

УДК 541.64:539.199

ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИОННОГО СПЕКТРА ДЕНДРИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ¹

© 2002 г. Ю. Я. Готлиб*, Д. А. Маркелов**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 08.10.2001 г.

Принята в печать 15.07.2002 г.

Для теоретического исследования динамических свойств макромолекулы дендримера использована крупнозернистая динамическая модель древовидной сетки, состоящей из гауссовых цепей. Разработан метод, не требующий решения векового определителя. Получен релаксационный спектр для динамической модели дендримера с произвольной функциональностью узлов при учете трения об окружающую среду и трения между узлами сетки. Получен спектр времен релаксации как для движений внутри протяженной сетки, так и для движений, при которых дендример пульсирует как целое. Для обоих спектров времен релаксации рассчитаны функции распределения и рассмотрены эффекты, связанные с взаимным трением между узлами сетки.

ВВЕДЕНИЕ

За последнее время появилось большое число работ, посвященных динамике древовидных полимерных систем как бесконечных сеток, так и отдельных древовидных макромолекул, содержащих конечное число поколений (дендримеров).

Аналитические теории [1–6] развивались на основе достаточно громоздких методов прямого расчета детерминантов всех вековых уравнений. Были предложены решения для конечных сеток с наименьшей функциональностью узлов F ($F = 3$) либо ограничивались рассмотрением бесконечных сеток.

В работе Graessley [1] была рассмотрена динамика крупнозернистой модели бесконечной древовидной сетки произвольной функциональности. В крупнозернистой модели цепи, соединяющие узлы, представляются как отдельные "пружинки". Внешнее трение действует на узлы сетки. Крупнозернистая модель применялась ранее для теоретического исследования сетчатых структур, ког-

да рассматривались нормальные моды, масштаб движения которых больше или равен расстоянию между соседними узлами сетки.

Был получен релаксационный спектр, ограниченный минимальным и максимальным временами релаксации. С ростом функциональности узлов релаксационный спектр сужался. В работе [2] древовидная стека проанализирована более детально: цепь между узлами ветвления содержала несколько гауссовых субцепей. В этих работах не учитывали пульсационные движения дендримера как целого или его частей.

В статье Cai и Chen [3] была рассмотрена крупнозернистая модель (т.е. изучены нормальные моды, масштаб движения которых больше расстояния между соседними узлами ветвления сетки) конечной древовидной сетки с трифункциональными узлами. В работе были получены и исследованы как релаксационный спектр дендримера, не зависящий от размеров сетки (внутренний спектр), рассмотренный ранее [1], так и спектр, зависящий от размеров древовидной сетки, обусловленный пульсацией дендримера как целого или его частей (внешний спектр).

В работах Головачева [4, 5] было впервые исследовано не рассматривавшееся ранее влияние

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33313), Федеральной целевой программы "Интеграция" (проекты 326.38), фонда INTAS (гранты 99-1114 и 00-712) и ESF-program SUPERNET.

E-mail: yygotlib@imc.macro.ru (Готлиб Юлий Яковлевич).

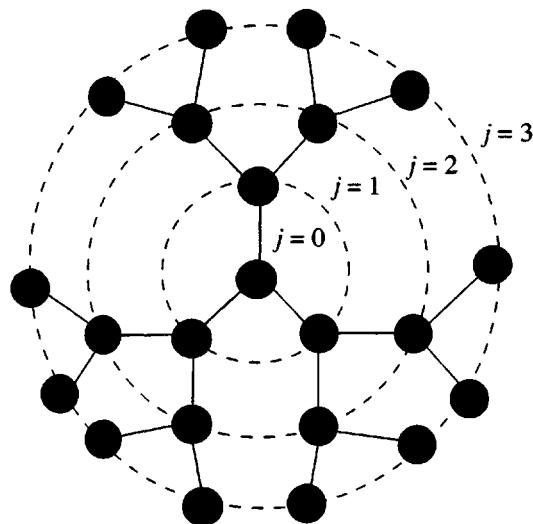


Рис. 1. Крупнозернистая динамическая модель древовидной сетки, состоящей из гауссовых цепей, при $F = 3$ и $n = 3$, где j – номер поколения.

внутреннего трения на релаксационный спектр модели бесконечной древовидной сетки.

Blumen и др. [6] анализировали динамику дендримеров (с $F = 3$) и звездообразных макромолекул под воздействием растягивающей внешней силы. В дендримере исследовали зависимость корреляционных функций векторов положения сегментов в сетке и динамического модуля от числа поколений в макромолекуле при учете гидродинамического взаимодействия.

Одновременно развивались численные методы расчета и компьютерное моделирование динамических и конфигурационных свойств древовидных полимерных систем [7–16]. В работе [7] рассматривали радиус инерции и характеристическую вязкость. В работе [8] сопоставлена динамика различных поколений древовидной сетки, однако из-за ограниченности машинного времени удалось исследовать динамику только малых времен релаксации. В статье [9] изучена динамика сеток различной топологии (в том числе и древовидной сетки) с учетом гидродинамического взаимодействия.

