

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ СПЕКТР ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЕНДРИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ СВОБОДНОСОЧЛЕНЕННЫХ ЖЕСТКИХ ЗВЕНЬЕВ¹

© 2003 г. Ю. Я. Готлиб, А. И. Неелов

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

Поступила в редакцию 06.08.2002 г.
Принята в печать 20.05.2003 г.

Для теоретического исследования динамических свойств макромолекулы дендримера использована крупнозернистая динамическая модель древовидной сетки, состоящей из свободносочлененных жестких звеньев. Для модели дендримера с произвольной функциональностью узлов и числом поколений получен релаксационный спектр, характеризующий как движения внутри протяженной сетки, так и движения, при которых дендример пульсирует как целое. Показано, что распределение времен релаксации во внутреннем и внешнем спектрах сходно с аналогичным распределением для дендримера из гауссовых субцепей с такой же функциональностью, числом поколений и коэффициентом внешнего трения узлов, в диссипативную функцию которого введено внутреннее трение.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных динамике древовидных полимерных систем (дендримеров), как бесконечных, так и состоящих из конечного числа звеньев [1]. Динамические свойства дендримеров изучали экспериментально [2–6], а также численными методами [7–10]. При развитии аналитической теории использовали модель Рауза, предполагающую, что звеньями дендримера, соединяющими соседние узлы, являются гауссовы субцепи. Однако для дендримера, звенья которого достаточно коротки и (или) имеют большую жесткость на изгиб и растяжение, применимость модели Рауза находится под вопросом [11, 12]. Жесткость на изгиб можно учесть, например, введением дополнительных гауссовых пружин между несоседними узлами сетки (модель Херста–Харриса), как это делается при рассмотрении отдельных цепей [13–15].

В настоящей работе учитывается жесткость звеньев дендримера относительно растяжения, т.е. предполагается, что дендример состоит из от-

дельных жестких палочек, свободносочлененных в точках ветвления. Для линейных цепочек такой подход был развит в статье [16], что позволило построить релаксационный спектр и найти нормальные моды. Заметим, что точное аналитическое решение уравнений движения в случае жестких свободносочлененных звеньев затруднительно. Поэтому в работе [16] предлагается приближение, позволяющее написать систему линейных уравнений для самих усредненных проекций звеньев на оси координат и средних проекций силы натяжения звена. При этом используется метод множителей Лагранжа, согласно которому сила натяжения направлена вдоль оси элемента и пропорциональна множителю Лагранжа. В настоящей статье подход [16] обобщается на случай древовидных молекул, что позволяет найти релаксационный спектр.

Уравнения движения для граничных звеньев дендримера (т.е. концевых – последнего поколения и примыкающих к центру – первого поколения) отличаются по форме от уравнений для всех остальных его звеньев. Если не учитывать граничные условия, описываемые уравнениями для граничных звеньев и центра, то получается лишь внутренний спектр, отвечающий движению бесконечно большого дендримера. Учет граничных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33132), фонда INTAS (гранты 99-1114, 00-712 и 00-445) и программы ESF "SUPERNET".

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

условий приводит к появлению моды, соответствующей “дыханию” дендримера или его субветви как целого; такие моды образуют внешний спектр.

Вывод о наличии двух типов спектра (внутреннего и внешнего) подтверждается результатами численного моделирования методом броуновской динамики [17].

Точное аналитическое решение системы уравнений с учетом граничных звеньев возможно только, если звенья дендримера имеют форму гантелей, т.е. сила трения действует только на концы звеньев. В этом случае средние проекции звеньев на оси координат выражаются через средние проекции сил натяжения, а система уравнений для сил натяжения имеет достаточно простой вид и может быть решена способом, аналогичным тому, который использовался в статье [1].

В настоящей работе проведено сопоставление релаксационных спектров для динамических моделей дендримера из гауссовых субцепей и из жестких элементов. Показано, что дендример из жестких звеньев имеет такой же внутренний спектр, как дендример из гауссовых субцепей с такими же функциональностью, числом поколений и коэффициентом внешнего трения узлов, в диссипативную функцию которого введено внешнее трение. Внешний спектр дендримера из жестких звеньев имеет сходную форму с внешним спектром модели из гауссовых субцепей. Зависимость максимальных времен, образующих внешний спектр, от числа поколений аналогична найденной в работе [1] для дендримера из гауссовых субцепей. В работе [10] сходная зависимость получена для дендримера из гауссовых субцепей с учетом гидродинамического взаимодействия, однако, как указано в той же работе, эта зависимость является более сильной по сравнению с наблюдаемой в ЯМР-экспериментах [2, 3]. Возможно, это связано с тем, что подвижность, проявляющаяся в ЯМР-экспериментах, определяется не только максимальными временами релаксации, но и временами из внутреннего спектра, слабо зависящими от числа поколений.

ДИССИПАТИВНАЯ ФУНКЦИЯ

В настоящей работе рассматривается динамическая модель древовидной цепи, состоящей из

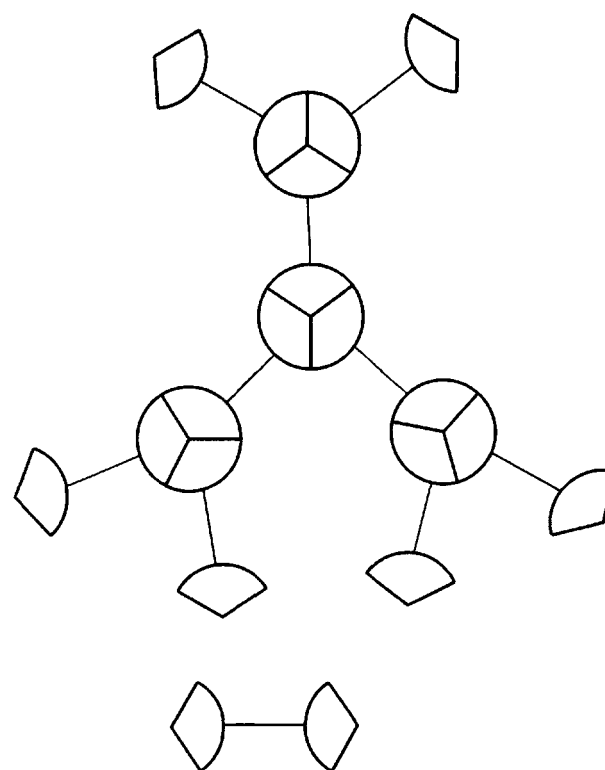


Рис. 1. Изолированное звено дендримера, содержащее по $1/F$ узла на каждом конце ($F = 3$).

свободносочлененных жестких звеньев при отсутствии внешних полей. Подвижность каждого звена характеризуется коэффициентами поступательной и вращательной диффузии D , и D_r . В случае анизотропных звеньев коэффициент поступательной диффузии предполагается усредненным по всем возможным ориентациям звена. Гидродинамическое взаимодействие между узлами не учитывается.

Диссипативная функция отдельного звена, не включенного в цепь (рис. 1), может быть представлена (следуя работе [16]) в виде

$$R_{el} = \frac{1}{4}R_1(\dot{\mathbf{r}}_1^2 + \dot{\mathbf{r}}_2^2) + \frac{1}{2}R_2(\dot{\mathbf{r}}_1 \dot{\mathbf{r}}_2), \quad (1)$$

где $\dot{\mathbf{r}}_1$, $\dot{\mathbf{r}}_2$ – координаты концов звена. Коэффициенты диссипативной функции R_1 , R_2 выражаются через D , и D_r , как будет показано ниже.

Рассматривается симметричная древовидная макромолекула, состоящая из F ветвей, исходящих из центра. Каждая ветвь состоит из n поколений, и все узлы характеризуются одинаковой функциональностью F .

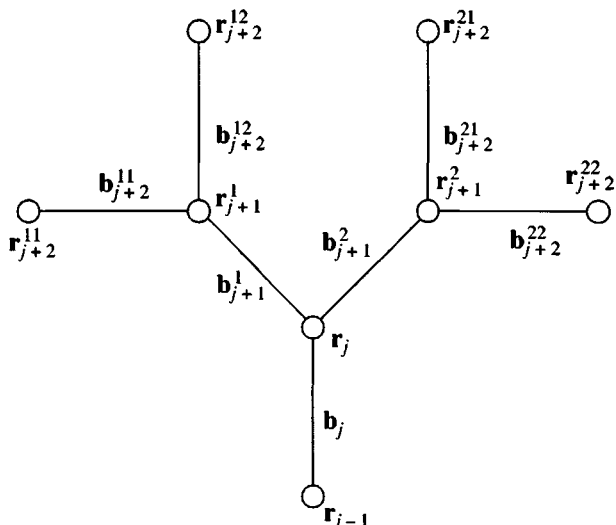


Рис. 2. Нумерация звеньев дендримера ($F = 3$).

