

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДЕНДРИМЕРА, СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛЯРНЫЕ ГРУППЫ¹

© 2004 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 19.08.2003 г.
Принята в печать 25.03.2004 г.

Предложена теория диэлектрических свойств дендримерных макромолекул, содержащих полярные группы. Использована динамическая модель конечной древовидной сетки, состоящей из гауссовых субцепей. Рассмотрены два существующих типа макромолекул с дипольными группами: дендримеры, состоящие из элементов с дипольными группами, и дендримеры, содержащие дипольные группы только в последнем поколении. Получена временная зависимость дипольного момента после выключения поля и частотная зависимость диэлектрической проницаемости дендримерных систем при различных значениях числа поколений и функциональности. Установлена связь между релаксационным спектром и измеряемыми на практике временными зависимостями дипольного момента и частотными зависимостями диэлектрической проницаемости для дендримерных систем. Рассмотрены различия диэлектрических свойств дендримера и отдельной дендримерной ветви с неподвижным начальным узлом ветвления.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени широко развиты теоретические исследования, посвященные динамическим свойствам дендримерных систем [1–9] и представляющие интерес в связи с их физическими свойствами и практическим применением.

Проанализирован релаксационный спектр дендримерных систем различных типов [1–7]. В работах [1–4] рассматривалась бесконечная древовидная сетка с произвольной функциональностью узла. Релаксационный спектр конечной древовидной сетки (дендримера) с трифункциональными узлами был получен в работе Cai и Chen [5]. В работах [6, 7] исследован релаксационный спектр конечной дендримерной макромолекулы с произвольной функциональностью узлов как для дендримера, состоящего из гауссовых субцепей [6], так и для дендримера, состоящего из жестких стержнеобразных элементов [7].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33132), Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект Б0027), фонда INTAS (грант 00-712) и ESF-program SUPERNET.

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

Были изучены временные и частотные зависимости динамического модуля и характеристической вязкости для дендримерных систем [8, 9]. В работе Blumen и др. [8] рассматривалось смещение выделенного узла под действием внешней силы для дендримера с трифункциональными узлами. В работе [9] определены динамический модуль и статическая вязкость регулярной ячеистой сетки с включенными дендримерными блоками.

В настоящее время осуществлен синтез широкого класса макромолекул дендримеров, имеющих большую область применения. В частности, синтезированы регулярные дендримерные системы, обладающие дипольным моментом [10–24]. Дипольный момент таких систем зависит от структуры и симметрии сегментов сетки.

Были получены дендримеры, в которых внутренние сегменты состоят из симметричных групп и не обладают дипольным моментом, а краевые сегменты асимметричны и имеют дипольный момент (рис. 1а). Такие дендримеры были синтезированы и изучены в большом количестве работ [10–15].