Цель настоящей работы – разработка более простого метода определения релаксационного спектра дендримера, не требующего решения векторного определителя. Применение этого метода позволяет получить решения уравнений движения для дендримера произвольной функциональности. Использовали крупнозернистую модель конечной древовидной сетки. Был получен пол-

ный набор времен релаксации как для движений внутри протяженной сетки (внутренний спектр), так и для пульсационных движений сетки с конечным числом поколений (внешний спектр). Были рассмотрены эффекты, обусловленные сочетанием внешнего трения и взаимного трения между узлами сетки.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В настоящей работе изучена крупнозернистая динамическая модель конечной древовидной сетки, состоящей из гауссовых цепей (рис. 1). В сеточной модели учитывается как внешнее трение об эффективную внешнюю среду, так и взаимное трение элементов цепей (т.е. узлов сетки в модели). Исследована симметричная древовидная сетка, состоящая из F ветвей, исходящих из центра. Каждая ветвь включает n поколений, и все узлы имеют одинаковую функциональность F .

Для системы рассматриваемой симметрии существует F нормальных мод Q_m , характеризующих движения ветвей как целого относительно центра [3]

$$Q_m = A \sum_{l=1}^F \cos(2\pi ml/(F+1)) X_l,$$

где $l = (0, \dots, F)$ – номер ветви, $m = (0, \dots, F-1)$ – номер нормальной моды, A – нормировочная константа и X_l – смещение l -й ветви. Мода $m = 0$ соответствует синфазному движению всех ветвей. При остальных нормальных модах симметрия движения такова, что центральный узел остается неподвижным. Как будет показано ниже, все движения дендримера можно разбить на три группы. Первая группа ($m = 0$) включает движения, при которых все ветви двигаются синфазно. При этом центральный узел (центр симметрии сетки) также совершает поступательное движение. Вторая группа представляет собой $(F-1)$ -кратно вырожденный тип движения. При этом ветви смещаются со сдвигом фаз, при котором центральный узел неподвижен. Однако узлы одного поколения каждой ветви в обеих группах двигаются синфазно. Третья группа включает движения, при которых субветви, присоединенные к одному произвольному нецентральному узлу, движутся со сдвигом фаз. При этом оказывается неподвижным уже не центральный, а произвольный узел сетки. Из-за симметрии дендримера движения являются многократно вырожденными.

НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ С ПОВДИЖНЫМ ЦЕНТРОМ

В данном разделе рассматриваются движения первой группы, в которых узлы одного поколения во всех ветвях смещаются синфазно. Уравнение движения в проекциях на ось "x" (x – смещение узла от положения равновесия) для узла из j -го поколения имеет вид

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} x_j + \zeta_{in} \frac{d}{dt} \left(F x_j - \sum_{l=1}^{F-1} x_{j+1,l} - x_{j-1} \right) + \\ + K \left(F x_j - \sum_{l=1}^{F-1} x_{j+1,l} - x_{j-1} \right) = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где l – номер ветви. В этой модели узлы сетки, связанные гауссовыми цепями, стягиваются квазиупругой силой с эффективной силовой константой K . Внешнее трение задается коэффициентом трения ζ , а взаимное трение зависит от взаимных скоростей узлов сетки и определяется коэффициентом трения ζ_{in} . Предполагается, что узлы в каждом поколении двигаются синфазно, поэтому узлы одного j -го поколения задаются одним номером j . Тогда уравнение движения (1) принимает вид

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} x_j + \zeta_{in} \frac{d}{dt} (F x_j - (F-1)x_{j+1} - x_{j-1}) + \\ + K(F x_j - (F-1)x_{j+1} - x_{j-1}) = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Переход к новым переменным

$$x_j = (F-1)^{-j/2} y_j \quad (3)$$

позволяет сделать выражение (2) симметричным относительно номера поколения

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} y_j + \zeta_{in} F \frac{d}{dt} \left(y_j - \frac{\sqrt{F-1}}{F} (y_{j+1} + y_{j-1}) \right) + \\ + K F \left(y_j - \frac{\sqrt{F-1}}{F} (y_{j+1} + y_{j-1}) \right) = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

При любой зависимости y_j , осциллирующей или экспоненциальной (см. ниже), (x_j/y_j) будет экспоненциально убывать с ростом номера поколения. Соотношение (4) справедливо для неграничных узлов (т.е. $0 < j < n$).

Уравнение движения для центрального узла приводится к форме

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} y_0 + \zeta_{in} F \frac{d}{dt} \left(y_0 - \frac{1}{\sqrt{F-1}} y_1 \right) + \\ + K F \left(y_0 - \frac{1}{\sqrt{F-1}} y_1 \right) = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

так как центральный узел взаимодействует только с узлами первого поколения.

Уравнение (5) для центрального узла может быть преобразовано в стандартную форму (4), если принять

$$y_1 = (F-1)y_{-1}, \quad (6)$$

при $j=0$. Уравнение движения краевого (n -го) поколения

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} y_n - \zeta_{in} F \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{F} y_n - \frac{\sqrt{F-1}}{F} y_{n-1} \right) + \\ + K F \left(\frac{1}{F} y_n - \frac{\sqrt{F-1}}{F} y_{n-1} \right) = 0 \end{aligned}$$

при введении дополнительной переменной y_{n+1} и соотношения

$$\sqrt{F-1} y_n = y_{n+1} \quad (7)$$

переходит в стандартное выражение типа (4) при $j=n$.

