Доклады Академии наук СССР
1972. Том 204, № 4

УДК 539.194 **_ФИЗИКА_**

Академик И. В. ОБРЕИМОВ

ИЗГИБНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛ

1. Уравнение изгибных колебаний. Пусть N материальных точек с массой m в состоянии покоя лежит на оси X на расстоянии l одна от другой. Изгиб заключается в том, что точки, первоначально лежавшие на оси X, отклоняются на малую величину y_i в направлении оси Y. Будем считать, что потенциальная энергия изогнутой цепочки $V = \sum\limits_{i=2}^{N-1} {}^1/_2 f \varphi_i^2$, где φ_i — малый угол между прямой, проведенной через точки (x_i, y_i) и (x_{i-1}, y_{i-1}), и прямой, проведенной через точки (x_i, y_i) и (x_{i+1}, y_{i+1}). Малый угол φ_i (рис. 1)

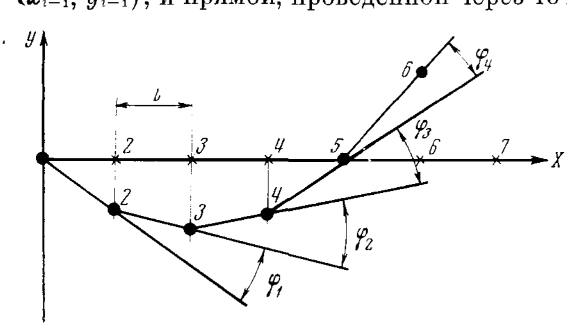

Рис. 1

$$\varphi_i = \frac{y_{i-1} - y_i}{l} - \frac{y_i - y_{i+1}}{l}, \tag{1}$$

откуда

$$V = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^{N-2} (y_i - 2y_{i+1} + y_{i+2})^2. \tag{2}$$

В множитель k входит как величина l, так и модуль изгиба f цепочечной молекулы. Сила, действующая на точку с координатами (x_i, y_i), равна $\partial V / \partial y_i$, откуда получаем уравнения движения *

$$\begin{aligned} m\ddot{y}_1 &= k(-y_1 + 2y_2 - y_3), \\ m\ddot{y}_2 &= k(2y_1 - 5y_2 + 4y_3 - y_4), \\ m\ddot{y}_3 &= k(-y_1 + 4y_2 - 6y_3 + 4y_4 - y_5), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{3}$$

Положив

$$m\omega^2 / k = \lambda, \tag{4}$$

приведем систему уравнений (3) к системе алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} (1-\lambda)a_1 - 2a_2 + a_3 &= 0, \\ -2a_1 + (5-\lambda)a_2 - 4a_3 + a_4 &= 0, \\ a_1 - 4a_2 + (6-\lambda)a_3 - 4a_4 + a_5 &= 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{5}$$

Условием разрешимости системы (5) является равенство нулю векового определителя, который мы обозначим символом $[N]$:

$$[N] = \begin{vmatrix} (1-\lambda) & -2 & 1 & 0 & 0 & \ldots \\ -2 & (5-\lambda) & -4 & 1 & 0 & \ldots \\ 1 & -4 & (6-\lambda) & -4 & 1 & \ldots \\ 0 & 1 & -4 & (6-\lambda) & -4 & 1 \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0. \tag{6}$$

Уравнение $[N]$ имеет двойной корень $\lambda = 0$.

* Этот способ получения уравнений движения указал мне Ч. К. Мухтаров.

2. Симметричные и антисимметричные колебания. Наша цепочечная молекула обладает центром симметрии, и по отношению к центру симметрии колебания можно разделить на симметричные и антисимметричные.

Для симметричных колебаний имеют место соотношения $a_1 = a_N$, $a_2 = a_{N-1}, \ldots$ Коэффициенты, удовлетворяющие этим соотношениям, будем обозначать a_i^C.

Для антисимметричных колебаний $a_N = -a_1$, $a_{N-1} = -a_2, \ldots$ Если N нечетное, то a_i с индексом $i = {}^1/_2(N+1)$ равно нулю. Коэффициенты a_i для антисимметричного решения будем обозначать через a_i^A.

В качестве примера возьмем вековое уравнение $[5] = 0$. Соответствующая ему система уравнений (5) будет

$$\begin{aligned}
(1-\lambda)a_1 - 2a_2 + a_3 &= 0,\\
-2a_1 + (5-\lambda)a_2 - 4a_3 + a_4 &= 0,\\
a_1 - 4a_2 + (6-\lambda)a_3 - 4a_4 + a_5 &= 0,\\
a_2 - 4a_3 + (5-\lambda)a_4 - 2a_5 &= 0,\\
a_3 - 2a_4 + (1-\lambda)a_5 &= 0.
\end{aligned}$$

