразован

$$L_K \times \cdot L_M \times \cdot L_N.$$

Аналогичную структуру будет иметь и силовая матрица. Если о значить $w$ коэффициент силового взаимодействия звеньев соседних сл то для квадратов частот колебаний получается простая формула

$$\nu^2_{sip} = \left(1 + 2\tau \cos \frac{s\pi}{N+1} + 2\theta \cos \frac{i\pi}{N+1} + 2t \cos \frac{p\pi}{K+1}\right) \times$$
$$\times \left(\nu^2 + 2u \cos \frac{s\pi}{N+1} + 2v \cos \frac{i\pi}{M+1} + 2w \cos \frac{p\pi}{K+1}\right).$$

Три индекса $s$, $i$, $p$ характеризуют звено, цепь и слой. Если п состоит из параллельных осцилляторов, то, как и ранее в двухмер слое, комбинация активных колебаний слоев приведет к отбору то одного из них. Стало быть, снова в спектре поглощения останется то одно (для бесконечно длинных цепей) активное колебание.

Частоты этого колебания будет определяться формулой

$$\nu^2_{111} \approx (1 + 2\tau + 2\theta + 2t)(\nu^2 + 2u + 2v + 2\omega).$$

Переход к цепям со звеньями со многими степенями свободы и шение задачи о колебаниях связанных различающихся слоев может б без затруднений осуществлен с помощью уже описанного выше пр и мы на нем останавливаться не будем. Заметим только, что реш получается приближенным для конечных объектов и точным для бе

нечных объектов. В этом последнем случае необходимо наложить на цепи и слои циклические граничные условия и перейти к использованию циклических матриц. В соответствии с трехмерностью структуры таких условий будет три.

Проведенное рассмотрение колебаний сложных полимерных образований отличается многими чертами, общими с задачей об одной цепи. Поэтому большинство физических выводов не изменяется и при переходе к двухмерным и трехмерным структурам. Сохраняется также и общая математическая схема.

На колебания исследуемых объектов распространяется практически без изменений и схема вычисления интенсивностей в ИК спектрах, предложенная в [2]. При этом удобно расчет интенсивностей осуществлять в три этапа: расчет интенсивностей для одной цепи, расчет интенсивностей двухмерного слоя (при этом в качестве ячейки выступают уже цепи, приведенные к нормальным осцилляторам), расчет интенсивности трехмерной структуры (ячейками здесь выступают уже сами слои). При таком подходе формальная вычислительная схема для каждого этапа остается совершенно одинаковой. Следует только принять во внимание, что роль электрооптических параметров $\partial\mu/\partial q$ и направляющих векторов связей **e** на втором и третьем этапах расчетов будут выполнять производные от дипольных моментов цепей по их нормальным координатам и направляющие векторы этих производных. Наиболее громоздкой частью всего вычисления является именно определение этих производных.

В работе [2] (см. также [3]) было подробно проанализировано влияние дефектов и концевых групп на колебательные спектры полимеров. Все выводы этой работы полностью переносятся на двухмерные и трехмерные системы. Заметим только, что так как влияние дефекта «размазывается» по всем степеням свободы (нормальным колебаниям) периодической части структуры, то ясно, что влияние дефекта будет меньшим в двухмерных и трехмерных структурах. Численный анализ такого влияния может быть в каждом конкретном случае проведен средствами теории возмущений, подобно тому, как это было сделано в работе [2] для одной цепи. Нет смысла выписывать соответствующие формулы из-за их громоздкости, так как сама идея вычисления чрезвычайно проста.

В заключение заметим, что в связи с созданием метода расчета трехмерных структур из связанных полимерных цепей можно считать законченной в общих чертах физическую теорию ИК спектров полимеров с учетом влияния дефектов. На основании этой теории можно сделать целый ряд выводов о поведении аморфных полимеров, пользуясь логикой учета влияния непериодических включений, однако достаточно полное количественное исследование таких полимеров средствами теории колебательных спектров едва ли будет возможным на данном этапе, так как теряется периодичность структуры, лежащая в основе всех теоретических построений.

Определенным обнадеживающим обстоятельством является, однако, то, что в аморфных полимерах доля упорядоченных участков, по-видимому, весьма велика.

### Литература

[1] Л. А. Грибов, Т. С. Абилова. Опт. и спектр., *23*, 374, 1967.
[2] Л. А. Грибов, Т. С. Абилова. Опт. и спектр., *23*, 535, 1967.
[3] S. Krimm. J. Polym. Science, *7*, *A2*, 57, 1969.

Поступило в Редакцию 4 июня 1970 г.