Симметризованная система уравнений (4) допускает наличие нормальных мод двух типов: осциллирующих и экспоненциальных [1, 3]

$$y_{jl} = (A \exp(ij\varphi_l) + B \exp(-ij\varphi_l)) \exp(-\lambda_l t) \quad (8)$$

$$y_{jl} = (C \exp(j\psi_l) + D \exp(-j\psi_l)) \exp(-\Lambda t), \quad (9)$$

где λ_l и Λ – обратные времена релаксации, l – номер нормальной моды, φ_l и ψ_l – волновые числа, соответствующие сдвигу фазы каждой моды. Подставляя осциллирующее решение (8) в стандартное уравнение движения (4), получаем выражение для обратного времени релаксации $\lambda_l = 1/\tau_l$

$$\lambda_l = \frac{K F \left(1 - 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \cos(\varphi_l) \right)}{\zeta + \zeta_{in} F \left(1 - 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \cos(\varphi_l) \right)} \quad (10)$$

Из формул (6), (7), (10) получаем уравнение для ϕ_l и выражение для отношения (A/B)

$$-\sqrt{F-1} \sin((n+1)\phi_l) = \sin(n\phi_l) \quad (11)$$

$$A/B = -\exp(2i\phi_l) \left(\frac{(F-1) - \exp(-2i\phi_l)}{(F-1) - \exp(2i\phi_l)} \right) \quad (12)$$

Уравнение (11) имеет n решений в промежутке $(0; \pi)$, отвечающих различным сдвигам фаз, при этом $\phi_{\min} > \pi/n$ и $\phi_{\max} < \pi(n-1)/n$, а в пределе при $n \gg 1$ $\phi_{\min} = 0$ и $\phi_{\max} = \pi$.

Время релаксации $(\tau_l = \frac{1}{\lambda_l})$ выражается через сумму вкладов, зависящих от внешнего и внутреннего трения, и имеет вид

$$\tau_l = \frac{\zeta}{KF \left(1 - 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \cos(\phi_l) \right)} + \frac{\zeta_{in}}{K} \quad (13)$$

Величины τ_{\max} и τ_{\min} при больших n практически не зависят от n и приводятся к виду

$$\tau_{\min} = \frac{\zeta}{KF \left(1 + 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \right)} + \frac{\zeta_{in}}{K} \quad (14)$$

$$\tau_{\max} = \frac{\zeta}{KF \left(1 - 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \right)} + \frac{\zeta_{in}}{K} \quad (15)$$

Рост внутреннего трения увеличивает как τ_{\min} , так и τ_{\max} , уменьшая их отношение. Таким образом, спектр сужается в логарифмической шкале τ , т.е. отношение $(\tau_{\max}/\tau_{\min}) \rightarrow 1$ с ростом ζ_{in}/ζ . Увеличение внутреннего трения приводит к ослаблению влияния внешнего трения для всех нормальных мод, в том числе и для наиболее крупномасштабных движений.

Заметим, что для линейных цепочек ($F = 2$)

$$\tau_l = \frac{\zeta}{KF(1 - \cos(\phi_l))} + \frac{\zeta_{in}}{K}, \text{ поэтому } \tau_{\max} = \frac{2\zeta n^2}{K\pi^2} + \frac{\zeta_{in}}{K}.$$

При любом соотношении ζ_{in}/ζ для довольно длинных линейных цепей максимальное время релаксации будет определяться внешним трением, зависящим от n . В то же время для дендримеров при достаточно большом отношении ζ_{in}/ζ как τ_{\min} , так и τ_{\max} будут зависеть в основном от взаимного

трения, т.е. внутренний релаксационный спектр вырождается в одну линию.

Проекции смещений радиус-векторов узлов от положения равновесия находятся при использовании соотношений (3), (8), (12)

$$x_{jl} = C_l(F-1)^{-j/2} ((F-1) \sin((j+1)\phi_l) - \sin((j-1)\phi_l)) \exp(-t/\tau_l) \quad (16)$$

(C_l – нормировочная константа l -й моды). Проекции смещений узлов от положения равновесия дендримера (16) для движений вида (8) уменьшаются как с ростом номера поколения (в отличие от линейной цепи), так и с увеличением функциональности узла.

Для решения экспоненциального типа (9), представленного в стандартное уравнение движения (4), получается выражение для обратного времени релаксации

$$\Lambda = \frac{KF \left(1 - 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \operatorname{ch}(\psi_l) \right)}{\zeta + \zeta_{in} F \left(1 - 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \operatorname{ch}(\psi_l) \right)} = \frac{1}{\tau^*} \quad (17)$$

Однако выражение (9) не удовлетворяет граничным уравнениям (5) и (7) при учете (17). Это означает, что движения экспоненциального вида (9) для первой группы с подвижным центром, т.е. при которых все ветви двигаются синфазно, не возникает.

Движению сетки как целого отвечает решение $\lambda = 0$. Оно соответствует движению центра масс с константой трения $\zeta_{total} = \zeta M$, где M – общее число узлов в дендримере. Таким образом, для первой группы движений с подвижным центром всего было получено общее число нормальных мод S_1

$$S_1 = n + 1 \quad (18)$$

Это число состоит из

$$S_1^{int} = n \quad (19)$$

числа мод осцилирующего вида (8) для движений с временами релаксации из внутреннего спектра, и одна мода отвечает движению молекулы как целого.

ДВИЖЕНИЕ ДРЕВОВИДНОЙ СЕТКИ С НЕПОДВИЖНЫМ ЦЕНТРОМ

Из-за симметрии дендримера для движений относительно неподвижного центра имеется $(F - 1)$ -кратное вырождение времен релаксации. Ветви имеют одинаковый спектр, но двигаются со сдвигом фаз относительно центра. Так как ветви взаимодействуют только через центр, достаточно рассмотреть одну ветвь. По-прежнему узлы одного поколения в каждой из ветвей двигаются синфазно.