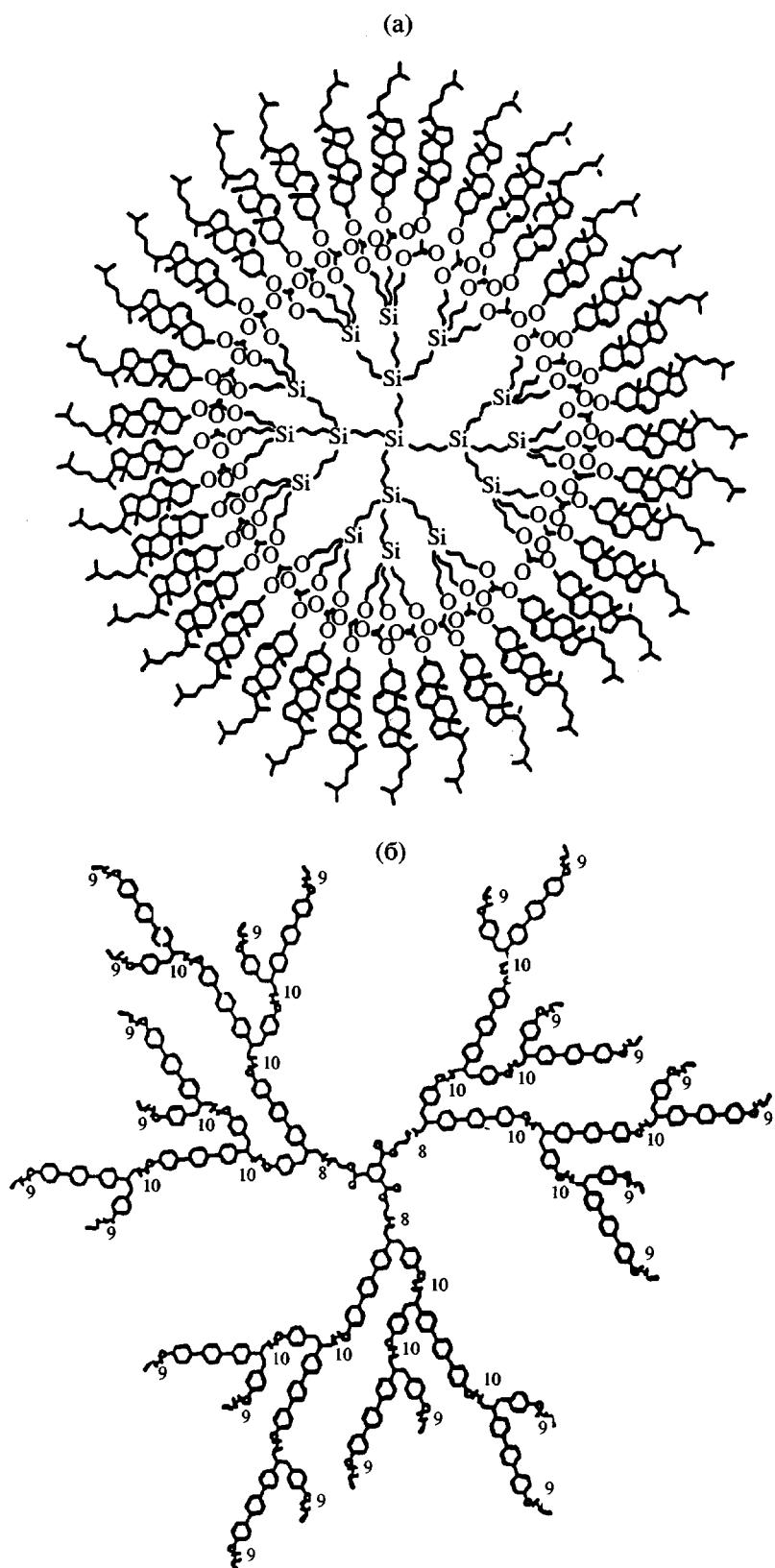


Рис. 1. Дендримеры, содержащие дипольные группы: а – дендример, содержащий дипольные группы только в последнем поколении (получен в работе [13]); б – дендример, состоящий из элементов с дипольными группами (получен в работе [26]).

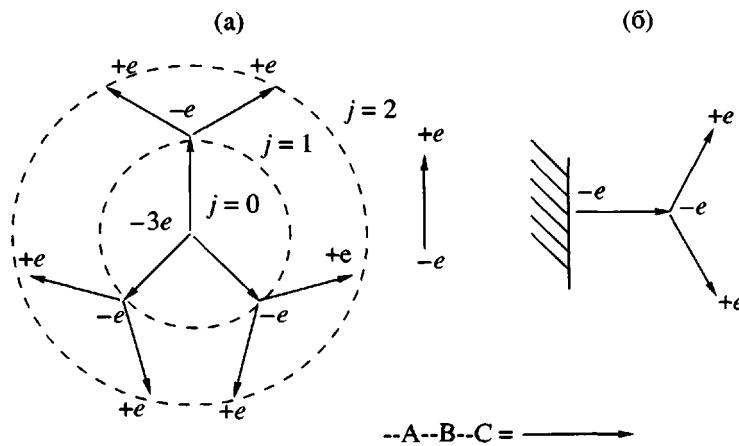


Рис. 2. Динамическая модель дендримера (а) и дендримерного блока (б), состоящих из элементов с дипольными группами, при $n = 2$ и $F = 3$.

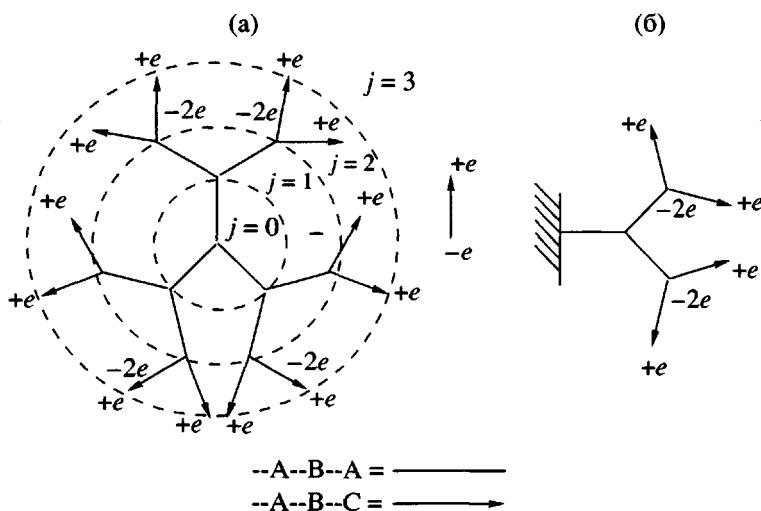


Рис. 3. Динамическая модель дендримера (а) и дендримерного блока (б), содержащих дипольные группы только в последнем поколении, при $n = 3$ и $F = 3$.

