УДК 535.194 : 548.0.01

ТЕОРИЯ КОЛЕБАНИЙ ТРЕХМЕРНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР. ПОЛИМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ.

Л. А. Грибов

В развитие ранее опубликованной работы предлагается метод расчета колебательных спектров молекулярных кристаллов с учетом всех возможных взаимодействий с ближайшим окружением данного звена.

В работах [1] автором этого сообщения был развит метод расчета колебательных спектров периодических одномерных цепей, пригодный как для анализа коротких, так и длинных образований.

Метод основан на решении задачи в два этапа. На первом этапе (в нулевом приближении теории) выделяется лишь часть взаимодействий между звеньями цепи и совершается переход к новым координатам, которым соответствует определенный набор нормальных волн, укладывающихся на выбранном отрезке регулярной цепи.

На втором этапе (в первом приближении теории) учитываются по методу возмущений взаимодействия между нормальными волнами и задача решается полностью.

В работе [2] было показано, что метод расчета обеспечивает вполне удовлетворительную точность. Более того с его помощью удалось построить (см. [3–5]) спектральные кривые ИК поглощения, вполне сопоставимые с экспериментальными.

В работе [6] описанный метод был распространен на двумерные (слой из взаимодействующих полимерных цепей) и трехмерные (полимерные кристаллы) структуры. Однако при этом было сделано допущение о том, что каждое звено данной цепи взаимодействует лишь с звеньями того же номера соседних цепей в слое и с аналогичными звеньями ближайших к данной цепи цепями разных слоев. Хотя такое ограничение для сложных полимерных цепей и не должно являться существенным, однако в ряде случаев может заметно снизить точность расчета.

Представляет поэтому интерес рассмотреть общий случай, когда данное звено цепи взаимодействует со всеми ближайшими звеньями других цепей.

Рассмотрим упорядоченный участок полимерного кристалла (заметим, что излагаемый ниже метод приложим в равной мере и к обычным кристаллам), состоящего из L одинаковых слоев, по M одинаковых цепей из N одинаковых звеньев в каждом.

Если учесть только взаимодействие некоторого звена со всеми соседними вдоль по цепи, по слою и в разных слоях, то общая матрица кинематических коэффициентов такого блока в естественных координатах с использованием символики прямых произведений матриц (умножение справа) запишется в форме

$$T_P = I_L \times\cdot I_M \times\cdot \left\{ I_N \times\cdot T + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \Theta_{n+1,\, m,\, l} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n+1,\, m,\, l} \right\} +$$

$$+ I_L \times\cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_M \times\cdot \left\{ I_N \times\cdot \Theta_{n,\, m+1,\, l} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \Theta_{n+1,\, m+1,\, l} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \Theta_{n-1,\, m+1,\, l} \right\} +$$

$$+ I_L \times\cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times\cdot \left\{ I_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n,\, m+1,\, l} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n+1,\, m+1,\, l} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n-1,\, m+1,\, l} \right\} +$$

$$+ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_L \times\cdot I_M \times\cdot \left\{ I_N \times\cdot \Theta_{n,\, m,\, l+1} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \Theta_{n+1,\, m,\, l+1} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \Theta_{n-1,\, m,\, l+1} \right\} +$$

$$+ \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_L \times\cdot I_M \times\cdot \left\{ I_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n,\, m,\, l+1} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n+1,\, m,\, l+1} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n-1,\, m,\, l+1} \right\} +$$

$$+ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_L \times\cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_M \times\cdot \left\{ I_N \times\cdot \Theta_{n,\, m+1,\, l+1} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \times\cdot \Theta_{n+1,\, m+1,\, l+1} + \right.$$

$$\left. + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \Theta_{n-1,\, m+1,\, l+1} \right\} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_L \times\cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times\cdot \left\{ I_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n,\, m+1,\, l+1} + \right.$$

$$\left. + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n+1,\, m+1,\, l+1} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n-1,\, m+1,\, l+1} \right\} +$$

$$+ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_L \times\cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_M \times\cdot \left\{ I_N \times\cdot \Theta_{n,\, m-1,\, l+1} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \Theta_{n+1,\, m-1,\, l+1} + \right.$$

$$\left. + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \Theta_{n-1,\, m-1,\, l+1} \right\} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_L \times\cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_M \times\cdot \left\{ I_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n,\, m-1,\, l+1} + \right.$$

$$\left. + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n+1,\, m-1,\, l+1} + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_N \times\cdot \tilde{\Theta}_{n-1,\, m-1,\, l+1} \right\}. \qquad (1)$$