Краевое (7) и стандартные (4) уравнения движения дендримера не изменятся, поскольку не включают в себя движение центрального узла. Уравнение для узла из первого поколения становится граничным уравнением. Так как центр неподвижен, уравнение движения первого поколения в переменных y_j принимает вид

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} y_1 + \zeta_{in} F \frac{d}{dt} \left(y_1 - \frac{\sqrt{F-1}}{F} y_2 \right) + \\ + K F \left(y_1 - \frac{\sqrt{F-1}}{F} y_2 \right) = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

Если в выражение (4) положить

$$y_0 = 0, \quad (21)$$

то соотношение (20) переходит в уравнение стандартного типа (4) при $j = 1$.

Система уравнений (4), (7), (21) также допускает наличие двух видов нормальных мод (8) и (9).

Для нормальных мод осциллирующего типа (8) используются выражения (7), (10), (21). Из них получаем уравнения для ϕ_l и выражение для отношения (A/B)

$$\sqrt{F-1} \sin(n\phi_l) = \sin((n+1)\phi_l) \quad (22)$$

$$A/B = -1 \quad (23)$$

Уравнение (22) имеет n решений в промежутке $(0; \pi)$, при этом $\phi_{min} \sim \pi/n$ и $\phi_{max} \sim \pi(n-1)/n$, а в пределе большого числа поколений $\phi_{min} = 0$ и $\phi_{max} = \pi$. Проекции смещений радиус-векторов узлов от положения равновесия находятся из выражений (3), (8), (23) и приводятся к виду

$$x_{jl} = C_l (F-1)^{-j/2} \sin(j\phi_l) \exp(-t/\tau_l), \quad (24)$$

где C_l – нормировочная константа l -й моды. Величина проекции смещения узла от положения равновесия (24) для движений вида (8), как и для проекций смещений (16), уменьшается с ростом номера поколения и с увеличением функциональности узла. Для осциллирующих нормальных мод времени релаксации выражаются соотношением, аналогичным (13). Как и для движений дендримера с подвижным центром, внутренний спектр времен релаксации, определяемый уравнениями (13) и (22), ограничен максимальным (15) и минимальным (14) временем.

В отличие от движений первой группы с подвижным центральным узлом, при которых нет сдвига фаз между движениями ветвей, во второй группе с неподвижным центром дендримера возникает нормальная мода экспоненциального типа (9). Для обратного времени релаксации Λ выполняется соотношение (17). Из граничных условий (7), (21) следует

$$\sqrt{F-1} \operatorname{sh}(n\psi_l) = \operatorname{sh}((n+1)\psi_l) \quad (25)$$

$$C/D = -1 \quad (26)$$

Уравнение (25) имеет решение при

$$\psi \sim \ln [\sqrt{F-1} - (F-1)^{-2n-1/2} (F-2)] \quad (27)$$

Из уравнений (17) и (27) получаем выражение для времени релаксации

$$\tau^* = \frac{\zeta(F-1)}{K(F-2)} \left(\frac{(F-1)^n}{(F-2)} \right) + \frac{\zeta_{in}}{K} \quad (28)$$

Время релаксации (28), полученное для нормальных мод экспоненциального типа (9), возрастает с увеличением числа поколений и ростом функциональности узлов (при фиксированном n). Так как общее число подвижных узлов в ветви дендримера

$$M' = \frac{(F-1)^n - 1}{(F-2)} = \frac{(F-1)^n}{(F-2)} + O(1/F),$$

время релаксации (28) пропорционально M' и выражается через суммарный коэффициент трения узлов ветви $\zeta'_{total} = \zeta M'$. В рассматриваемой модели независимо двигаются только поколения, поэтому общая жесткость дендримера при растяже-

нии за концы (при фиксированном центре и $n \gg 1$) имеет вид

$$K_{total} = \left(\sum_{j=0}^n \frac{1}{K(F-1)^j} \right)^{-1} \sim K \frac{F-2}{F-1}$$

Учитывая это, время релаксации (28) можно привести к виду

$$\tau_{max}^* = \frac{\zeta'_{total}}{K_{total}} + \frac{\zeta_{in}}{K} \approx \frac{\zeta'_{total} + \zeta_{in}}{K_{total}},$$

что соответствует движению узла с внешним трением, равным ζ'_{total} прикрепленного к одной пружинке с жесткостью K_{total} (при $F > 2$ $K_{total} \sim K$). Фактически вся ветвь дендримера двигается как целое под воздействием ближайших к центру пружинок, поскольку жесткость пружинок возрастает экспоненциально с номером поколения.

В проекциях на ось "x" отклонение узлов от положения равновесия, получаемое из уравнений (3), (9), (26), имеет вид

$$x_j = C \left(1 - \frac{1}{(F-1)^j} \right) \exp(-t/\tau^*) \quad (29)$$

Из выражения (29) следует, что x_j слабо возрастает с номером поколения j , в отличие от движений, соответствующих внутреннему спектру (16) и (24). Такое движение отвечает симметричной пульсации дендримера относительно неподвижного центра.