Диссипативная функция всего дендримера, состоящего из $N = F \frac{1 - (F - 1)^{n+1}}{2 - F}$ звеньев, $R(\{r_j\})$ может быть представлена как сумма R_{el} для отдельных звеньев:

$$R = \frac{R_1}{4} \sum_{J-\text{граничные}} \dot{r}_J^2 + \frac{R_1 F}{4} \sum_{K-\text{внутренние}} \dot{r}_K^2 + \frac{R_2}{2} \sum_{J \neq 0} \dot{r}_J \dot{r}_J \quad (2)$$

Здесь $\{r_j\}$ – координаты узлов цепи, J – номер узла дендримера, он меняется в пределах от 0 (центральный узел) до N . Под узлом с номером J' подразумевается ближайший к центру дендримера сосед J -го узла. Второе слагаемое в выражении (2) содержит множитель F , поскольку в каждом внутреннем узле дендримера встречается F концов сегментов.

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Уравнения движения для системы из жестких звеньев имеют вид

$$\frac{\partial R(\{r_j\})}{\partial \dot{r}_J} + \sum_K \lambda_K \frac{\partial \Phi_K}{\partial \dot{r}_J} = F_J, \quad (3)$$

$J = 0, \dots, N; \quad K = 1, \dots, N,$

где λ_K – множители Лагранжа, определяемые из уравнений связей²

$$\Phi_J = \frac{1}{2}((r_J - r_{J'})^2 - l^2) = 0, \quad J = 1, \dots, N \quad (4)$$

(J' – ближайший к центру дендримера из соседей J -го узла, ср. с работой [16]). “Броуновская” сила F_J , действующая на J -й узел, выражается через неравновесную функцию распределения $\rho(\{r_j\}, t)$

$$F_J = -kT \frac{\partial \ln \rho}{\partial r_J} \quad (5)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, T – температура.

Уравнения движения векторов связей $b_j = (r_j - r_{j-1})$ можно получить вычитанием уравнений системы (3) для соседних узлов. При этом удобно нумеровать звенья дендримера, входящие в эти уравнения, следующим образом (рис. 2): b_j – звено j -го поколения. Поколения нумеруются индексом j , принимающим значения от 1 до n . $b_{j+1}^a = r_{j+1}^a - r_j$ – соседние с b_j звенья следующего $j + 1$ поколения. Они нумеруются индексом a , который принимает значения от 1 до $F - 1$. $b_{j+2}^{bc} = r_{j+2}^{bc} - r_{j+1}^b$ – соседние с b_{j+1}^b звенья следующего $j + 2$ поколения. Они нумеруются индексом c , который принимает значения от 1 до $F - 1$. Звено всегда нумеруется теми же индексами, что и его дальний от центра дендримера конец.

При вычитании уравнения (3) для узла r_j из того же уравнения для узла r_{j+1}^b получаем

$$\begin{aligned} & \frac{R_1 F}{2} \dot{b}_{j+1}^b + \frac{R_2}{2} \left[\dot{b}_j + \sum_c \dot{b}_{j+2}^{bc} + (F - 1) \dot{b}_{j+1}^b - \sum_a \dot{b}_{j+1}^a \right] + \\ & + \lambda_{j+1}^b b_{j+1}^b - \lambda_j b_j - \sum_c \lambda_{j+2}^{bc} b_{j+2}^{bc} + \sum_a \lambda_{j+1}^a b_{j+1}^a = \\ & = F_{j+1}^b - F_j \end{aligned} \quad (6)$$

Функциональность F входит в уравнения (6), поскольку к узлу r_{j+1}^b примыкает F звеньев, и каждое из них вносит вклад (1) в диссипативную функцию.

² Здесь и далее индексом K мы будем обозначать связь ее дальнего конца, считая от центра дендримера.

Если усреднить уравнения (6) с функцией распределения ρ , то получится следующая система уравнений для $\langle u_j \rangle = \langle x_j - x_j' \rangle$:

$$\begin{aligned} & \frac{R_1 F}{2} \langle \dot{u}_{j+1}^b \rangle + \frac{R_2}{2} \left[\langle \dot{u}_j \rangle + \sum_c \langle \dot{u}_{j+2}^{bc} \rangle + \right. \\ & \left. + (F-1) \langle \dot{u}_{j+1}^b \rangle - \sum_a \langle \dot{u}_{j+1}^a \rangle \right] + \langle s_{j+1}^b \rangle - \\ & - \langle s_j \rangle - \sum_c \langle s_{j+2}^{bc} \rangle + \sum_a \langle s_{j+1}^a \rangle = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\langle s_j \rangle = \langle \lambda_j u_j \rangle$.

Уравнение (7) кроме $\langle u_j \rangle$ содержит также переменные $\langle s_j \rangle$. Чтобы получить добавочные уравнения для $\langle s_j \rangle$, необходимо скалярно умножить (6) на \mathbf{b}_{j+1}^b и затем на u_{j+1}^b , после чего усреднить результат с функцией распределения ρ . Усреднение производится методом, физические основы которого изложены в работе [16]. Использование этого метода приводит к следующим условиям.

Поскольку звенья дендримера имеют постоянную длину, $\dot{\mathbf{b}}_j^b \mathbf{b}_j^b = \partial_i (\mathbf{b}_j^b)^2 = 0$. Данный факт учитывается во всех усредняемых выражениях.

Считая, что отсутствует преимущественная ориентация звеньев дендримера вдоль какой-либо оси, мы можем во всех усредняемых выражениях использовать приближение, согласно которому

$$u_j^b u_j^b \approx l^2/3, \quad u_j^b v_j^b \approx u_j^b w_j^b \approx v_j^b w_j^b \approx 0,$$

где u_j^b, v_j^b, w_j^b – компоненты вектора \mathbf{b}_j^b . Таким образом, получаем соотношения

$$\begin{aligned} \langle \dot{\mathbf{b}}_{j+1}^b \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle & \approx 0 \\ \langle \dot{\mathbf{b}}_j \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle & \approx \frac{l^2}{3} \langle \dot{u}_j \rangle \\ \langle \dot{\mathbf{b}}_{j+2}^{bc} \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle & \approx \frac{l^2}{3} \langle \dot{u}_{j+2}^{bc} \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \lambda_j \mathbf{b}_j \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle \approx \frac{l^2}{3} \langle s_j \rangle$$

$$\langle \lambda_{j+2}^{bc} \mathbf{b}_{j+2}^{bc} \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle \approx \frac{l^2}{3} \langle s_{j+2}^{bc} \rangle$$

$$\langle \lambda_{j+1}^b \mathbf{b}_{j+1}^b \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle \approx l^2 \langle s_{j+1}^b \rangle$$

Аналогично для соседних звеньев одного поколения в случае $a \neq b$

$$\langle \dot{\mathbf{b}}_{j+1}^a \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle \approx \frac{l^2}{3} \langle \dot{u}_{j+1}^a \rangle$$

$$\langle \lambda_{j+1}^a \mathbf{b}_{j+1}^a \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle \approx \frac{l^2}{3} \langle s_j^a \rangle$$

Для одиночного звена, не включенного в цепь, верны соотношения

$$\langle \mathbf{F}^j \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle = -2kT \langle u_{j+1}^b \rangle \quad (8)$$

$$\langle \mathbf{F}^{j+1, b} \mathbf{b}_{j+1}^b u_{j+1}^b \rangle = 2kT \langle u_{j+1}^b \rangle, \quad (9)$$

которые выполняются и для звеньев дендримера (подробнее см. работу [16]).

В результате получается следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} & \frac{R_2}{2} \left[\frac{l^2}{3} \langle \dot{u}_j \rangle + \frac{l^2}{3} \sum_c \langle \dot{u}_{j+2}^{bc} \rangle - \frac{l^2}{3} \sum_{a \neq b} \langle \dot{u}_{j+1}^a \rangle \right] + \\ & + 2l^2 \langle s_{j+1}^b \rangle - \frac{l^2}{3} \langle s_j \rangle - \frac{l^2}{3} \sum_c \langle s_{j+2}^{bc} \rangle + \\ & + \frac{l^2}{3} \sum_{a \neq b} \langle s_{j+1}^a \rangle = 4kT \langle u_{j+1}^b \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

Рассмотрим движения внутренних нецентральных звеньев дендримера, при которых звенья одного поколения движутся синфазно (внутренний спектр). При этом мы не будем приводить уравнения для граничных звеньев. Следовательно, приведенные ниже формулы справедливы для любых движений дендримера, при которых элементы каждого поколения в субветви, начинающейся с некоторого (возможно, нецентрального) узла движутся синфазно.