Также проводились исследования дендримеров, состоящих из асимметричных групп (рис. 1б). В подобных макромолекулах каждый сегмент, соединяющий узлы ветвления, имеет продольную составляющую дипольного момента. Дендримеры с такой структурой синтезированы в работах [16–24].

Дендримеры обоих типов использовались как матрицы (ядра) для присоединения ЖК-групп к узлам последнего поколения [25–27].

Однако отсутствует теория динамических свойств дендримерных систем, проявляющихся в ориентационных характеристиках, таких как ди-

электрические свойства, поляризованная люминесценция, ЯМР, двулучепреломление и т.д.

В настоящей работе изучаются диэлектрические свойства дендримерных систем обоих типов (рис. 2, 3). Для каждого типа дендримерных систем исследуются диэлектрические свойства дендримера, состоящего как из нескольких ветвей, так и одной ветви при неподвижном начальном узле ветвления. Ветвь с фиксированным начальным узлом отвечает дендримерным системам, в которых центр ветвления дендримера имеет большой коэффициент трения об окружающую среду по отношению к остальным узлам. Это соответствует случаям, когда центральным узлом может являться массивная макромолекула (на-

пример, фуллерен [28]), либо дендримерные блоки присоединены к длинной полимерной цепи [29–33] или включены в сетчатую структуру [34].

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕНДРИМЕРА С ПОЛЯРНЫМИ ГРУППАМИ

Ниже будут рассматриваться два типа динамических моделей дендримерных систем: симметричная конечная древовидная сетка (дендример), состоящая из F ветвей, исходящих из центра; одна ветвь с фиксированным начальным узлом ветвления (дендримерный блок). Дендример и дендримерный блок состоят из n поколений, и все узлы характеризуются одинаковой функциональностью F .

Для узлов дендримера используется нумерация, которую применяли в работах [1, 5]. Центральный узел является нулевым узлом. Узлы первого поколения дендримера имеют номера с 1 по F . Узлы второго поколения имеют номера с $(F+1)$ по F^2 , причем узлы, соединенные с первым узлом, имеют наименьшие из этих номеров от $(F+1)$ до $(F+(F-1))$; узлы с номерами с $F+(F-1)+1$ по $(F+(F-1)^2)$ соединены со вторым узлом и т.д. Узлы j -го поколения имеют номера с $(1+F((F-1)^j-1)/(F-2))$ по $F((F-1)^{j+1}-1)/(F-2)$ и нумеруются в таком же порядке, как и узлы второго поколения. Для дендримерных блоков применяется аналогичная нумерация.

В настоящей работе исследуются дендримерные системы состоящие из групп, обладающих дипольным моментом (рис. 2), либо содержащие дипольную группу в последнем поколении (рис. 3). Предполагается, что диполь в каждом полярном элементе ориентирован вдоль цепи и направлен от узла с меньшим номером поколения к узлу следующего поколения. Дипольный момент полярной цепочки, соединяющей узлы ветвления, может быть представлен как система двух зарядов на концах цепи $\pm e$, т.е. можно рассматривать не систему диполей μ , а систему зарядов $\pm e$.

Таким образом, в дендримерных системах, в которых все сегменты содержат дипольные группы (рис. 2), внутренние узлы имеют одинаковый заряд, равный $(F-2)(-e)$, а краевые узлы обладают зарядом $(+e)$. Центральный узел дендримера имеет заряд $F(-e)$, а начало ветвления дендримерного блока содержит заряд $(-e)$.

В дендримерах и дендримерных блоках с дипольными группами только в последнем поколении, узлы предпоследнего поколения обладают зарядом $(F-1)(-e)$, а узлы последнего поколения – $(+e)$. Остальные узлы заряда не имеют.

Отметим, что все исследуемые дендримерные системы содержат только дипольные группы.