Для второй группы движения с неподвижным центром было получено общее число нормальных мод S_2

$$S_2 = (F-1)n \quad (30)$$

Оно включает число мод S_2^{int}

$$S_2^{int} = (F-1)(n-1) \quad (31)$$

с временами релаксации из внутреннего спектра и число мод, соответствующих пульсационным движениям дендримера S_2^{ext}

$$S_2^{ext} = (F-1) \quad (32)$$

ДВИЖЕНИЯ ДЕНДРИМЕРА С НЕПОДВИЖНЫМ НЕЦЕНТРАЛЬНЫМ УЗЛОМ

Ранее были рассмотрены движения дендримера, при которых центральный узел подвижен, и движения, при которых центр остается неподвижным. Следующая группа движений включает движения, при которых неподвижным является не центральный, а произвольный узел дендримера. При таком движении сдвиг фаз между смещениями субветвей, примыкающих к неподвижному узлу, должен быть такой, чтобы сумма сил, действующая на узел, равнялась нулю. При этом можно ввести разные типы ортогональных нормальных координат, отвечающих данному условию, например

$$Q_{jm} = A \sum_{l=1}^{F-1} x_{jl} \cos\left(\frac{2\pi ml}{F}\right), \quad (33)$$

где l – номер субветви, $m = (0, \dots, F-2)$ – номер нормальной моды, A – нормировочная константа. Нормальная мода с $m = 0$ отвечает движению дендримера как целого. Остаются $(F-2)$ -моды, удовлетворяющие условию неподвижности данного узла. По-прежнему предполагается, что в каждой субветви узлы одного поколения двигаются синфазно.

Оказывается, что нормальные моды для движений дендримера с неподвижным нецентральным узлом можно получить, рассматривая не ортогональные моды (33), а более простые разностные движения двух субветвей, которые отвечают такому же набору времен релаксации. Для каждой моды субветви, состоящей из такого же числа поколений, будет иметь одинаковый набор времен релаксации, поэтому каждая мода имеет вырождение $F(F-2)(F-1)^{k-1}$, где k – номер поколения, с которого начинается субветвь.

Рассмотрим нормальные координаты для произвольного узла из поколения номера k (рис. 2), причем номер поколения узла может меняться от 1 до $(n-2)$. Присоединенные к узлу субветви состоят из $n' = n - k$ поколений, поэтому удобно перейти к новой нумерации поколений $j' = j - k$.

При переходе к новым переменным $z_{j'} = x_{j'1} - x_{j'2}$ (1 и 2 – номера выбранных ветвей), система уравнений движения принимает вид

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} z_1 + \zeta_{in} \frac{d}{dt} (Fz_1 - (F-1)z_2) + \\ + K(Fz_1 - (F-1)z_2) = 0 \end{aligned} \quad (34)$$

для $(k+1)$ -го поколения,

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} z_{j'} + \zeta_{in} \frac{d}{dt} (Fz_{j'} - (F-1)z_{j'+1} - z_{j'-1}) + \\ + K(Fz_{j'} - (F-1)z_{j'+1} - z_{j'-1}) = 0 \end{aligned} \quad (35)$$

для $(j+k)$ -го поколения,

$$\zeta \frac{d}{dt} z_{n'} + \zeta_{in} \frac{d}{dt} (z_{n'} - z_{n'-1}) + K(z_{n'} - z_{n'-1}) = 0 \quad (36)$$

для n -го поколения.

Подобная система уравнений была ранее решена для второй группы движений, при которых центральный узел неподвижен. Времена релаксации для осциллирующих нормальных мод имеют вид (13). Однако теперь набор времен релаксации зависит от того, к какому поколению k принадлежит выбранный узел, т.е. в уравнениях, аналогичных (22), n заменяется $n' = n - k$

$$\sqrt{F-1} \sin((n-k)\phi_l) = \sin((n-k+1)\phi_l), \quad (37)$$

$(k = 1, 2, \dots, n-2)$.

Время релаксации для нормальных мод экспоненциального типа (9) зависит от номера поколения неподвижного узла k и уменьшается с его ростом и имеет вид

$$\tau_k^* = \frac{\zeta(F-1)}{K(F-2)} \left(\frac{(F-1)^{n-k}}{(F-2)} \right) + \frac{\zeta_{in}}{K}, \quad (38)$$

где $k = 1, 2, \dots, n-2$. Выражение для времени релаксации (38) справедливо при $n' \geq 4$. Для $n' < 4$ время релаксации имеет более сложный вид, но зависимость от F остается прежней.

Времена релаксации (38), полученные для нормальных мод экспоненциального типа (9), принадлежат к внешнему релаксационному спектру, так как максимальное время ($k=1$) растет с числом поколений в дендримере. Все времена (38) увеличиваются с ростом функциональности узлов. Движения с временами релаксации (38) аналогичны пульсационному движению ветвей отно-

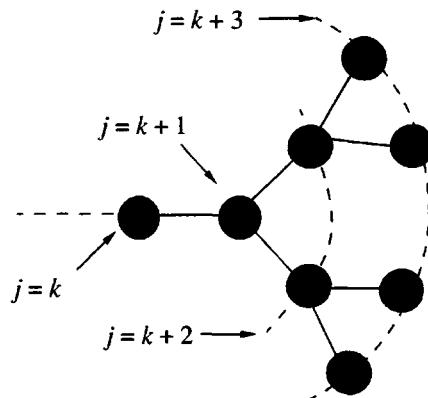


Рис. 2. Субветвь, начинающаяся с узла k -го поколения, при $F = 3$ и $n = k + 3$, где j – номер поколения субветви.

сительно неподвижного центра с отклонением узлов от положения равновесия в проекциях на ось “ x ” (29).

При $n' = 1$ система уравнений движения (34), (35), (36) представляется одним уравнением

$$\zeta \frac{d}{dt} z_1 + \zeta_{in} \frac{d}{dt} z_1 + K z_1 = 0,$$

а время релаксации имеет вид

$$\tau = (\zeta + \zeta_{in})/K \quad (39)$$

Время релаксации (39) не зависит от функциональности узлов и от числа поколений в дендримере и соответствует движениям краевых узлов.