Для таких движений, система (7) примет форму

$$\frac{R_1 F}{2} \langle \dot{u}_{j+1} \rangle + \frac{R_2}{2} [\langle \dot{u}_j \rangle + (F-1) \langle \dot{u}_{j+2} \rangle] + F \langle s_{j+1} \rangle - \langle s_j \rangle - (F-1) \langle s_{j+2} \rangle = 0 \quad (11)$$

Уравнение (10) приведет к виду

$$\begin{aligned} \frac{R_2}{2} [\langle \dot{u}_j \rangle + (F-1) \langle \dot{u}_{j+2} \rangle - (F-2) \langle \dot{u}_{j+1} \rangle] + \\ + (F+4) \langle s_{j+1} \rangle - \langle s_j \rangle - (F-1) \langle s_{j+2} \rangle = \\ = \frac{12kT}{l^2} \langle u_{j+1} \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

Переход к новым переменным [1]

$$u_j = (F-1)^{-j/2} v_j \quad (13)$$

$$s_j = (F-1)^{-j/2} p_j \quad (14)$$

позволяет сделать уравнения движения (11), (12) симметричными относительно номера поколения:

$$\frac{R_1 F}{2} \langle \dot{v}_{j+1} \rangle + \frac{R_2 \sqrt{F-1}}{2} [\langle \dot{v}_j \rangle + \langle \dot{v}_{j+2} \rangle] + F \langle p_{j+1} \rangle - \sqrt{F-1} [\langle p_j \rangle + \langle p_{j+2} \rangle] = 0 \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{R_2}{2} [\sqrt{F-1} (\langle \dot{v}_j \rangle + \langle \dot{v}_{j+2} \rangle) - (F-2) \langle \dot{v}_{j+1} \rangle] + \\ + (F+4) \langle p_{j+1} \rangle - \sqrt{F-1} (\langle p_j \rangle + \langle p_{j+2} \rangle) = \\ = \frac{12kT}{l^2} \langle v_{j+1} \rangle \end{aligned} \quad (16)$$

Для дендримера с достаточно большим числом звеньев в силу трансляционной инвариантности систем уравнений (15), (16) решения этих систем имеют вид

$$\langle v_{j+1} \rangle = (Ax^j + Bx^{-j}) e^{-\lambda t} \quad (17)$$

$$\langle p_{j+1} \rangle = (Cx^j + Dx^{-j}) e^{-\lambda t} \quad (18)$$

Здесь $\lambda = 1/\tau$ — обратное время релаксации, а x принимает значения $e^{i\phi}$ или e^ψ , где ϕ и ψ вещественны. В первом случае основные переменные $\langle u_j \rangle$, $\langle s_j \rangle$ изменяются по времени со сдвигом фаз ϕ

между соседними звеньями разных поколений и с амплитудой, убывающей в $\sqrt{F-1}$ раз для каждого последующего поколения; такие движения мы будем называть “периодическими”. Учитывая (13), (14), можно показать, что исходные переменные u_j и s_j являются комбинацией периодических и экспоненциальных факторов. Во втором случае переменные $\langle u_j \rangle$, $\langle s_j \rangle$ изменяются по времени с одной и той же фазой во всех поколениях, но с амплитудой, меняющейся (возрастающей или убывающей) в $\sqrt{F-1} e^{\pm\psi}$ раз для каждого последующего поколения; такие движения мы будем называть (чисто) экспоненциальными. Заметим, что возможно также значение $x = -e^\psi$. Оно отвечает движению со сдвигом фаз π между соседними поколениями и изменением (возрастанием или убыванием) амплитуды в $\sqrt{F-1} e^{\pm\psi}$ раз для каждого последующего поколения.

Поскольку уравнения (15), (16) не содержат производных по времени от переменных $\langle p_j \rangle$, подставляя $\langle p_j \rangle$ из системы (15) в (16), получаем систему, содержащую только $\langle v_j \rangle$ и $\langle \dot{v}_j \rangle$. Соответственно, релаксационный спектр оказывается состоящим только из одной ветви. Подставляя решение (17) в уравнения движения (15), (16), получаем выражение для обратного времени релаксации $\lambda = 1/\tau$:

$$\begin{aligned} \lambda = \frac{24kT}{l^2} (F - \sqrt{F-1}(x + 1/x)) [F(F-2)R_2 + \\ + F(F+4)R_1 + ((6-F)R_2 - FR_1)\sqrt{F-1}(x + 1/x)]^{-1} \end{aligned} \quad (19)$$

В уравнении (19) $x + 1/x$ равно $2 \cos \phi$ для “периодических” движений и $2 \cosh \psi$ для экспоненциальных.

Выражение для времени релаксации τ имеет вид

$$\begin{aligned} \tau(x) = \frac{l^2}{24kT} (FR_1 + (F-6)R_2) + \\ + \frac{l^2 F(R_1 + R_2)}{6kT [F - \sqrt{F-1}(x + 1/x)]} \end{aligned} \quad (20)$$

В случае периодического спектра значения $x + 1/x = 2 \cos \phi$ расположены в интервале $(-2, 2)$, а τ меняется в пределах от τ_{\min} до τ_{\max} , где

$$\tau_{\min} = \frac{l^2}{24kT}(FR_1 + (F-6)R_2) + \frac{l^2 F(R_1 + R_2)}{6kT[F + 2\sqrt{F-1}]} \quad (21)$$

$$\tau_{\max} = \frac{l^2}{24kT}(FR_1 + (F-6)R_2) + \frac{l^2 F(R_1 + R_2)}{6kT[F - 2\sqrt{F-1}]} \quad (22)$$

Заметим, что при $F = 2$, т.е. для линейной цепочки, τ_{\max} обращается в бесконечность, иными словами периодический спектр не ограничен сверху.

В случае $0 > x = -e^\psi \neq -1$ (сдвиг фаз π между поколениями), очевидно, $x + 1/x = -2 \operatorname{ch} \psi < -2$, и время релаксации τ будет меньше τ_{\min} . Для экспоненциальных движений ($x = e^\psi > 0$), при $2 < x + 1/x < \frac{F}{\sqrt{F-1}}$, $\tau > \tau_{\max}$. Это самые медленные движе-

ния. При $\frac{F}{\sqrt{F-1}} < x + 1/x$ выполняется условие $\tau < \tau_{\min}$, поэтому такие движения, наряду с движениями со сдвигом фаз π , самые быстрые.

В работе [16] показано, что коэффициенты R_1, R_2 диссипативной функции для жесткого элемента, не включенного в цепь, выражаются через коэффициенты вращательной и поступательной диффузии этого элемента D_r и D_t :

$$R_1 = \frac{kT}{2} \left(\frac{1}{D_t} + \frac{4}{l^2 D_r} \right), \quad R_2 = \frac{kT}{2} \left(\frac{1}{D_t} - \frac{4}{l^2 D_r} \right) \quad (23)$$

Коэффициенты диффузии одиночного звена определяются убылью во времени средней проекции звена

$$\langle u \rangle(t) = \langle u \rangle(0) e^{-2D_r t} \quad (24)$$

и средним квадратом смещения его центра масс за единицу времени

$$\langle (\mathbf{r}_0(t) - \mathbf{r}_0(0))^2 \rangle = 6D_t t, \quad (25)$$

где $\mathbf{r}_0 = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$ – положение центра масс элемента, а $u = x_2 - x_1$ – проекция на ось x вектора, соединяющего его концы.

Подставляя значения R_1, R_2 из (23) в выражение (20), можно выразить время релаксации $\tau(x) = 1/\lambda(x)$ через характерные времена вращательной и трансляционной диффузии $\tau_r = \frac{1}{2D_r}$ и $\tau_0 = \frac{l^2}{6D_t}$:

$$\tau(x) = \tau_0 \left[\frac{1}{1 - \frac{\sqrt{F-1}}{F}(x + 1/x)} \right] + \frac{F-3}{4} \tau_0 + \tau_r, \quad (26)$$

где $x + 1/x = 2 \cos \phi$ или $\pm \operatorname{ch} \psi$ соответственно.