В настоящей работе рассматривается релаксация дипольного момента дендримерных систем после выключения возбуждающего внешнего электрического поля. К моменту времени $t = 0$ в дендримерной макромолекуле под воздействием внешнего электрического поля, действующего от $t = -\infty$ до $t = 0$, установилось равновесие, причем в макромолекуле возникает средний равновесный дипольный момент, пропорциональный числу сегментов, имеющих дипольный момент. Отметим, что равновесный дипольный момент дендримера в F раз больше равновесного дипольного момента аналогичного дендримерного блока. После выключения электрического поля в момент времени $t = 0$ происходит релаксация дипольного момента, и дендримерная система приходит к новому положению равновесия, при котором средний равновесный дипольный момент равен нулю. Далее, применяя теорию линейного отклика [35], из временной зависимости дипольного момента получаем частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости дендримерной системы.

В работе используется динамическая модель дендримера, состоящего из гауссовых субцепей [1], в которой узлы ветвления связаны гауссовыми субцепями, характеризующимися эффективной силовой константой K . Трение об окружающую среду пропорционально скорости узла дендримера и задается коэффициентом трения ζ .

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ, ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

В момент времени $t = 0$, т.е. в момент выключения электрического поля E_0 , дендримерная система находилась в равновесии, и центр масс системы был неподвижен, так как сумма сил, действующая на систему, равна нулю. Начало координат для дендримера помещается в центр масс системы, а для дендримерного блока соответствует координате фиксированного начального узла ветв-

ления. Предполагаем, что ось x направляется вдоль напряженности электрического поля (т.е. $E_0 = (E_0, 0, 0)$). Поскольку для дендримерной системы, содержащей дипольные группы, используется модель гауссовых субцепей, при таком выборе системы координат под действием внешнего электрического поля изменяется только x -компонента вектора положения узлов. Поэтому далее будут рассматриваться только проекции векторов положения узлов на ось x .

Общий вид уравнений движения имеет вид

$$\frac{dU_i}{dx_i} + \frac{dR_i}{d\dot{x}_i} = 0, \quad (1)$$

где U_i – потенциальная энергия i -го узла, которая для дендримерной системы, содержащей дипольные группы, во внешнем электрическом поле представляется следующим образом:

$$\begin{aligned} U_i &= \left[\frac{K}{2} \sum_k (x_i - x_k)^2 \right] - E_0 \sum_k \mu_{ik} = \\ &= \left[K \left(\sum_k U_{ik} x_i x_k + U_{ii} x_i^2 \right) \right] - E_0 \sum_{ki} \mu_{ik}, \end{aligned} \quad (2)$$

индекс k обозначает номера узлов соединенных с i -м узлом; U_{ik} и U_{ii} – элементы матрицы коэффициентов упругой потенциальной энергии; μ_{ik} – дипольный момент элемента, находящегося между узлами с номерами k и i , равного $(e(x_i - x_k))$, если элемент имеет дипольную группу, и равного 0, если элемент дипольного момента не содержит; x_i и x_k – координаты i -го и k -го узла соответственно; диссипативная функция i -го узла

$$R_i = \frac{\zeta}{2} \dot{x}_i, \quad (3)$$

которая при $t = 0$ равна нулю, так как к этому моменту в системе установилось равновесие.

Используя выражения (2), (3), уравнение равновесия системы (1) для i -го узла при $t = 0$ можно записать так:

$$KA_{ii}x_l(0) = E_0 e_i \quad (4)$$

Здесь e_i – заряд i -го узла; A_{il} – элемент матрицы связности A [8], где $A_{il} = U_{il}$, если $i \neq l$ и $A_{ii} = 2U_{ii}$. Таким образом, диагональные элементы A_{ii} рав-

ны числу цепей, исходящих из i -го узла; недиагональные элементы A_{il} равны (-1) , если i -й и l -й узлы соединены, остальные равны нулю.

Решая систему уравнений (4), находим положение узлов в начальный момент времени $x_i(0)$.

После выключения электрического поля (предполагается, что собственное диполь-дипольное взаимодействие между гауссовыми субцепями дендримерной системы мало) уравнение движения для i -го узла записывается так:

$$\zeta \ddot{x}_i(t) + Ka_{ii}x_i(t) = 0 \quad (5)$$

Из выражения (5) находим нормальные моды v_{il} (i – номер узла дендримерной системы, l – номер нормальной моды), которые имеют вид [6]

$$v_{il}(t) = v_{il}(0) \exp(-t/\tau_l) \quad (6)$$

Нормальные моды обладают свойством ортогональности:

$$\sum_i v_{il} v_{ik} = \delta_{lk}, \quad (7)$$

где $\delta_{lk} = 0$ при $k \neq l$ и $\delta_{lk} = 1$ при $k = l$.

Через нормальные моды выражается координата i -го узла дендримера [5]

$$x_i(t) = \sum_l c_l v_{il}(t) = \sum_l c_l v_{il}(0) \exp(-t/\tau_l) \quad (8)$$

Здесь c_l – вклад в движение дендримерной системы l -й моды, зависящий от положения узлов дендримерной системы в начальный момент времени.