Приняты обозначения: I_L (и др.) единичная матрица порядка; $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_L$ (и др.) квадратная матрица порядка L, у которой вторая верхняя диагональ состоит из единиц, а остальные элементы равны нулю; $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_L = \widetilde{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}}_L$; T — субматрица взаимодействий координат n-звена, m-цепи и l-слоя друг с другом; $\Theta_{n+1,\, m,\, l}$ — субматрица взаимодействий (n, m, l)-звена с ($n+1$) звеном той же цепи того же слоя; $\theta_{n,\, m+1,\, l}$ — субматрица взаимодействий (n, m, l)-звена с тем же по номеру звеном ($m+1$) цепи того же слоя и т. д. Учтено, что из-за симметричности матрицы T_P $\tilde{\Theta}_{n+1,\, m,\, l} = \Theta_{n-1,\, m,\, l}$, $\tilde{\Theta}_{n,\, m+1,\, l} = \Theta_{n,\, m-1,\, l}$ и т. д.

Матрица силовых постоянных имеет аналогичную структуру и все рассмотрение в дальнейшем проводится лишь для матрицы кинематических коэффициентов.

Применяя далее преобразование

$$\mathscr{L}_L \times\cdot \mathscr{L}_M \times\cdot \mathscr{L}_N,$$

где $\mathscr{L}_L$ — квадратная симметричная матрица с элементами $\mathscr{L}_{s^{(L)} r^{(L)}} = \sqrt{2/L+1} \sin s^{(L)} r^{(L)} \pi / L+1$, а матрица $\mathscr{L}_M$ и $\mathscr{L}_N$ аналогичны ей по структуре, и учитывая, что, например,

$$\mathscr{L}_L \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_L \mathscr{L}_L = \left(\left[\delta \cos \frac{s^{(L)}\pi}{L+1} \right] + \gamma_L \right),$$

$$\mathscr{L}_L \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_L \mathscr{L}_L = \left(\left[\delta \cos \frac{s^{(L)}\pi}{L+1} \right] - \gamma_L \right)$$

(здесь $\left[\delta \cos \frac{s^{(L)}\pi}{L+1} \right]_L$ — диагональная матрица порядка L с элементами $\cos \frac{s^{(L)}\pi}{L+1}$ и γ_L — введенная в [1] — антисимметричная матрица также порядка L), найдем, что матрица T_P, как и в случае одномерной цепи, представляется в виде суммы двух матриц, из которых одна является квазидиагональной и соответствует нулевому приближению теории, а вторая заключает поправки, которые необходимо учитывать при переходе к первому приближению.

В нулевом приближении задача сводится, следовательно, к решению NML колебательных задач с субматрицами кинематических и силовых коэффициентов порядка, равного числу степеней свободы в одном повторяющемся звене цепи.

Каждая субматрица квазидиагональной матрицы нулевого приближения характеризуется тремя индексами $s^{(N)}$, $s^{(M)}$ и $s^{(L)}$ и имеет следующую структуру:

$$
\begin{aligned}
T_{s^{(N)},\, s^{(M)},\, s^{(L)}} = T &+ \cos\frac{s^{(N)}\pi}{N+1}\left(\Theta_{n+1,\,m,\,l} + \tilde{\Theta}_{n+1,\,m,\,l}\right) + \\
&+ \cos\frac{s^{(M)}\pi}{M+1}\left(\Theta_{n,\,m+1,\,l} + \tilde{\Theta}_{n,\,m+1,\,l}\right) + \cos\frac{s^{(L)}\pi}{L+1}\left(\Theta_{n,\,m,\,l+1} + \tilde{\Theta}_{n,\,m,\,l+1}\right) + \\
&+ \cos\frac{s^{(M)}\pi}{M+1}\cos\frac{s^{(N)}\pi}{N+1}\left(\Theta_{n+1,\,m+1,\,l} + \tilde{\Theta}_{n+1,\,m+1,\,l} + \Theta_{n-1,\,m+1,\,l} + \tilde{\Theta}_{n-1,\,m+1,\,l}\right) + \\
&+ \cos\frac{s^{(L)}\pi}{L+1}\cos\frac{s^{(N)}\pi}{N+1}\left(\Theta_{n+1,\,m,\,l+1} + \tilde{\Theta}_{n+1,\,m,\,l+1} + \Theta_{n-1,\,m,\,l+1} + \tilde{\Theta}_{n-1,\,m,\,l+1}\right) + \\
&+ \cos\frac{s^{(L)}\pi}{L+1}\cos\frac{s^{(M)}\pi}{M+1}\left(\Theta_{n,\,m+1,\,l+1} + \tilde{\Theta}_{n,\,m+1,\,l+1} + \Theta_{n,\,m-1,\,l+1} + \tilde{\Theta}_{n,\,m-1,\,l+1}\right) + \\
&+ \cos\frac{s^{(L)}\pi}{L+1}\cos\frac{s^{(M)}\pi}{M+1}\cos\frac{s^{(N)}\pi}{N+1}\left(\Theta_{n+1,\,m+1,\,l+1} + \tilde{\Theta}_{n+1,\,m+1,\,l+1} + \Theta_{n-1,\,m+1,\,l+1} + \right. \\
&\left. + \tilde{\Theta}_{n-1,\,m+1,\,l+1} + \Theta_{n+1,\,m-1,\,l+1} + \tilde{\Theta}_{n+1,\,m-1,\,l+1} + \Theta_{n-1,\,m-1,\,l+1} + \tilde{\Theta}_{n-1,\,m-1,\,l+1}\right). \qquad (2)
\end{aligned}
$$

Несмотря на громоздкость этой формулы, нетрудно видеть, что она имеет весьма простую структуру. Именно, члены, содержащие лишь один из косинусов, содержат субматрицы Θ и $\tilde{\Theta}$ с одним изменяющимся на $+1$ индексом, отвечающим индексу косинуса.

Члены с произведениями двух косинусов содержат субматрицы Θ с двумя соответствующими этим косинусам изменяющимися на плюс или минус единицу индексами. Член с произведением трех косинусов содержит субматрицы, в которых все индексы меняются на плюс или минус единицу, за исключением индекса l, который меняется только на плюс единицу. Для кристалла с трансляционной симметрией при вычислении только активных в ИК спектрах частот при больших L, M, N можно ограничиться решением задачи лишь для одной субматрицы $T_{1,\,1,\,1}$. Все виды субматриц взаимодействия в ней просто суммируются.

Перейдем теперь к анализу членов первого приближения.

Из-за громоздкости формулы для матрицы первого приближения мы ее выписывать не будем, ограничившись лишь важнейшими выводами.

Прежде всего отметим, что во все члены суммы прямых матричных произведений, образующих полную матрицу кинематических (или силовых) взаимодействий субматриц нулевого приближения, будут входить либо одиночные матрицы γ_L, γ_M, γ_N, либо их попарные произведения, либо их тройное произведение.

Специфическая структура этих матриц [см. (1)] показывает, что при $s^{(L)}$ и др. близких к единице и L, M, N больших вполне можно поправки первого приближения вообще не учитывать.

Формулы для субматриц взаимодействий колебаний, отвечающих двум диагональным субматрицам нулевого приближения с индексами соответственно $s^{(L)}$, $s^{(M)}$, s^{N} и $r^{(L)}$, $r^{(M)}$, $r^{(N)}$, для разных случаев имеют следующую структуру:

а) $$
\begin{aligned}
&\gamma^{(L)}_{s^{(L)} r^{(L)}}\gamma^{(M)}_{s^{(M)} r^{(M)}}\gamma^{(N)}_{s^{(N)} r^{(N)}}\left(\Theta_{n+1,\,m+1,\,l+1} - \tilde{\Theta}_{n+1,\,m+1,\,l+1} - \Theta_{n-1,\,m+1,\,l+1} + \right. \\
&\left. + \tilde{\Theta}_{n-1,\,m+1,\,l+1} - \Theta_{n+1,\,m-1,\,l+1} + \tilde{\Theta}_{n+1,\,m-1,\,l+1} + \Theta_{n-1,\,m-1,\,l+1} - \tilde{\Theta}_{n-1,\,m-1,\,l+1}\right), \qquad (3)
\end{aligned}
$$