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ В СЛУЧАЕ ДЕНДРИМЕРА СО ЗВЕНЬЯМИ В ВИДЕ ГАНТЕЛЕЙ

Здесь и далее (до конца статьи) будем рассматривать частный случай, когда звенья дендримера имеют форму гантелей, т.е. сила трения действует только на концы звеньев. Как показано в работе [16], это отвечает значению коэффициента в диссипативной функции $R_2 = 0$. В таком случае мы можем выразить $\langle u_{j+1}^b \rangle$ из (10) через переменные $\langle s_k \rangle$ и подставить полученное выражение в (7). В результате имеем

$$\langle u_{j+1}^b \rangle = \frac{l^2}{12kT} \left[6 \langle s_{j+1}^b \rangle - \langle s_j \rangle - \sum_c \langle s_{j+2}^{bc} \rangle + \sum_{a \neq b} \langle s_{j+1}^a \rangle \right] \quad (27)$$

$$\frac{R_1 F l^2}{24kT} \left[6 \langle \dot{s}_{j+1}^b \rangle - \langle \dot{s}_j \rangle - \sum_c \langle \dot{s}_{j+2}^{bc} \rangle + \sum_{a \neq b} \langle \dot{s}_{j+1}^a \rangle \right] + 2 \langle s_{j+1}^b \rangle - \langle s_j \rangle - \sum_c \langle s_{j+2}^{bc} \rangle + \sum_{a \neq b} \langle s_{j+1}^a \rangle = 0, \quad (28)$$

если $1 < j + 1 < n$. Таким образом, для каждого неграничного звена дендримера справедливо урав-

нение (28). Как будет показано ниже, для граничных звеньев также можно выразить проекции звеньев $\langle u_{j+1}^b \rangle$ через проекции сил $\langle s_k \rangle$. Задача нахождения релаксационного спектра дендримера, следовательно, свелась к решению системы уравнений (28), а также их аналогов для граничных звеньев, в которую входят только величины $\langle s_k \rangle$.

Это система из $N - 1$ уравнений для $N - 1$ переменных $\langle s_k \rangle$. Ее решение есть линейная комбинация $N - 1$ нормальных мод, которые будут приведены ниже.

Эти нормальные моды имеют тот же вид, что и моды для дендримера из гауссовых субцепей, описанного в работе [1]. Для него в работе [1] приведено N нормальных мод, включая поступательное движение всей молекулы как целого. В настоящей работе все уравнения написаны в терминах проекций звеньев и сил реакции, поэтому движение всей молекулы как целого в указанные уравнения не входит. Ниже для каждой из остальных $N - 1$ нормальных мод для дендримера из гауссовых субцепей будет построен аналог для дендримера из жестких звеньев. Таким образом, будут найдены все нормальные моды для дендримера из жестких звеньев.

Как будет показано ниже, все движения дендримера из жестких звеньев, как и в случае дендримера из гауссовых субцепей [1], можно разбить на три группы. Первая группа ($m = 0$) включает движения, при которых узлы одного поколения во всех ветвях двигаются синфазно. При этом центральный узел (центр симметрии сетки) также совершает поступательное движение. При движениях из второй группы все 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 (см. работу [1]).

НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ С ПОДВИЖНЫМ ЦЕНТРОМ

Из выражения (3) можно вывести уравнения движения для звеньев первого поколения, аналогичные уравнениям для внутренних звеньев (27), (28), в случае, когда движение центрального узла является свободным. Они имеют вид

$$\langle u_1^a \rangle = \frac{l^2}{12kT} \left[6\langle s_1^a \rangle - \sum_c \langle s_2^{ac} \rangle + \sum_{b \neq a} \langle s_1^b \rangle \right] \quad (29)$$

$$\begin{aligned} & \frac{R_1 F l^2}{24kT} \left[6\langle \dot{s}_1^a \rangle - \sum_c \langle \dot{s}_2^{ac} \rangle + \sum_{b \neq a} \langle \dot{s}_1^b \rangle \right] + \\ & + 2\langle s_1^a \rangle - \sum_c \langle s_2^{ac} \rangle + \sum_{b \neq a} \langle s_1^b \rangle = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

Для свободных концов дендримера уравнения, аналогичные (28), будут такими:

$$\begin{aligned} \langle u_n^a \rangle &= \frac{l^2}{6(F+1)kT} \times \\ & \times \left[3(F+1)\langle s_n^a \rangle - \langle s_{n-1} \rangle + \sum_{c \neq a} \langle s_n^c \rangle \right] \\ & \frac{R_1 F l^2}{12(F+1)kT} \left[3\langle \dot{s}_n^a \rangle - \langle \dot{s}_{n-1} \rangle + \sum_{c \neq a} \langle \dot{s}_n^c \rangle \right] + \\ & + (F+1)\langle s_n^a \rangle - \langle s_{n-1} \rangle + \sum_{c \neq a} \langle s_n^c \rangle = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

В данном разделе работы мы рассматриваем нормальные моды, при которых все звенья одного поколения движутся синфазно (т.е. первую группу мод). Учитывая это, можно перейти в уравнениях (30), (31) к переменным $\langle p_j \rangle$ (14). Преобразованные уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} & \frac{F R_1 l^2}{24kT} [(F+5)\langle \dot{p}_1 \rangle - \sqrt{F-1}\langle \dot{p}_2 \rangle] + \\ & + (F+1)\langle p_1 \rangle - \sqrt{F-1}\langle p_2 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (32)$$

для звеньев первого поколения и

$$\begin{aligned} & \frac{R_1 F l^2}{12(F+1)kT} [(4F+1)\langle \dot{p}_n \rangle - \sqrt{F-1}\langle \dot{p}_{n-1} \rangle] + \\ & + (2F-1)\langle p_n \rangle - \sqrt{F-1}\langle p_{n-1} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (33)$$

для звеньев последнего.

Нормальные моды представляются в форме (18). Из синфазности движения звеньев одного поколения следует, что справедлива формула (19) для обратного времени релаксации λ . Поскольку для дендримера со звеньями в виде гантелей $R_2 = 0$, формулы (19), (20) упрощаются:

$$\lambda(x) = \frac{24kT}{FR_1l^2} \frac{F - \sqrt{F-1}(x + 1/x)}{F + 4 - \sqrt{F-1}(x + 1/x)} \quad (34)$$

$$\tau(x) = \frac{FR_1l^2}{6kT} \frac{1}{F - \sqrt{F-1}(x + 1/x)} + \frac{FR_1l^2}{24kT} \quad (35)$$

Для больших времен, когда $x + 1/x \approx \frac{F}{\sqrt{F-1}}$,

первое слагаемое в (35) доминирует. При других значениях x оба слагаемых примерно одного порядка.

Подставляя $\langle p_j \rangle$ из (18) в систему уравнений (32) и (33) и учитывая (34), приходим к следующему уравнению для параметра x в случае ветви, прикрепленной к поверхности, которое справедливо как для затухающих периодических, так и для экспоненциально затухающих мод:

$$\begin{aligned} & [(2F^3 - 9F^2 + 4F + 3)x^4 + (-2F^3 - 6F)\sqrt{F-1}x^3 + \\ & + (F^3 - 9F^2 + 6F + 2)x^2 + (2F^2 - 2F)\sqrt{F-1}x - \\ & - F^2 + 2F - 1]x^{2n-2} + (F^2 - 2F + 1)x^4 + \quad (36) \\ & + (-2F^2 + 2F)\sqrt{F-1}x^3 + (-F^3 + 9F^2 - 6F - 2)x^2 + \\ & + (2F^3 + 6F)\sqrt{F-1}x - 2F^3 + 9F^2 - 4F - 3 = 0 \end{aligned}$$

Левая часть уравнения (36) есть полином степени $2n + 2$. У него $2n + 2$ корней: по два на каждую из n нормальных мод, а также два нефизических, $x = \pm 1$. Нефизические корни соответствуют решению $A = -B$; $p_j = 0, j = 1, \dots, n$.

Численный расчет показывает, что для значений F от 2 до 6 и n от 3 до 10 два из физических корней уравнения (36) являются вещественными. При этом их произведение равно единице, что естественно³. Положение этих корней практически не зависит от числа поколений, но существенно зависит от функциональности. Значение меньшего корня возрастает с увеличением функциональности. Для $F = 2, 3$ эти корни отрицательны, а для

³ Если в уравнении (18) поменять местами C и D и заменить x на $1/x$, то значения $\langle p_j \rangle$ не изменятся.