Используя значение $x_i(0)$, найденное из выражения (5), свойство ортогональности нормальных мод (7) и уравнение (8), вычисляем c_l :

$$c_l = \sum_i v_{il}(0) x_i(0) \quad (9)$$

(i – номер узла, l – номер нормальной моды). Тем самым однозначно определяются координаты узлов дендримерной системы после выключения электрического поля (8).

Дипольный момент в момент времени t имеет вид

$$M(t) = \sum_i e_i x_i(t), \quad (10)$$

где e_i – заряд i -го элемента, $x_i(t)$ – координата i -го элемента. Используя (8), дипольный момент дендримерной системы (10) представляем следующим образом:

$$M(t) = \sum_i e_i \sum_l c_l v_{il}(0) \exp(-t/\tau_l) \quad (11)$$

В случае линейных релаксационных процессов комплексную диэлектрическую проницаемость конденсированных систем $\hat{\epsilon}(\omega)$ как функцию частоты ω для полярных макромолекул в неполярной окружающей среде при отсутствии диполь-дипольного взаимодействия между элементами можно представить так (например, см. работу [35]):

$$\hat{\epsilon}(\omega) - \hat{\epsilon}(\infty) = \frac{4\pi}{E_0} \sum_l \frac{m_l(0)}{1 + i\omega\tau_l} \quad (12)$$

Здесь $m_l(0)$ – вклад в дипольный момент (7) l -й моды при $t = 0$.

Далее из (12) находим значение $\Delta\hat{\epsilon}(\omega)$.

$$\Delta\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}(0) - \hat{\epsilon}(\infty) = 4\pi M(0)/E_0 \quad (13)$$

Из (12) и (13) получаем нормированные значения вещественной $\epsilon'(\omega)$ и мнимой частей $\epsilon''(\omega)$ диэлектрической проницаемости

$$\epsilon'(\omega) = \frac{\text{Re } \hat{\epsilon}(\omega)}{\Delta\hat{\epsilon}(\omega)} = \frac{1}{M(0)} \sum_l \frac{m_l(0)}{(\omega\tau_l)^2 + 1} \quad (14)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\text{Im } \hat{\epsilon}(\omega)}{\Delta\hat{\epsilon}(\omega)} = \frac{1}{M(0)} \sum_l \frac{m_l(0)(\omega\tau_l)}{(\omega\tau_l)^2 + 1} \quad (15)$$

Частотная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости характеризуется точками перегиба; частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (фактор диэлектрических потерь) определяется временами релаксации системы.

В работе исследуется влияние числа поколений и функциональности узла на частотные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости (14) и фактора диэлектрических потерь (15) как для дендримера, так и для дендримерного блока (т.е. одной ветви с фиксированным начальным узлом).

ДЕНДРИМЕР И ДЕНДРИМЕРНЫЙ БЛОК, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ, ПРИ $n = 2$ И $F = 3$

В начале рассмотрим дендример и дендримерный блок, состоящие из двух поколений (рис. 2). Для этой простой системы удобно более подробно показать основные этапы расчета и обсудить физический смысл различия частотных и временных характеристик дендримера и дендримерного блока. Чтобы упростить описание дендримерных систем при $n = 2$ и $F = 3$, будут использоваться позиционные векторы, которые включают совокупность значений какой-либо величины для всех узлов в дендримерной системе [5, 8]. Например, позиционный вектор положения узлов дендримера $\mathbf{X}(t)$ при $n = 2$ и $F = 3$ выглядит так:

$$\mathbf{X}(t) = (x_0(t); x_1(t), x_2(t), x_3(t); x_4(t), x_5(t), x_6(t), x_7(t), x_8(t), x_9(t))$$

Здесь $x_i(t)$ – положение i -го узла в момент времени t , точкой с запятой разделяются узлы разных поколений (для примера см. работу [5]).

Положение узлов в начальный момент времени

Для дендримера с $n = 2$ и $F = 3$ узлы имеют заряды

$$e_0 = -3e; \quad e_{1, 2, 3} = -e; \quad e_{4, 5, 6, 7, 8, 9} = e, \quad (16)$$

где e_i – заряд i -го узла, e – характерный (минимальный) заряд, определяемый из дипольного момента элемента.

Матрица связности A , получаемая из выражения для потенциальной энергии, при $n = 2$ и $F = 3$ имеет вид

$$A = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 3 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

При рассмотрении дендримера начало координат, как уже отмечалось, помещается в центр масс x_c :

$$x_c = \sum_i x_i = 0, \quad (18)$$

который неподвижен после выключения электрического поля.