если все три индекса различны;

$$\text{б)}\quad \gamma^{(L)}_{s(L)_r(L)}\gamma^{(M)}_{s(M)_r(M)}\,[(\Theta_{n,\,m+1,\,l+1}+\tilde{\Theta}_{n,\,m+1,\,l+1}-\Theta_{n,\,m-1,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n,\,m-1,\,l+1})+$$

$$+\cos\frac{s^{(N)}\pi}{N+1}(\Theta_{n+1,\,m+1,\,l+1}+\tilde{\Theta}_{n+1,\,m+1,\,l+1}+\Theta_{n-1,\,m+1,\,l+1}+\tilde{\Theta}_{n-1,\,m+1,\,l+1}-$$

$$-\Theta_{n+1,\,m-1,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n+1,\,m-1,\,l+1}-\Theta_{n-1,\,m-1,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n-1,\,m-1,\,l+1})], \tag{4}$$

если различаются два индекса, отвечающие номеру цепи в слое и номеру слоя (для других комбинаций пар индексов звена в цепи, цепи в слое и слоев формулы имеют сходную структуру; о построении этих формул см. дальше);

$$\text{в)}\quad \gamma^{L}_{s(L)_r(L)}\Big[(\Theta_{n,\,m,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n,\,m,\,l+1})+\cos\frac{s^{(N)}\pi}{N+1}(\Theta_{n+1,\,m,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n+1,\,m,\,l+1}+$$

$$+\Theta_{n-1,\,m,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n-1,\,m,\,l+1})+\cos\frac{s^{(M)}\pi}{M+1}(\Theta_{n,\,m+1,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n,\,m+1,\,l+1}+$$

$$+\Theta_{n,\,m-1,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n,\,m-1,\,l+1})+\cos\frac{s^{(M)}\pi}{M+1}\cos\frac{s^{(N)}\pi}{N+1}(\Theta_{n+1,\,m+1,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n+1,\,m+1,\,l+1}+$$

$$+\Theta_{n-1,\,m+1,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n-1,\,m+1,\,l+1}+\Theta_{n+1,\,m-1,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n+1,\,m-1,\,l+1}+$$

$$+\Theta_{n-1,\,m-1,\,l+1}-\tilde{\Theta}_{n-1,\,m-1,\,l+1})\Big], \tag{5}$$

если отличается лишь один индекс слоя (для случая различных индексов звена в цепи и цепи в слое формулы имеют сходную структуру).

Из-за специфических свойств элементов γ_{sr} матрицы γ, которые равны нулю при s и r разной точности, резко убывают при малых и больших s и при возрастании разности $(s-r)$, подавляющее большинство взаимодействий, отвечающих типу (3) и (4) должно быть пренебрежимо мало.

По-видимому, в большинстве случаев достаточно будет учитывать только взаимодействие колебаний, соответствующих субматрицам, отличающимся лишь одним индексом, удерживая в формулах типа (5) лишь одно слагаемое, не содержащее косинусов. Это отвечает случаю учета только взаимодействий данного звена с звеньями того же номера в соседней цепи в слое и цепи того же номера в следующем слое. Именно такой вариант был рассмотрен нами в работе [6].

Как показывает практика расчетов одномерных цепей вероятность получения хорошей точности в таком приближении должна расти с ростом числа степеней свободы в одном звене цепи.

При конкретных расчетах ИК спектров сначала в нулевом приближении, пользуясь моделью связанных осцилляторов, необходимо произвести оценку интенсивности колебаний последовательно для цепи, слоя и кристалла, что позволяет выделить из всей совокупности субматриц нулевого приближения лишь очень немногие (одну, две или три). Затем уже надо выделить субматрицы наиболее сильных взаимодействий, пользуясь выписанными выше формулами.

В заключение заметим, что выписывание подобных формул не представляет особого труда, если учесть следующее важное обстоятельство, связанное с своеобразной симметрией рассматриваемого трехмерного объекта.