$F > 3$ положительны. Оба они соответствуют одной экспоненциальной моде с “быстрым” време-

нем релаксации $\tau_f \approx \frac{R_1l^2}{6kT}$ для любой функциональности дендримера и числа его поколений. Отметим, что $\tau_f < \tau_{\min}$, так как экспоненциальные времена всегда расположены за пределами “периодического” спектра (см. рассуждения после формулы (22)). Для этой моды численный расчет показывает, что при значении функциональности F от 3 до 6 параметр x оценивается как

$$x \approx 0.57 - 0.97(F - 1)^{-1/2} \quad (37)$$

и не зависит от числа поколений (мы выбираем $x < 1$, так как для него соотношение (37) имеет более простой вид). Кроме того, для этой моды параметры в уравнении (18) таковы, что $C \ll D$, поэтому

$$\begin{aligned} \langle p_{j+1} \rangle & \approx Dx^{-j} e^{-\lambda t} = \\ & = D(0.57 - 0.97(F - 1)^{-1/2})^{-j} e^{-t/\tau_f} \end{aligned} \quad (38)$$

Подставляя это выражение в (16) и (14), получаем

$$\langle u_j \rangle \approx \tilde{D}(0.57\sqrt{F-1} - 0.97)^{-j} e^{-t/\tau_f}, \quad (39)$$

где \tilde{D} – несущественная константа. С ростом номера поколения j значение $\langle u_j \rangle$ в (39) увеличивается; следовательно, данная мода отвечает быстрому движению концевых звеньев дендримера.

Остальные $n - 2$ корня – комплексные с модулем, равным единице (периодические моды с затуханием). При этом значения величины $x + 1/x = 2 \cos(\phi)$ более или менее равномерно распределены на отрезке от -2 до 2 . Времена для “периодических” мод соответственно распределены между границами “периодического” спектра τ_{\min} и τ_{\max} . Все значения λ вещественны и различны для разных мод.

Заметим, что для дендримера из гауссовых субцепей [1], в отличие от случая жестких звеньев, рассмотренного выше, все моды с подвижным центром являются периодическими (с затуханием), а экспоненциальных мод в этой группе нет.

НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ С НЕПОДВИЖНЫМ ЦЕНТРОМ

Как будет показано ниже, для дендримера функциональности F существует F нормальных мод, характеризующих движения ветвей как целого относительно центра (ср. работы [18], [1]):

$$u_j^{lm} = A \cos(2\pi lm/(F+1))u_j, \quad (40)$$

где $l = (0, \dots, F)$ – номер ветви, $m = (1, \dots, F-1)$ – номер нормальной моды, A – нормировочная константа, J – номер звена в ветви, u_j – проекция на ось x звена J , u_j^{lm} – проекция звена J в ветви l для моды m . При всех таких нормальных модах симметрия движения такова, что центральный узел остается неподвижным.

Из (40) следует, что

$$\sum_b \langle s_1^b \rangle = \sum_b \langle \dot{s}_1^b \rangle = 0 \quad (41)$$

Подставляя (41) в уравнения движения звеньев первого поколения (29), (30), получим следующие уравнения:

$$\langle u_1^a \rangle = \frac{l^2}{12kT} \left[5 \langle s_1^a \rangle - \sum_c \langle s_2^{ac} \rangle \right] \quad (42)$$

$$\frac{R_1 F l^2}{24kT} \left[5 \langle \dot{s}_1^a \rangle - \sum_c \langle \dot{s}_2^{ac} \rangle \right] + \langle s_1^a \rangle - \sum_c \langle s_2^{ac} \rangle = 0$$

Поскольку здесь рассматривается вторая группа мод, для которой все элементы одного поколения (в одной ветви) движутся синфазно, переход к переменным p_j (14) приводит уравнение (42) к виду

$$\frac{R_1 F l^2}{24kT} [5 \langle \dot{p}_1 \rangle - \sqrt{F-1} \langle \dot{p}_2 \rangle] + \langle p_1 \rangle - \sqrt{F-1} \langle p_2 \rangle = 0 \quad (43)$$

Динамика концевых звеньев по-прежнему описывается уравнением (33).

Будем искать нормальные моды в виде (18). Из синфазности движения звеньев одного поколения (в одной ветви) следует, так же, как в предыдущем разделе настоящей работы, что справедлива

формула (34) для обратного времени релаксации λ .

Подставляя $\langle p_j \rangle$ из (18) в систему (33), (43), учитывая (34) и исключая C и D , приходим к уравнению для x

$$\begin{aligned} & [(2F^2 - 7F - 3)x^4 + (-4F^2 + 3F)\sqrt{F-1}x^3 + \\ & + (2F^3 + 5F^2 - 5F - 2)x^2 + (-3F^2 + 3F)\sqrt{F-1}x + \\ & + F^2 - 2F + 1]x^{2n-2} + (-F^2 + 2F - 1)x^4 + \\ & + (3F^2 - 3F)\sqrt{F-1}x^3 + (-2F^3 - 5F^2 + 5F + 2)x^2 + \\ & + (4F^2 - 3F)\sqrt{F-1}x - 2F^2 + 7F + 3 = 0 \end{aligned} \quad (44)$$

Обратное время релаксации λ для этих мод как функция x по-прежнему имеет вид (34), (35). Левая часть уравнения (36) есть полином степени $2n+2$. У него $2n+2$ корней: по два на каждую из n нормальных мод, а также два нефизических, $x = \pm 1$. Нефизические корни соответствуют решению $A = -B$; $p_j = 0, j = 1, \dots, n$.

Численный расчет показывает, что для значений F от 2 до 6 и n от 3 до 10 четыре из физических корней уравнения (36) являются вещественными. Они соответствуют двум экспоненциальным модам, одна из которых (“быстрая”) имеет примерно такие же значения x (см. выражение (37)) и τ (см. (47)), как и экспоненциальная мода из первой группы. Для нее также $C \ll D$ в (18), если выбрать $x < 1$, так что справедлива и формула (39). Отметим, что эта мода все же отличается от своего аналога из первой группы, поскольку для мод второй группы, которые мы сейчас рассматриваем, субветви, исходящие из центра, движутся со сдвигом фаз относительно друг друга, а в случае первой группы они двигаются синфазно.

Вторая экспоненциальная мода отвечает значению $x > 0$; ее время релаксации $\tau_s > \tau_{\max}$, т.е. это медленная мода. Она соответствует пульсации дендримера как целого, как в гауссовой модели [1]. Для данной моды первое слагаемое в (35) доминирует, поскольку $x \approx \sqrt{F-1}$ и $x + 1/x \approx F/\sqrt{F-1}$. Можно положить

$$x = \sqrt{F-1} + \Delta x, \quad (45)$$

где $\Delta x \ll 1$. Численный расчет показывает, что это справедливо для достаточно больших n . Если подставить выражение (45) в уравнение (44) и со-

хранить только слагаемые, линейные по Δx , то (для достаточно большого числа поколений n) можно показать, что

$$\Delta x \approx -\sqrt{F-1} \frac{F(F-2)}{2(F-1)^{n+1}} \quad (46)$$

Если подставить значение x из выражений (45), (46) в соотношение (35), то оно приведет к виду

$$\tau_s \approx \frac{R_1 l^2 (F-1)^{n+1}}{3kT (F-2)^2} \quad (47)$$

Сходная формула была получена в работе [1] для дендримера из гауссовых субцепей с такой же функциональностью, числом поколений и коэффициентом трения (внутренних) узлов.