Для симметричного решения имеет место аналогичное соотношение

$$\begin{aligned}
(1-\lambda)a_1 - 2a_2 + a_3 &= 0,\\
-2a_1 + (6-\lambda)a_2 - 4a_3 &= 0,\\
2a_1 - 8a_2 + (6-\lambda)a_3 &= 0;
\end{aligned}$$

$$[5]^C = \begin{vmatrix} (1-\lambda) & -2 & 1 \\ -2 & (6-\lambda) & -4 \\ 2 & 8 & (6-\lambda) \end{vmatrix} = \lambda^3 - 13\lambda^2 + 10\lambda = 0. \qquad (7)$$

Для антисимметричных колебаний имеем $a_3 \equiv 0$, $a_4 = -a_2$, $a_3 = -a_1$. Отсюда вековое уравнение

$$[5]^A = \begin{vmatrix} (1-\lambda) & -2 \\ -2 & (4-\lambda) \end{vmatrix} = \lambda^2 - 5\lambda = 0. \qquad (8)$$

В табл. 1 приведены значения коэффициентов A_i^C и A_i^A вековых уравнений (при различных значениях числа точек в цепочке N) для симметричного и антисимметричного решения соответственно.

По мере увеличения числа точек в цепочке, как легко показать, величина корней как λ_1^C, так и λ_1^A, стремится к 16, а величина $\sqrt{\lambda}$ — к 4. Согласно формуле (4), величина $\omega = \sqrt{\lambda k / m}$ стремится к $4\sqrt{k/m}$. В табл. 2 приведены значения величины ${}^1/_4\sqrt{\lambda}$ с четырьмя десятичными знаками.

Следует отметить, что в поглощении активны только симметричные колебания. Антисимметричные неактивны ни в поглощении, ни в рассеянии (Раман-эффект). Следует обратить внимание на частоты ω_1 и ω_2. При N четном ω_1, т. е. максимальная частота, принадлежит к симметричным колебаниям, т. е. активна в инфракрасном; при N нечетном максимальная частота неактивна ни в поглощении, ни в Рамане, а активна в поглощении частота ω_2. Это пример альтернирующих свойств молекулы, столь часто встречающийся в органической химии.

3. Сравнение с колебаниями сжатия. Колебания сжатия цепочечных молекул неоднократно обсуждались ([2]). Если имеется N материальных точек, расположенных на расстоянии l одна от другой, если смещение молекулы с номером i вдоль оси X равно x_i, то сила, действующая на эту точку со стороны соседей,

$$f(x_{i-1} - x_i) + f(x_{i+1} - x_i) = fx_{i-1} - 2fx_i + fx_{i+1}, \qquad (9)$$

за исключением первой и последней точки, на которые действует только

Таблица 1

Значение коэффициентов A_i^C и A_i^A для различных значений N

N	Колебания симметричные					Колебание антисимметричные			
	$-A_1^C$	A_2^C	$-A_3^C$	A_4^C	$-A_5^C$	$-A_1^A$	A_2^A	$-A_3^A$	A_4^A
3	6	0	0	0	0	0	0	0	0
4	2	0	0	0	0	10	0	0	0
5	13	10	0	0	0	5	0	0	0
6	8	3	0	0	0	16	35	0	0
7	19	70	14	0	0	11	14	0	0
8	14	34	4	0	0	22	144	84	0
9	25	167	246	18	0	17	63	30	0
10	20	101	104	5	0	28	229	528	105
11	31	300	957	671	32	23	148	253	55

Примечание. $A_0^C = A_0^A = 1$.

Таблица 2

Значения величины $10 \cdot {}^1/_4 \sqrt{\lambda}$ для различных значений N

N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	N-8	N-9	N-10	N-11
6,1237 C	7,9057 A	8,7247 C	9,1464 A	9,3905 C	9,5435 A	9,6457 C	9,7237 A	9,7673 C
	3,5355 C	5,5902 A	6,8947 C	7,6298 A	8,2603 C	8,6342 A	8,9298 C	9,1000 A
		2,2648 C	4,0426 A	5,4077 C	6,3966 A	7,1190 C	7,6436 A	8,0498 C
			1,5701 C	3,0299 A	4,2989 C	5,3736 A	6,1046 C	6,7271 A
				1,1512 C	2,3458 A	3,4766 C	4,4456 A	5,2511 C
					0,8800 C	1,8662 A	2,8603 C	3,7603 A
						0,6945 C	1,5184 A	2,3897 C
							0,5620 C	1,2770 A
								0,4641 C

Примечание. Буквами C и A отмечены значения $10 \cdot {}^1/_4 \sqrt{\lambda}$ колебаний соответственно для симметричных и антисимметричных относительно центра цепочки.