Из выражений (4), (16)–(18) получаем смещение узлов дендримера в начальный момент времени $X(0)$ при $n = 2$ и $F = 3$:

$$X(0) = \frac{eE_0}{K} \frac{1}{2} (-3; -1, -1, -1; 1, 1, 1, 1, 1, 1) \quad (19)$$

Узлы дендримерного блока имеют следующие заряды:

$$e_{0,1}^b = -e; \quad e_{2,3}^b = e \quad (20)$$

Здесь и далее индекс “ b ” соответствует дендримерному блоку, т.е. ветви дендримера с фиксированным начальным узлом, а величины без индекса относятся к целому дендримеру.

При рассмотрении дендримерного блока (рис. 3) начальный узел ветвления является неподвижным и не увеличивает число степеней свободы системы. Поэтому в позиционных векторах $X^b(t)$, $V_l^b(t)$ и в матрице связности A^b нумерация начинается с первого номера, и нумеруются только подвижные элементы.

Матрица связности для дендримерного блока A^b при $n = 2$ и $F = 3$ представляется в виде

$$A^b = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (21)$$

Начало координат помещаем в фиксированный начальный узел дендримерного блока

$$x_0^b = 0 \quad (22)$$

Используя (4), (20)–(22) находим положение узлов дендримерного блока при $t = 0$

$$X_0^b = \frac{eE_0}{K} (1; 2, 2) \quad (23)$$

Вследствие того, что узлы одного поколения имеют одинаковый заряд (16), (20), смещение узлов одного поколения в начальный момент времени (19), (23) одинаково как для дендримера, так и для дендримерного блока.

Нормальные моды дендримерной системы

Нормальные моды движения узлов для дендримера при $n = 2$ и $F = 3$ находятся из уравнений (5), (17). Как было показано в работе [6], все движения дендримера делятся на три группы. Первая группа включает нормальные моды V_l (l – номер нормальной моды), в которых узлы одного поколения во всех ветвях движутся синфазно:

$$V_1(t) = \frac{1}{3\sqrt{2}} (3; 1, 1, 1; -1, -1, -1, -1, -1) \times \exp(-2t/\tau_0) \quad (24)$$

$$V_2(t) = \frac{1}{3\sqrt{10}} (6; -4, -4, -4; 1, 1, 1, 1, 1) \times \exp(-5t/\tau_0) \quad (25)$$

Вторая группа содержит нормальные моды, в которых центральный узел неподвижен вследствие определенного сдвига фаз движения, прикрепленных к нему ветвей:

$$V_3(t) = \frac{1}{\sqrt{12 + 4\sqrt{3}}} (0; -1 - \sqrt{3}, 0, 1 + \sqrt{3}; 1, 1, 0, 0, -1, -1) \exp(-(2 - \sqrt{3})t/\tau_0) \quad (26)$$

$$\mathbf{V}_4(t) = \frac{1}{\sqrt{12+4\sqrt{3}}}(0; 0, -1-\sqrt{3}, 1+\sqrt{3}; 0, 0, 1, 1, -1, -1) \exp(-(2-\sqrt{3})t/\tau_0) \quad (27)$$

$$\mathbf{V}_5(t) = \frac{1}{\sqrt{12-4\sqrt{3}}}(0; \sqrt{3}-1, 0, 1-\sqrt{3}; 1, 1, 0, 0, -1, -1) \exp(-(2+\sqrt{3})t/\tau_0) \quad (28)$$

$$\mathbf{V}_6(t) = \frac{1}{\sqrt{12-4\sqrt{3}}}(0; 0, \sqrt{3}-1, 1-\sqrt{3}; 0, 0, 1, 1, -1, -1) \exp(-(2+\sqrt{3})t/\tau_0) \quad (29)$$

Третья группа содержит нормальные моды, в которых неподвижным является не центральный, а произвольный узел (при $n = 2$ – это узлы только первого поколения) при определенной разности фаз движения субветвей, примыкающих к неподвижному узлу:

$$\mathbf{V}_7(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(0; 0, 0, 0; 1, -1, 0, 0, 0, 0) \times \exp(-t/\tau_0) \quad (30)$$

$$\mathbf{V}_8(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(0; 0, 0, 0; 0, 0, 1, -1, 0, 0) \times \exp(-t/\tau_0) \quad (31)$$

$$\mathbf{V}_9(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(0; 0, 0, 0; 0, 0, 0, 0, 1, -1) \times \exp(-t/\tau_0), \quad (32)$$

где характерное время релаксации сегмента $\tau_0 = \zeta/K$. Также существует нормальная мода

$$\mathbf{V}_0 = \frac{1}{\sqrt{10}}(1; 1, 1, 1; 1, 1, 1, 1, 1, 1), \quad (33)$$

отвечающая движению дендримера как целого.