Графики τ для этой моды в зависимости от числа поколений n для $F=3, 4$ приведены на рис. 3. Видно, что при росте n поведение τ все более точно описывается асимптотической формулой (47). Общее число подвижных узлов в ветви дендримера равно

$$M' = \frac{(F-1)^n - 1}{F-2} \approx \frac{(F-1)^n}{F-2} \quad (48)$$

Коэффициент трения каждого из неграничных узлов равен $\zeta = FR_1/2$. Однако в отличие от работы [1] коэффициент трения граничного узла (т.е. узла последнего поколения) в настоящей работе принимается равным ζ/F , а не ζ . Поэтому суммарный коэффициент трения узлов в ветви дендримера равен

$$\begin{aligned} \zeta'_{tot} &= (M' - (F-1)^{n-1})\zeta + (F-1)^{n-1}\zeta/F = \\ &= \frac{2(F-1)^{n-1}}{F(F-2)}\zeta \end{aligned} \quad (49)$$

С другой стороны, жесткому звену дендримера можно формально приписать "жесткость" $K = 3kT/l^2$ (ср. с разделом "Сравнение релаксационных спектров дендримера из жестких звеньев и дендримера из гауссовых субцепей" настоящей работы). Поскольку при рассматриваемой моде узлы одного поколения движутся как единое целое, "жесткость" дендримера при растяжении

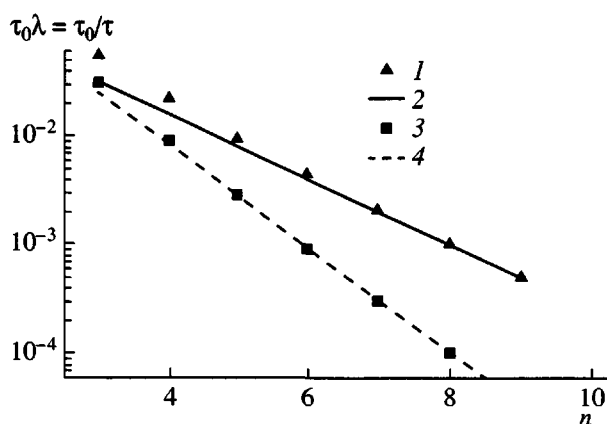


Рис. 3. Времена релаксации медленной экспоненциальной моды с неподвижным центром в зависимости от числа поколений n ; $\tau_0 = R_1 l^2 / 6kT$. Точки – результаты численного решения уравнений (35), (44), линии – значения, полученные по асимптотической формуле (47). $F = 3$ (1, 2) и 4 (3, 4).

за концы (при фиксированном центре) равна

$$K_{tot} = \left(\sum_{j=0}^n \frac{1}{K(F-1)^j} \right)^{-1} \approx K \frac{F-2}{F-1} \quad (50)$$

Учитывая это, время релаксации (47) можно привести к виду

$$\tau_s = \zeta'_{tot} / K_{tot}$$

что соответствует движению узла с внешним трением, равным ζ'_{tot} прикрепленного к одной пружинке с "жесткостью" K_{tot} . Фактически вся ветвь дендримера движется как целое под воздействием ближайших к центру "пружинок", так как "жесткость" поколения, пропорциональная числу элементов в нем, возрастает экспоненциально с номером поколения.

Значения C и D в (18) оказываются такими, что для любого $j < n$ выполняется условие $Cx^j \ll \ll Dx^j$; поэтому

$$\langle p_{j+1} \rangle \approx Dx^{-j} e^{-t/\tau_s} = D(F-1)^{-j/2} e^{-t/\tau_s} \quad (51)$$

Подставляя выражение (51) в (14) и (16), получаем

$$\langle u_j \rangle \approx \frac{Dl^2}{3kT} (F-1)^{1/2-j} e^{-t/\tau_s} \quad (52)$$

Таким образом, отклонения узлов дендримера от положения равновесия для данной моды будут иметь вид

$$X_k = \sum_{j=1}^k \langle u_j \rangle \approx C(1 - (F - 1)^{-k}) e^{-t/\tau_c} \quad (53)$$

Отсюда следует, что X_k слабо возрастает с номером поколения k в отличие от движений, соответствующих внутреннему спектру. Такое движение отвечает симметричной пульсации дендримера относительно неподвижного центра (ср. с работой [1]).

Формулы (46), (47) выполняются более точно с увеличением функциональности F и числа поколений n .

Остальные $n - 4$ корня – комплексные с модулем, равным единице (“периодические” моды). При этом значения величины $x + 1/x = 2\cos(\phi)$ более или менее равномерно распределены на отрезке от -2 до 2 . Времена для “периодических” мод распределены между границами “периодического” спектра τ_{\min} и τ_{\max} . Все значения λ вещественны и различны для разных мод.

Для дендримера из гауссовых субцепей [1] в отличие от случая жестких звеньев, изложенного выше, есть только одна медленная экспоненциальная мода.

Если с самого начала считать, что рассматривается дендример с центральным узлом, прикрепленным к некоторой поверхности (т.е. фактически изолированная ветвь), то уравнения движения звеньев первого поколения будут отличаться от соотношений (41), (42):

$$\langle u_1^a \rangle = \frac{l^2}{6kT} \left[3\langle s_1^a \rangle - \sum_c \langle s_2^{ac} \rangle \right] \quad (54)$$

$$\frac{R_1 F l^2}{12kT} \left[3\langle \dot{s}_1^a \rangle - \sum_c \langle \dot{s}_2^{ac} \rangle \right] + \langle s_1^a \rangle - \sum_c \langle s_2^{ac} \rangle = 0$$

Это связано с тем, что в данном случае величину $\langle F_0 b_1^a u_1^a \rangle$ мы считаем равной не $-2kT\langle u_1^a \rangle$, что следовало бы из соотношения (8), а нулю.

В данном случае первая группа мод, очевидно, будет вообще отсутствовать. Однако мы по-

прежнему можем рассматривать моды, в которых все звенья в одном поколении движутся синфазно (вторая и третья группы). Третья группа мод для ветви, прикрепленной к поверхности, будет такой же, как для свободного дендримера. Единственное различие заключается в том, что у них будет разная кратность вырождения.

Переходя в (54) к переменным (14), получаем

$$\frac{R_1 F l^2}{12kT} [3\langle \dot{p}_1 \rangle - \sqrt{F-1}\langle \dot{p}_2 \rangle] + \langle p_j \rangle - \sqrt{F-1}\langle p_2 \rangle = 0 \quad (55)$$

Движение концевых звеньев по-прежнему описывается уравнением (33).

Будем искать нормальные моды в виде (18). Из синфазности движения звеньев одного поколения (в одной ветви) следует, что справедлива формула (34) для обратного времени релаксации λ .

Подставляя $\langle p_j \rangle$ из уравнения (18) в систему (33), (55), учитывая (4) и исключая A и B , приходим к следующему уравнению для параметра x :

$$\begin{aligned} & \sqrt{F-1}(-F^2 + 2F - 1)x^6 + (4F^3 - 8F^2 + 4F)x^5 + \\ & + \sqrt{F-1}(-5F^3 - 7F^2 + 15F - 3)x^4 + \\ & + (2F^4 + 24F^3 - 42F^2 + 16F)x^3 + \\ & + \sqrt{F-1}(-14F^3 - 24F^2 + 32F + 13)x^2 + \\ & + (22F^3 - 42F^2 + 12F)x - \\ & - \sqrt{F-1}(10F^2 + 35F + 15) + \\ & + [\sqrt{F-1}(10F^2 - 35F - 15)x^6 + \\ & + (-22F^3 + 42F^2 - 12F)x^5 + \\ & + \sqrt{F-1}(14F^3 + 24F^2 - 32F - 13)x^4 + \\ & + (-2F^4 - 24F^3 + 42F^2 - 16F)x^3 + \\ & + \sqrt{F-1}(5F^3 + 7F^2 - 15F + 3)x^2 + \\ & + (-4F^3 + 8F^2 - 4F)x + \\ & + \sqrt{F-1}(F^2 - 2F + 1)]x^{2n-4} = 0 \end{aligned} \quad (56)$$

Левая часть уравнения (56) есть полином степени $2n + 2$. У него $2n + 2$ корней: по два на каждую из

n нормальных мод, а также два нефизических, $x = \pm 1$. Нефизические корни не соответствуют никаким модам.

Структура нормальных мод и времен релаксации в данном случае примерно такая же, как и для второй группы мод свободного дендримера, что естественно: для гауссова дендримера эти случаи были бы неотличимы. Кроме того, остаются справедливыми соотношения (45)–(47), а также (53), описывающие асимптотику экспоненциальной моды и ее времени релаксации для большого числа поколений n . Более того, численные значения времени релаксации медленной экспоненциальной моды практически такие же, как и для свободного дендримера, поэтому на рис. 3 им соответствует тот же график.

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.

Этого можно добиться, например, выбором мод, аналогичных модам первой группы:

$$u_j^{lm} = A \cos(2\pi lm/F) u_j, \quad (57)$$

где $l = (0, \dots, F - 1)$ – номер субветви, $m = (1, \dots, F - 2)$ – номер нормальной моды, A – нормировочная константа, J – номер звена в субветви.

u_j – проекция на ось x звена J , u_j^{lm} – проекция звена J в субветви l для моды m .

Можно также рассматривать [1, 18] моды, в которых две субветви, прикрепленные к неподвижному узлу, движутся в противофазе. При этом, разумеется, достаточно рассматривать $F - 2$ такие пары. Недостатком такого выбора нормальных мод является то, что они не ортогональны друг другу.

Обратимся к случаю, когда неподвижным является некоторый узел в k -м поколении ($k < n - 1$).