Для субветвей, начинающихся с поколения k , число нормальных мод равно $n' = n - k$. Степень вырождения каждой моды составляет $F(F-2)(F-1)^{k-1}$. Следовательно, общее число полученных мод для группы движений с неподвижным нецентральным узлом S_3 представляется в виде

$$\begin{aligned} S_3 = \sum_{k=1}^{n-1} (n-k)(F-2)F(F-1)^{k-1} = \\ = F \frac{(F-1)^n - (F-1)}{F-2} - F(n-1) \end{aligned} \quad (40)$$

Оно включает число мод осциллирующего вида (8) S_3^{int}

$$S_3^{int} = F \frac{(F-1)^{n-1} - 1}{F-2} - F(n-1), \quad (41)$$

соответствующих временам релаксации из внутреннего спектра, и число мод экспоненциального вида (9) S_3^{ext}

$$S_3^{ext} = F((F-1)^{n-2} - 1) \quad (42)$$

с временами релаксации из внешнего спектра.

СПЕКТР ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ И ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей работе были найдены нормальные моды, характеризующиеся как осциллирующей (8), так и экспоненциальной (9) зависимостью переменной y_j от номера поколения. Однако возникает вопрос, не существуют ли моды, которые не представляются в такой форме. Поэтому следует убедиться, что полученный спектр является полным, т.е., что количество нормальных мод равно числу степеней свободы. Поскольку рассматривается только проекция движения на одно направление, количество нормальных координат должно соответствовать количеству узлов в дендримере. Просуммировав общее число нормальных координат в трех группах движений, используя выражения (18), (30), (40), получаем S_{total}

$$S_{total} = F \frac{(F-1)^n - 1}{F-2} + 1 = M,$$

где M – число узлов в дендримере. Таким образом, были действительно определены все нормальные моды, описывающие движения дендримера.

Релаксационный спектр, как отмечалось выше, делится на две основные области – внешний и внутренний спектры.

Внутренний спектр отвечает движениям осциллирующего типа. Этот спектр расположен в интервале времен, определяемых уравнениями (14) и (15) и выражается формулой (13), где ϕ_i определяется уравнениями (11), (22), (37). Внутренний релаксационный спектр дендримера с достаточно большим числом поколений практически не зависит от размеров (от числа поколений) дендримера и сужается с ростом функциональности узла. При увеличении внутреннего трения внутренний спектр в логарифмической шкале сужается и смещается в сторону больших времен релаксации, тем самым уменьшается вклад малых времен в движения дендримера. Количество времен

релаксации, содержащееся во внутреннем спектре, находится из выражений (19), (31), (41) и равно

$$M_{int} = F \frac{(F-1)^{n-1} - 1}{F-2} + 1 \quad (43)$$

Внешний спектр, соответствующий экспоненциальному типу движений (9), расположен в интервале времен от

$$\tau_{min}^* = \frac{\zeta(F-1)^3}{K(F-2)^2} + \frac{\zeta_{in}}{K} \quad (44)$$

до

$$\tau_{max}^* = \frac{\zeta(F-1)^{n+1}}{K(F-2)^2} + \frac{\zeta_{in}}{K}, \quad (45)$$

а общий вид времен релаксации выражается формулой

$$\tau_l^* = \frac{\zeta(F-1)^{l+1}}{K(F-2)^2} + \frac{\zeta_{in}}{K}, \quad (46)$$

где $l = 1, 2, \dots, n$ – номер нормальной моды. Движения, соответствующие временам релаксации из внешнего спектра, являются пульсациями дендримера или его частей относительно неподвижного центра. В отличие от ширины внутреннего спектра, ширина внешнего спектра увеличивается с ростом числа поколений в дендримере и функциональности узлов. Внутреннее трение сужает внешний спектр времен релаксации в логарифмической шкале, т.е. уменьшается отношение τ_{max}/τ_{min} . Однако с ростом внутреннего трения уменьшение ширины внешнего спектра не так значительно, как ширины внутреннего спектра. Количество времен релаксации, содержащееся во внешнем релаксационном спектре, находится из формул (32), (42) и равно

$$M_{ext} = F(F-1)^{n-2} - 1 \quad (47)$$

Особым временем является время релаксации краевых узлов дендримера (39). Время релаксации (39) не принадлежит внешнему или внутреннему спектру, так как не зависит от функциональности узлов дендримера. Степень вырождения движений краевых узлов со временем релаксации (35) пропорциональна числу краевых узлов и равна $F(F-2)(F-2)^{n-2}$.

Плотность времен релаксации в промежутке $d\ln\tau$ характеризуется функцией распределения $H(\tau)$. Функция распределения, как обычно, нормируется условием

$$\int H(\tau) d\ln\tau = 1 \quad (48)$$

Поскольку внешний и внутренний спектры не пересекаются, удобно рассмотреть функции распределения для каждого спектра в отдельности. Нормировочные соотношения (48) для функций распределения для внутреннего или внешнего спектра определяются в виде

$$\int H_{(int, ext)}(\tau) d\ln\tau = \frac{M_{(int, ext)}}{M}, \quad (49)$$

где $M_{(int, ext)}$ – количество времен релаксации соответственно внутреннего (43) или внешнего (47) спектра.