одна соседняя молекула. Уравнения движения системы (это уравнения движения цепочки со свободными концами) следующие:

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_1 &= -fx_1 + fx_2, \\ m\ddot{x}_2 &= fx_1 - 2fx_2 + fx_3. \\ m\ddot{x}_3 &= fx_2 - 2fx_3 + fx_4, \end{aligned} \tag{10}$$

Сделав подстановку Эйлера $x_i = a_i \cos \omega t$ и положив

$$m\omega^2 / f = \lambda, \tag{11}$$

получим систему однородных алгебраических уравнений относительно a_i

$$\begin{aligned} (1-\lambda)a_1 - a_2 &= 0, \\ -a_1 + (2-\lambda)a_2 - a_3 &= 0, \end{aligned}$$

Решать эти уравнения можно и не переходя к вековому уравнению. Окажется, что для λ имеется N решений и, переходя обратно к величине ω по формуле (11), получим N значений ω_s:

$$\omega_s = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \sin \frac{\pi s}{2N}, \quad s = 1, 2, 3, \ldots, N. \tag{12}$$

В равенстве (12) величина ω_s есть корень алгебраического уравнения, откуда следует, что любая тригонометрическая функция $\sin x$, $\cos x$, $\operatorname{tg} x$, $\operatorname{ctg} x$ от аргумента $\pi(m/N)$, где m и N — целые числа, есть число алгебраическое. При любом N величина $\omega_N = 0$. Этому соответствует передвижение цепочки как целого вдоль оси X. При беспредель-

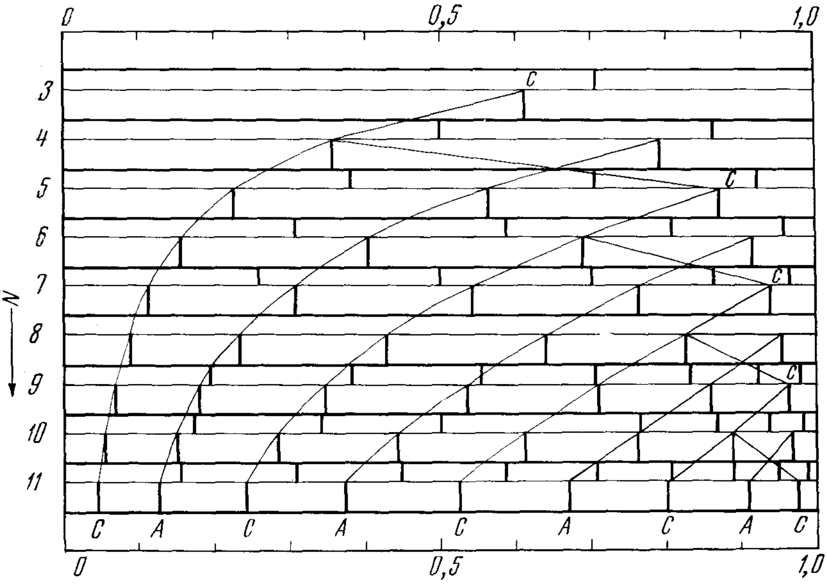

Рис. 2

ном увеличении N величина $\sin(\pi(N-1)/2N)$ стремится к единице. Значения $\sin(\pi s/2N)$ нанесены на тот же график (рис. 2), что и величины $^1/_4\sqrt{\lambda}$ из формулы (4). График рис. 2 состоит из ряда горизонтальных полос, разделенных жирными чертами. По оси абсцисс отложены значения $^1/_4\sqrt{\lambda}$, или $\sin(\pi s/2N)$ из формулы (12). Каждая полоса делится тонкой чертой на две части: в нижней части отмечены вертикальными чертами положения частот $^1/_4\sqrt{\lambda}$, удовлетворяющие уравнениям $(N]^C = 0$ или $(N]^A = 0$ с соответствующим N: в верхней части отмечены значения $\sin(\pi s/2N)$ из (12).

Надо иметь в виду, что первое изгибное колебание возможно, только начиная с $N = 3$, а первое колебание сжатия — с $N = 2$. По этой причине номер колебания N на оси ординат относится к колебаниям сжатия, лежащим ниже черты с номером N. Для изгибных колебаний все самые низкочастотные колебания, симметричные и антисимметричные, соединены параболоподобной тонкой линией, так же как и следующие за ними по порядку колебания со стороны низких частот.

Кроме того, на чертеже прямыми соединены симметричные колебания $^1/_4\sqrt{\lambda_1}$ и $^1/_4\sqrt{\lambda_2}$, активные в инфракрасном. Отчетливо видна альтернативность в зависимости от четности или нечетности N. Чтобы облегчить чтение графика, линии, объединяющие симметричные и антисимметричные колебания, отмечены буквами C и A соответственно.

Все вычисления для $N > 7$ были проделаны на счетной машине «Вильнюс» по методу Лобачевского (метод Греффе); контрольные решения уравнения $[N] = 0$ были выполнены в Вычислительном центре Сибирского отделения АН СССР в Новосибирске и оказали существенную помощь при решении этой задачи, за что приношу сердечную благодарность акад. Г. И. Марчуку. Выражаю также сердечную благодарность Н. А. Палицыной за ценную помощь в работе.

Поступило
18 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Крылов, Собрание тр., III, М.—Л., ч. 1-я, математика, 1949, стр. 25.
[2] Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1957, стр. 90.