Из (9), (19), (24)–(33) получаем вклады нормальных мод в смещение узлов дендримера после выключения электрического поля C_l

$$C_1 = -\frac{eE_0}{K}3/\sqrt{2}; \quad C_{0,2-9} = 0 \quad (34)$$

Использование уравнений (8), (24)–(34) позволяет найти смещение узлов дендримера в момент времени t

$$\mathbf{X}(t) = \frac{eE_0}{2K}(-3; -1, -1, -1; 1, 1, 1, 1, 1, 1) \times \exp(-2t/\tau_0) \quad (35)$$

Для дендримерного блока при $n = 2$ и $F = 3$ нормальные моды находятся из (5), (21) и имеют аналогичный вид

$$\mathbf{V}_1^b(t) = (6+2\sqrt{3})^{-1/2}(\sqrt{3}+1; -1, -1) \times \exp(-(2+\sqrt{3})t/\tau_0) \quad (36)$$

$$\mathbf{V}_2^b(t) = (6-2\sqrt{3})^{-1/2}(\sqrt{3}-1; 1, 1) \times \exp(-(2-\sqrt{3})t/\tau_0) \quad (37)$$

$$\mathbf{V}_3^b(t) = (2)^{-1/2}(0; -1, 1) \exp(-t/\tau_0) \quad (38)$$

Из (9), (23), (36)–(38) находим вклады нормальных мод в смещение узлов дендримерного блока после выключения электрического поля

$$C_1^b = -\frac{eE_0}{K} \frac{3-\sqrt{3}}{(6+2\sqrt{3})^{1/2}} \quad (39)$$

$$C_2^b = \frac{eE_0}{K} \frac{3+\sqrt{3}}{(6-2\sqrt{3})^{1/2}}; \quad C_3^b = 0$$

Используя (8), (36)–(39), находим смещение узлов дендримерного блока в момент времени t :

$$\begin{aligned} & \mathbf{X}^b(t) = \\ & = \frac{eE_0}{K} \left(\frac{3-\sqrt{3}}{6+2\sqrt{3}} \right) (-1-\sqrt{3}; 1, 1) \exp(-(2+\sqrt{3})t/\tau_0) + \\ & + \frac{eE_0}{K} \left(\frac{3+\sqrt{3}}{6-2\sqrt{3}} \right) (\sqrt{3}-1; 1, 1) \exp(-(2-\sqrt{3})t/\tau_0) \end{aligned} \quad (40)$$

Ненулевым оказывается лишь вклад нормальных мод, которые отвечают синфазному движению узлов одного поколения (24), (36), (37). Вклад нормальной моды (33), соответствующий движению дендримера как целого C_0 , равен нулю, поскольку такое движение не меняет величины дипольного момента дендримера. Вклад остальных нормальных мод, в которых существует разность фаз движения узлов одного поколения, в диполь-

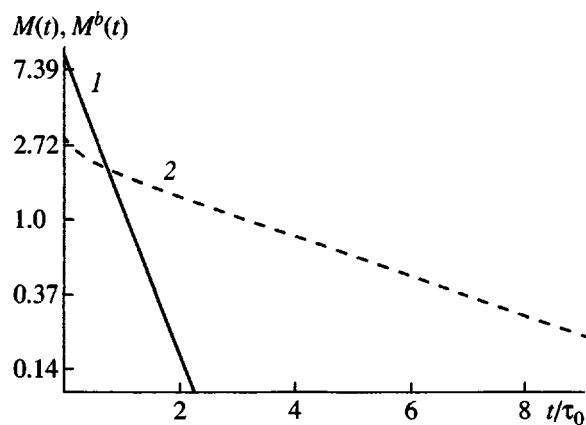


Рис. 4. Релаксация дипольного момента дендримера $M(t)$ (1) и дендримерного блока $M^b(t)$ (2), состоящих из элементов с дипольными группами, при $n = 2$ и $F = 3$.

ный момент нулевой, что является следствием одинакового начального смещения узлов дендримера и дендримерного блока, т.е. следствием симметрии системы. Данное свойство сохраняется для любого числа поколений и для любой функциональности узла, поэтому в общем случае будут рассматриваться только те нормальные моды, в которых узлы одного поколения движутся синфазно.

Заметим, что смещение узлов нормальной моды (37) увеличивается с номером поколения в отличие от смещения узлов мод (24), (36), а время релаксации моды (37) в несколько раз больше, чем время релаксации у мод.