Так как вырождение времен релаксации внутреннего спектра не зависит от τ , а только от количества поколений дендримера, участвующих в движении данной моды, функция распределения имеет вид

$$H_{int}(\tau) = H_{int0} \left(\frac{d\phi(\tau)}{d\ln\tau} \right) \quad (50)$$

Здесь $\phi(\tau)$ – фазовый сдвиг осциллирующих нормальных мод (8). Производная $\frac{d\phi}{d\ln\tau}$ находится из выражения (13) при переходе от дискретных ϕ_l к непрерывному распределению по ϕ , что справедливо для дендримеров, состоящих из достаточно большого числа поколений. Функция распределения для внутреннего спектра (50) принимает вид

$$H_{int}(\tau) = H_{int0} \left[4(F-1) - \left(\frac{1}{\tau/\tau_0 - p} - F \right)^2 \right]^{-1/2} \frac{\tau/\tau_0}{(\tau/\tau_0 - p)^2}, \quad (51)$$

где $\tau_0 = \frac{\zeta}{k}$, $p = \frac{\zeta_{in}}{\zeta}$. Согласно выражению (49), нормировочный множитель имеет вид

$$H_{int0} = \frac{\tau_0}{\pi} \left(\frac{\frac{F(F-1)^{n-1} - 1}{F-2} + 1}{\frac{F(F-1)^n - 1}{F-2} + 1} \right),$$

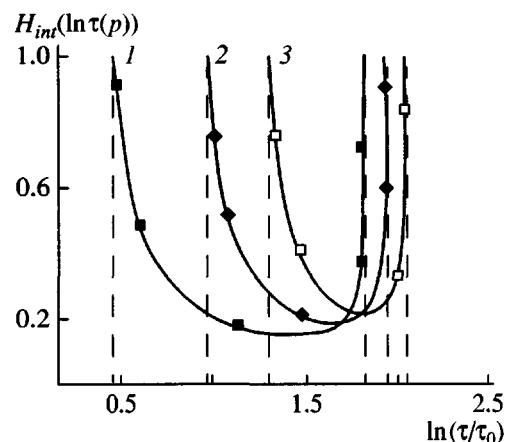


Рис. 3. Функция распределения внутреннего спектра H_{int} в логарифмической шкале при различных значениях внутреннего трения ($p = 1, 2, 3$) при $F = 3$ и $n = 5$. Вертикальные штриховые линии показывают границы спектров.

так как $\phi \in (0; \pi)$. Область определения функции распределения (51) ограничена минимальным (14) и максимальным (15) временами релаксации внутреннего спектра.

На рис. 3 показано изменение функции распределения (51) в логарифмической шкале при различных значениях внутреннего трения.

Степень вырождения времен релаксации $S(l)$ для внешнего спектра зависит от $\tau^*(l)$ (см. выражение (46)), поэтому функция распределения внешнего спектра может быть приведена к виду

$$H_{ext}(\tau^*) = H_{ext0} S(l) \left(\frac{dl}{d\ln\tau^*(l)} \right), \quad (52)$$

где $S(l) = F(F-2)(F-1)^{l-1}$ – степень вырождения времени релаксации нормальной моды номера l . Значение производной $\frac{dl}{d\ln\tau^*(l)}$ находится из формулы (46) при переходе от дискретного значения l к непрерывному. Функция распределения времен релаксации внешнего спектра (52) принимает вид

$$H_{ext}(\tau) = \frac{H_{ext0} \tau / \tau_0}{(\tau / \tau_0 - p)^2}, \quad (53)$$

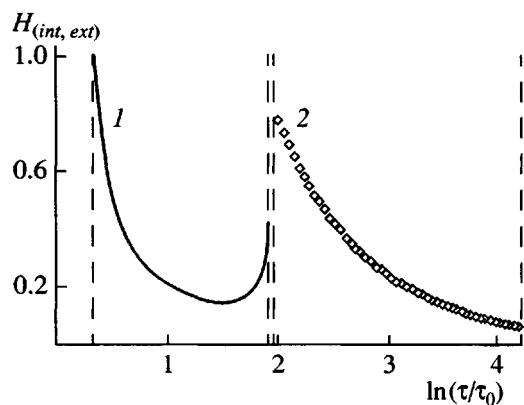


Рис. 4. Функции распределения внутреннего H_{int} и внешнего H_{ext} спектра при $F = 3$, $p = 1$ и $n = 5$ в логарифмической шкале. Вертикальные штриховые линии показывают границы спектров.

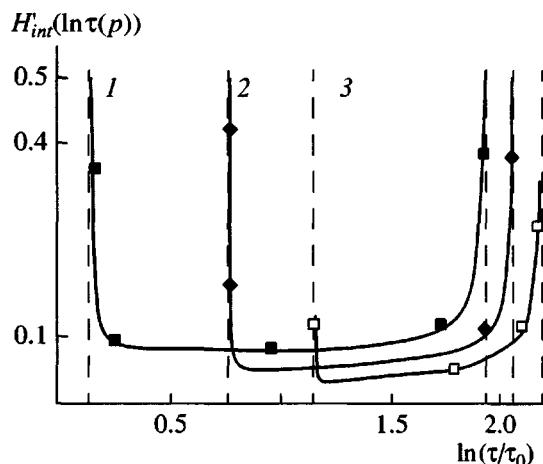


Рис. 5. Функция распределения внутреннего спектра для динамического модуля H'_{int} в логарифмической шкале при различных значениях внутреннего трения ($p = 1, 2, 3$) при $F = 3$ и $n = 5$. Вертикальные штриховые линии показывают границы спектров.