Любой описанный выше выбор мод сводится к тому, что в уравнении (28) (при $j = k$) надо учесть соотношение

$$\sum_b \langle s_{k+1}^b \rangle = \sum_b \langle \dot{s}_{k+1}^b \rangle = 0 \quad (58)$$

Тогда уравнения (27), (28) примут вид

$$\langle u_{k+1}^b \rangle = \frac{l^2}{12kT} \left[5 \langle s_{k+1}^b \rangle - \sum_c \langle s_{k+2}^{bc} \rangle \right] \quad (59)$$

$$\begin{aligned} & \frac{R_1 F l^2}{24kT} \left[5 \langle \dot{s}_{k+1}^b \rangle - \sum_c \langle \dot{s}_{k+2}^{bc} \rangle \right] + \\ & + \langle s_{k+1}^b \rangle - \sum_c \langle s_{k+2}^{bc} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (60)$$

Учитывая, что здесь рассматривается третья группа мод, для которой все элементы одного поколения (в одной ветви) движутся синфазно, и переходя к переменным (14), мы представляем уравнение (42) в виде

$$\begin{aligned} & \frac{R_1 F l^2}{24kT} [5 \langle \dot{p}_{k+1} \rangle - \sqrt{F-1} \langle \dot{p}_{k+2} \rangle] + \\ & + \langle p_k \rangle - \sqrt{F-1} \langle p_{k+2} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (61)$$

Для конечных звеньев по-прежнему выполняется соотношение (33).

Уравнение (61) имеет такой же вид, как и (43), с точностью до нумерации. Поэтому удобно перейти к новой [1] нумерации поколений $p'_j = p_{j-k}$, где $j = 1, \dots, n'$; $n' = n - k$. В новых обозначениях уравнения (61), (33) запишутся как

$$\begin{aligned} & \frac{R_1 F l^2}{24kT} [5 \langle \dot{p}'_1 \rangle - \sqrt{F-1} \langle \dot{p}'_2 \rangle] + \langle p'_1 \rangle - \\ & - \sqrt{F-1} \langle p'_2 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (62)$$

$$\begin{aligned} & \frac{R_1 F l^2}{12(F+1)kT} [(4F+1) \langle \dot{p}'_n \rangle - \sqrt{F-1} \langle \dot{p}'_{n-1} \rangle] + \\ & + (2F-1) \langle p'_n \rangle - \sqrt{F-1} \langle p'_{n-1} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (63)$$

Эта система имеет тот же вид, что и (43), (33), с той лишь разницей, что вместо n стоит n' . Поскольку начиная с $n = k + 1$ звенья одного поколения в субветви движутся синфазно, по-прежнему можно искать решение в виде (18) и пользоваться формулой (34). Решение такой системы приведено в предыдущем разделе.

Остается еще мода, при которой неподвижным является один из узлов ($n - 1$ -го поколения). Этот вариант описывается уравнением (31), в котором следует положить $\sum_c \langle s_n^c \rangle = 0$:

$$\frac{R_1 F l^2}{6(F+1)kT} \langle \dot{s}_n^a \rangle + F \langle s_n^a \rangle = 0 \quad (64)$$

Обратное время релаксации, таким образом, будет в данном случае равно $1/\tau = \lambda = (F+1) \frac{6kT}{R_1 l^2}$.

СРАВНЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ДЕНДРИМЕРА ИЗ ЖЕСТКИХ ЗВЕНЬЕВ И ДЕНДРИМЕРА ИЗ ГАУССОВЫХ СУБЦЕПЕЙ

Представляется естественным сравнить рассмотренную выше динамику дендримера из жестких звеньев с динамикой аналогичного ему дендримера из гауссовых субцепей (ГСЦ), т.е. дендримера с такой же функциональностью и числом поколений, но с внутренним трением. Предположим также, что среднеквадратичная длина звена гауссова дендримера равна (фиксированной) длине звена дендримера из жестких звеньев, т.е. в обозначениях [1] $\frac{3kT}{K} = \langle l_{gauss}^2 \rangle = l_{rigid}^2$ (K – эффективная силовая константа гауссова звена). В таком случае время релаксации для дендримера из гауссовых субцепей (для периодических мод) представляется в форме [1]

$$\tau^r(\phi) = \frac{l^2}{3kT} \frac{\zeta}{F - 2\sqrt{F-1} \cos \phi} + \frac{l^2}{3kT} \zeta_{in}, \quad (65)$$

где ζ – коэффициент трения узла дендримера, ζ_{in} – коэффициент внутреннего трения концов сегмента, ϕ – сдвиг фаз между соседними поколениями. Формулу (65) можно написать для всех групп мод.

Мы по-прежнему считаем, что для дендримера из жестких звеньев $R_2 = 0$, т.е. звенья имеют форму гантелей. Поэтому диссипативная функция его звена (1) имеет вид

$$R_{el} = \frac{1}{4} R_1 (\dot{\mathbf{r}}_1^2 + \dot{\mathbf{r}}_2^2). \quad (66)$$

Здесь $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ – координаты концов звена.

Предположим сначала, что сегмент дендримера из ГСЦ, соединяющий два соседних узла, при наличии внутреннего трения соседних узлов имеет такую же диссипативную функцию (66), как и звено дендримера из жестких звеньев. Диссипативная функция изолированного гауссового сегмента с взаимным трением имеет вид

$$R_{el}^r = \frac{\zeta}{2F} (\dot{\mathbf{r}}_1^2 + \dot{\mathbf{r}}_2^2) + \frac{\zeta_{in}}{2} (\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_2)^2, \quad (67)$$

где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ – координаты концов сегмента. Здесь по-прежнему ζ – коэффициент трения узла дендримера, ζ_{in} – коэффициент внутреннего трения концов сегмента. В узле дендримера функциональности F встречается F концов сегментов, поэтому коэффициент трения конца изолированного сегмента естественно считать равным ζ/F .

При предполагаемом совпадении диссипативных функций для жесткого и гауссова сегментов (66) и (67) получаем

$$\zeta = \frac{FR_1}{2} \quad (68)$$

$$\zeta_{in} = 0 \quad (69)$$

Соответственно рассмотрим вначале дендример из ГСЦ без внутреннего трения.

Заметим, что диссипативная функция дендримера из ГСЦ как целого будет все же несколько отлична от (2), поскольку коэффициент трения узлов последнего поколения в дендримере из жестких звеньев равен ζ/F , а в дендримере из ГСЦ полагается равным ζ у всех узлов [1]. Это не повлияет на внутренний спектр, так как он не зависит от движения граничных звеньев, но скажется на определении значения χ в соотношении (18) или его аналоге для дендримера из ГСЦ. В данном разделе работы мы ограничимся рассмотрением только периодических мод, для которых времена

релаксации более или менее равномерно заполняют интервал (τ_{\min} , τ_{\max}); для этих мод знание точного значения x не так важно.

Учитывая соотношения (68), (69), время релаксации (35) для дендримера из жестких звеньев (для периодических мод) можно выразить как

$$\begin{aligned} \tau(\phi) &= \frac{FR_1 l^2}{6kT} \frac{1}{F - 2\sqrt{F-1} \cos \phi} + \frac{FR_1 l^2}{24kT} = \\ &= \frac{l^2}{3kT} \frac{\zeta}{F - 2\sqrt{F-1} \cos \phi} + \frac{l^2 \zeta}{3kT4} \end{aligned} \quad (70)$$

Для дендримера из ГСЦ, учитывая соотношения (68), (69), мы можем переписать формулу (65) в виде

$$\begin{aligned} \tau^\Gamma(\phi) &= \frac{l^2}{3kT} \frac{\zeta}{F - 2\sqrt{F-1} \cos \phi} = \\ &= \frac{FR_1 l^2}{6kT} \frac{1}{F - 2\sqrt{F-1} \cos \phi} \end{aligned} \quad (71)$$

Видно, что время (70) отличается от времени (71) при одном и том же значении ϕ на величину $\frac{l^2 \zeta}{3kT4} = \frac{FR_1 l^2}{24kT} = \frac{l^2}{3kT}$.

Итак, (внутренний) спектр для дендримера из ГСЦ без внутреннего трения будет сдвинут в сторону меньших времен.

Если мы рассмотрим дендример из ГСЦ, в котором по-прежнему $\zeta = \frac{FR_1}{2}$, но коэффициент внутреннего трения выбран согласно соотношению

$$\zeta_{in} = \frac{\zeta}{4} = \frac{FR_1}{8}, \quad (72)$$

то для него время релаксации периодических мод (65) будет равно времени релаксации (70) дендримера из жестких звеньев при том же значении ϕ . Естественно, в этом случае диссипативные функции для жесткого и гауссова сегментов (66) и (67) не будут совпадать.