Именно, звено цепи с индексами n, m, l можно представить себе расположенным в центре «куба», вершины которого образуются звеньями с индексами $n+1$, $m+1$, $l-1$; $n-1$, $m+1$, $l-1$; $n+1$, $m-1$, $l-1$; $n-1$, $m-1$, $l-1$; $n+1$, $m+1$, $l+1$; $n-1$, $m+1$, $l+1$; $n+1$, $m-1$, $l+1$; $n-1$, $m-1$, $l+1$. Субматрицы взаимодействий центральной группы с группами вершин располагаются в комбинациях, содержащих восьмерки членов.

Если ввести оси координат цепи, слоя и совокупности слоев, проводя их соответственно в направлении цепи от n к $n+1$ звену цепи, через n-тые звенья резных цепей слоя (в направлении от m к $m+1$ цепи) и, наконец, через n-тые звенья m-тых цепей разных слоев (в направлении от

l к $l+1$ слою), то комбинациям типа $(\Theta_{n+1, m, l} \pm \tilde{\Theta}_{n+1, m, l})$ из двух субматриц будут отвечать взаимодействия данной группы с двумя группами с индексами $n+1$, m, l и $n-1$, m, l (напомним, что $\tilde{\Theta}_{n+1, m, n} = \Theta_{n-1, m, l}$).

Такие комбинации соответствуют случаю симметрии и антисимметрии по отношению к плоскостям, перпендикулярным осям, направленным вдоль по цепи, по слою и по совокупности слоев. В дальнейшем такие плоскости будем обозначать символами σ_N, σ_M и σ_L. При этом при антисимметрии появляется умножение на матрицу γ_N того же индекса. Кроме сочетаний пар субматриц, в формулах для нулевого и первого приближения встречаются сочетания четырех субматриц Θ. Эти субматрицы образуются элементами взаимодействий центральной группы с группами, расположенными в углах плоскостей σ_N или σ_M, или σ_L.

Чередование знаков в таких сочетаниях соответствует случаю симметричных и антисимметричных относительно двух других плоскостей перестановок субматриц Θ. При этом полносимметричная комбинация встречается только в формуле для нулевого приближения, а антисимметричные в формулах для первого приближения. При антисимметрии по отношению к одной плоскости появляется умножение на матрицу γ с тем же индексом, а при антисимметрии по отношению к обеим плоскостям умножение на произведение матриц. Например, если рассматривается плоскость σ_N, то в формулах первого приближения возникнут члены, содержащие γ_M, γ_L и произведение γ_M и γ_L. Чередование знаков в членах, содержащих восьмерки субматриц взаимодействий центрального звена, с восемью звеньями, расположенными в вершинах «куба», соответствует симметричным (нулевое приближение) и всевозможным антисимметричным (первое приближение) относительно плоскостей σ_N, σ_M и σ_L перестановкам этих субматриц. По-прежнему появление матрицы γ означает антисимметрию относительно одной из плоскостей. Произведение двух матриц, например γ_N и γ_M, отвечает случаю антисимметрии относительно плоскостей σ_N и σ_M, а произведение трех матриц γ_N, γ_M и γ_L связано с антисимметрией относительно всех плоскостей σ_N, σ_M и σ_L.

Пользуясь указанными соображениями, можно без труда выписать необходимые выражения для субматриц перехода и первому приближению теории.

Литература

[1] Л. А. Грибов, Т. С. Абилова. Опт. и спектр., *23*, 374,535, 1967.
[2] Л. А. Грибов, О. И. Кондратов. Ж. прикл. спектр., *17*, 329, 1972.
[3] Л. А. Грибов, О. Б. Зубкова, О. И. Кондратов. ДАН СССР, *205*, 1121, 1972.
[4] Л. А. Грибов, О. Б. Зубкова, А. Н. Шабадаш. Ж. прикл. спектр., *18*, 1028, 1973.
[5] Л. А. Грибов, И. В. Житлова, О. И. Кондратов. Опт. и спектр., *36*, 1974.
[6] Л. А. Грибов. Опт. и спектр., *29*, 876, 1970.

Поступило в Редакцию 20 октября 1972.