где нормировочный множитель, определяемый из условия (49)

$$H_{ext0} = \tau_0 \frac{(F-1)^3}{(F-2)^2 \left(1 - (F-1)^{-(n-2)}\right)} \times \\ \times \left(\frac{F(F-1)^{n-2} - 1}{F(F-1)^n - 1 + 1} \right).$$

Функция распределения внешнего релаксационного спектра (53) на больших временах ($\tau \gg \tau_0$) убывает как $1/\tau$ до максимального времени релаксации внешнего спектра (45). На рис. 4 изображены функции распределения внутреннего (51) и внешнего (53) спектра при $F = 3$ и $n = 5$ в логарифмической шкале.

Динамический модуль рассматриваемой модели дендримера без внутреннего трения определяется выражением

$$G(t) = G_0 + \int H(\tau) \exp(-t/\tau) d(\ln \tau) \quad (54)$$

(G_0 – равновесный динамический модуль дендримера). Наличие внутреннего трения добавляет (как было показано в работах [4] и [17]) дополнительный множитель в функцию распределения времен релаксации для определения динамического модуля (54)

$$H'(\tau_l) = (\tau'_l / \tau_l)^2, \quad (55)$$

где τ'_l – время релаксации l -й нормальной моды без внутреннего трения, τ_l – время релаксации l -й нормальной моды с учетом внутреннего трения.

Функция распределения внутреннего релаксационного спектра для определения динамического модуля, в соответствии с выражением (55), выглядит следующим образом:

$$H'_{int}(\tau) = \\ = H_{int0} \left[4(F-1) - \left(\frac{1}{\tau/\tau_0 - p} - F \right)^2 \right]^{-1/2} \frac{1}{\tau/\tau_0} \quad (56)$$

Здесь $p = \zeta_{in}/\zeta$. На рис. 5 показано изменение функции распределения (56) в логарифмической шкале при различных значениях внутреннего трения.

Для внешнего релаксационного спектра дендримера функция распределения для динамического модуля в промежутке $\tau_{min}^* \leq \tau^* \leq \tau_{max}^*$ приобретает вид

$$H'_{ext}(\tau) = \frac{H_{ext0}}{\tau/\tau_0} \quad (57)$$

Функция распределения внешнего спектра (57), входящая в динамический модуль (54), не изменяется при различных значениях внутреннего трения (ср. с выражением (53) при $p = 0$), но область определения сужается и смещается в сторону больших времен релаксации. Так как сила внутреннего трения пропорциональна разнице скоростей соседних узлов, а при пульсационном движении дендримера сдвиг фаз между узлами соседних поколений мал, внутреннее трение фактически не влияет на функцию распределения (57) для динамического модуля (54).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена динамика древовидной полимерной сетки на основе метода расчета, который позволяет избежать решения векового определителя. Были определены и вычислены времена релаксации нормальных мод для крупнозернистой модели дендримера при учете внутреннего трения узлов дендримера. Релаксационный спектр состоит из двух частей: внутреннего спектра, соответствующего движениям осциллирующих нормальных мод, и внешнего, полученного для экспоненциальных нормальных мод и отвечающего пульсациям дендримера или его частей относительно неподвижного центра. Основным результатом работы является получение и исследование внешнего релаксационного спектра при учете внутреннего трения, что не рассматривалось ранее, при произвольной функциональности узлов. Для обоих спектров были получены функции распределения времен релаксации.

Установлено влияние трех основных факторов на распределение релаксационного спектра дендримера: функциональности узлов, числа поколений в дендримере и величины внутреннего трения. Увеличение функциональности узлов и числа поколений в сетке приводит к расширению релаксационного спектра (так как τ_{\max}^* пропорционально суммарному внешнему трению подвижных узлов дендримера узлов), в то время как увеличение внутреннего трения вызывает сужение

спектра в логарифмической шкале и уменьшает вклад минимальных времен в функцию распределения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grassley W.W. // Macromolecules. 1979. V. 13. P. 372.
2. Kloczkowski A., Mark J.E., Frisch H.L. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3481.
3. Cai C., Chen Z.Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 5104.
4. Gotlib Y., Golovachev G. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172–174. P. 850.
5. Головачев Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС РАН, 1998.
6. Biswas P., Kant R., Blumen A. / Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. P. 56.
7. Mansfield M.L., Klushin L.I. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 4262.
8. Murat M., Grest G.S. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 1278.
9. Ferla R.L. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 2. P. 688.
10. Cai C., Chen Z.Y. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 5423.
11. De Gennes P.G., Hervet H.J. // J. Phys. 1983. V. 44. P. L351.
12. Lescanec R.L., Muthukumar M. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2280.
13. Mansfield M.L., Klushin L.I. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 4262.
14. Biswas P., Cherayil B.J. // J. Phys. Chem. 1994. V. 100. P. 3201.
15. Cai C., Chen Z.Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7943.
16. Boris D., Rubinstein M. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7951.
17. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A. // Macromol. Theor. Simul. 1997. V. 6. P. 523.

Theory of the Relaxation Spectrum of a Dendrimer Macromolecule**Yu. Ya. Gotlib* and D. A. Markelov****

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

***Faculty of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ulyanovskaya 1, Staryi Peterhof, St. Petersburg, 198504 Russia*

Abstract—The coarse-grained dynamic model of a treelike network composed of Gaussian chains was used to theoretically study the dynamic properties of the dendrimer macromolecule. A method was developed, which does not require the secular determinant to be solved. The relaxation spectrum was obtained for the dynamic model of a dendrimer with an arbitrary functionality of junctions, taking into account friction due to the environment and friction between network junctions. A relaxation time spectrum was obtained both for motions inside an extended network and those in which the dendrimer pulsates as a whole. Distribution functions were calculated for both relaxation time spectra, and effects associated with mutual friction between network junctions were considered.