В дальнейшем мы будем считать, что трение в сегментах дендримера из ГСЦ определяется именно соотношением (72).

Представляется интересным теперь сравнить коэффициенты вращательной и поступательной диффузии жесткого и гауссова изолированных сегментов, когда диссипативные функции сегментов определяются формулами (66), (67), а коэффициенты в этих функциях удовлетворяют соотношениям (68), (72).

Для гауссова сегмента коэффициент поступательной диффузии равен

$$D_t^\Gamma = \frac{FKl^2}{6\zeta} = \frac{kT}{R_1} \quad (73)$$

Коэффициент вращательной диффузии для жесткого звена, согласно работе [16], оказывается равным половине обратного времени релаксации проекции длины звена, не включенного в цепь. Если и для гауссова звена также определить $D_r \equiv (2\tau_r)^{-1}$, то получим

$$D_r^\Gamma = \frac{KF}{\zeta + 2F\zeta_{in}} = \frac{12kT}{(F+2)l^2 R_1} \quad (74)$$

С другой стороны, из формул (23) следует, что для жесткого сегмента

$$D_t = \frac{kT}{R_1} = D_t^\Gamma, \quad (75)$$

но

$$D_r = \frac{4kT}{l^2 R_1} \neq D_r^\Gamma \quad (76)$$

Таким образом, при выборе коэффициента внутреннего трения в дендримере из ГСЦ, согласно соотношению (72), такой дендример будет отличаться от дендримера из жестких звеньев не только в отношении диссипативной функции, но и по коэффициенту вращательной диффузии сегмента, не включенного в цепь.

Однако свойства изолированного сегмента можно определить и другим способом, а именно, полагая его диссипативную функцию равной

$$\tilde{R}_{el} = \frac{FR_1}{4} (\dot{\mathbf{r}}_1^2 + \dot{\mathbf{r}}_2^2) \quad (77)$$

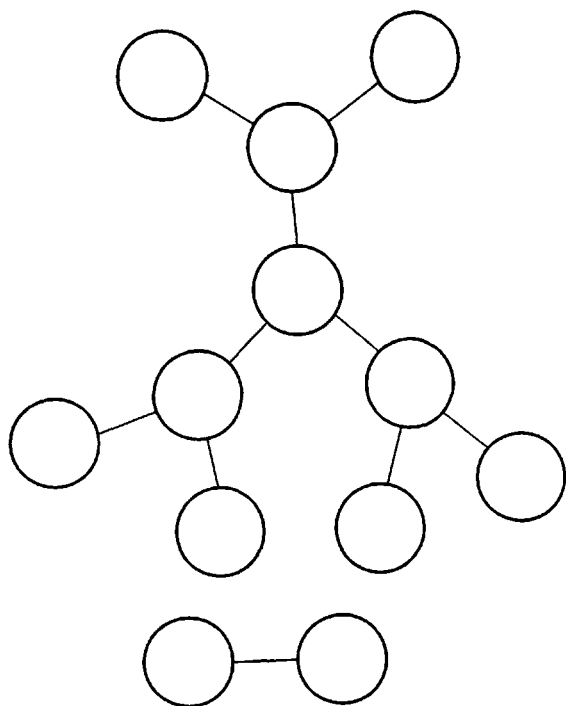


Рис. 4. Изолированное звено дендримера, содержащее два узла целиком ($F = 3$).

для жесткого сегмента и

$$\bar{R}_{el}^{\Gamma} = \frac{\zeta}{2}(\dot{\mathbf{r}}_1^2 + \dot{\mathbf{r}}_2^2) + \frac{\zeta_{in}}{2}(\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}})^2 \quad (78)$$

для гауссова, а не задаваемой формулами (66) и (67), как ранее. Это означает, что коэффициент трения конца изолированного сегмента равен теперь $\zeta = FR_1/2$, т.е. коэффициенту трения узла дендримера, а не $\zeta/F = R_1/2$, как ранее (ср. рис. 1 и 4). При этом коэффициент внутреннего трения концов сегмента остается равным $\zeta_{in} = \zeta/4 = FR_1/8$. Соответственно в формулы (66), (67) и левые части формул (73), (74) следует теперь подставлять $F\zeta$ вместо ζ и FR_1 вместо R_1 . Тогда коэффициенты поступательной и вращательной диффузии для гауссова сегмента оказываются равными соответствующим коэффициентам для жесткого. Выражения для них имеют вид

$$\bar{D}_t = \frac{Kl^2}{6\zeta} = \frac{kT}{FR_1} \quad (79)$$

$$\bar{D}_r = \frac{2K}{3\zeta} = \frac{4kT}{Fl^2R_1} \quad (80)$$

Итак, именно выбор коэффициентов трения в виде (72) в дендримере из ГСЦ оптимален как с точки зрения совпадения его периодического спектра с периодическим спектром дендримера из жестких звеньев, так и с позиций совпадения коэффициентов вращательной и поступательной диффузии жесткого и гауссова изолированного сегмента (когда коэффициент трения каждого из концов сегмента такой же, как у узла дендримера).

Это дает возможность в ряде задач использовать выводы, полученные для более простой модели дендримера из ГСЦ.

Следует отметить, что метод, развиваемый в данной работе, может быть также применен при анализе релаксационных свойств древовидных участков сложных полимерных сеток, включающих жесткие стержневидные участки, при наличии не слишком длинных, но достаточно гибких гауссовых цепей, соединяющих жесткие стержни⁴.

Если гибкие участки сравнительно коротки, их собственный вклад в динамику будет мал по сравнению с вкладом палочек и сведется к свободному сочленению жестких стержней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2205.
2. Meltzer A.D., Tirrell D.A., Jones A.A., Inglefield P.T., Hedstrand D.M., Tomalia D.A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 18. P. 4541.
3. Meltzer A.D., Tirrell D.A., Jones A.A., Inglefield P.T. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 18. P. 4549.
4. Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. № 7. P. 1665.
5. Jahromi S., Palmén J.H.M., Steeman P.A.M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 2. P. 577.
6. Jahromi S., Litvinov V., Coussens B. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 4. P. 1013.
7. Mansfield M.L., Klushin L.I. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 16. P. 4262.

⁴ Подобные системы (стержни в полимерных гелях) недавно рассматривались в работе [19], теоретические аспекты динамики последовательно соединенных стержней и гибких элементов цепей для линейных полимеров – в работе [20].

8. Murat M., Grest G.S. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 4. 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. № 16. P. 5423.
11. Freire J.J. // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V. 143. P. 35.
12. Grest G.S., Fetters L.J., Huang J.S., Richter D. // *Adv. Chem. Phys.* 1996. V. 94. P. 67.
13. Harris R.A., Hearst J.E. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 44. № 7. P. 2695.
14. Ануфриева Е.В., Готлиб Ю.А., Торчинский И.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1975. Т. 17. № 5. С. 1169.
15. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. *Физическая кинетика макромолекул*. Л.: Химия, 1986.
16. Gotlib Yu.Ya., Darinski A.A., Klushin L.I., Neelov I.M. // *Acta Polymerica*. 1984. V. 35. № 25. P. 124.
17. Lyulin S.V., Lyulin A.V., Darinski A.A. // *Abstr. 4 Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems"*. St. Petersburg, 2002. P. 242.
18. Cai C., Chen Z.Y. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 17. P. 5104.
19. Philippova O.E., Rulkens R., Kovtunenkov B.I., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Wegner G. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 4. P. 1168.
20. Готлиб Ю.Я., Клашин Л.И. // *Высокомолек. соед. А*. 1985. Т. 27. № 11. С. 2340.

Dynamic-Model Relaxation Spectrum of a Dendrimer Macromolecule Composed of Freely Jointed Rigid Elements

Yu. Ya. Gotlib and A. I. Neelov

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

Abstract—The coarse-grained dynamic model of a treelike network composed of freely jointed chains was used to theoretically study the dynamic properties of a dendrimer macromolecule. A relaxation spectrum was obtained for the model of the dendrimer with arbitrary functionality of junctions and an arbitrary number of generations; the spectrum characterizes both motions inside an extended network and pulsation of the dendrimer as a whole. It was shown that the relaxation-time distribution in the internal and external spectra is similar to that for a dendrimer composed of Gaussian subchains with the same functionality, number of generations, and the constant of external friction between network junctions, provided that the internal-friction term is introduced into its dissipation function.