Нормальные моды (24), (36), (37), которые дают ненулевой вклад в движения дендримера или дендримерного блока, можно получить из общих формул (для произвольных F и n), найденных в работе [6]. Эти формулы используются ниже в разделе “Дендример и дендримерный блок для произвольного числа поколений”, где получение явных аналитических выражений для нормальных мод затруднено.

Дипольный момент и диэлектрическая проницаемость

Выражение для дипольного момента дендримера при $F = 3$ и $n = 2$ в момент времени t (рис. 4) получаем из (11), (35):

$$M(t) = \frac{e^2 E_0}{K} 9 \exp(-2t/\tau_0), \quad (41)$$

а для дендримерного блока с $F = 3$ и $n = 2$ находим из (11), (40):

$$\begin{aligned} M^b(t) = & \frac{e^2 E_0}{K} \left(\frac{3}{3 + \sqrt{3}} \right) \exp(-(2 + \sqrt{3})t/\tau_0) + \\ & + \frac{e^2 E_0}{K} \left(\frac{3}{3 - \sqrt{3}} \right) \exp(-(2 - \sqrt{3})t/\tau_0) \end{aligned} \quad (42)$$

Дипольный момент дендримера $M(t)$ (41) определяется только одной нормальной модой (24), так что величина $\ln(M(t)) \sim (-t/\tau)$, где $\tau = (1/2)\tau_0$ – время релаксации нормальной моды (24).

Для дендримерного блока вклад в дипольный момент дают две нормальные моды (36), (37). При $t > \tau_0$ наклон $\ln(M^b(t))$ определяется нормальной модой (37) с наибольшим временем релаксации при $n = 2$, поэтому дипольный момент дендримерного блока убывает медленнее, чем дипольный момент дендримера (рис. 4). Отметим, что время релаксации моды (37) в $(2 + \sqrt{3})^2$ раз больше времени релаксации другой нормальной моды (36) дендримерного блока и в $2/(2 - \sqrt{3})$ раз больше времени релаксации нормальной моды дендримера (24). Начальный спад дипольного момента дендримерного блока определяется вкладом обоих мод (36), (37).

Используя (14), (41), (42), получаем частотные зависимости вещественной части нормированной диэлектрической проницаемости дендримерных систем при $F = 3$ и $n = 2$:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\omega\tau_0\right)^2 + 1} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \epsilon'^b(\omega) = & \\ & = \left[\frac{(3 + \sqrt{3})^{-1}}{\left((2 - \sqrt{3})\omega\tau_0\right)^2 + 1} + \frac{(3 - \sqrt{3})^{-1}}{\left((2 + \sqrt{3})\omega\tau_0\right)^2 + 1} \right] \end{aligned} \quad (44)$$

Как для дендримера, так и дендримерного блока вещественная часть диэлектрической проницаемости спадает в интервале $0.1 < \omega\tau_0 < 10$, но $\epsilon'^b(\omega)$

имеет в этом интервале перегиб (рис. 5), что также связано с вкладом моды (37).

Из выражений (15), (41), (42), находим частотные зависимости фактора диэлектрических потерь дендримерных систем при $F = 3$ и $n = 2$:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(1/2)\omega\tau_0}{\left[\left(\frac{1}{2}\omega\tau_0\right)^2 + 1\right]} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \epsilon''^b(\omega) = & \left[\frac{(3+\sqrt{3})^{-1}((2-\sqrt{3})\omega\tau_0)}{((2-\sqrt{3})\omega\tau_0)^2 + 1} + \right. \\ & \left. + \frac{(3-\sqrt{3})^{-1}((2+\sqrt{3})\omega\tau_0)}{((2+\sqrt{3})\omega\tau_0)^2 + 1} \right] \end{aligned} \quad (46)$$

Фактор диэлектрических потерь дендримера $\epsilon''(\omega)$ (40) при $F = 3$ и $n = 2$ (рис. 5) характеризуется максимумом при $\omega\tau_0 = 2$. Частота, которая отвечает максимуму $\epsilon''(\omega)$, соответствует обратному времени релаксации $\tau_1 = (\tau_0/2)$ моды (24). Для дендримерного блока фактор диэлектрических потерь имеет максимум при $\omega\tau_0 \approx 0.27$, что отвечает вкладу моды (37) с наибольшим временем релаксации, равному $3.73\tau_0$. Однако фактор диэлектрических потерь дендримерного блока $\epsilon''^b(\omega)$ содержит два максимума, но вследствие малого вклада моды (36) и наложения областей максимумов, отвечающих разным временам релаксации, в промежутке $2 < \omega\tau_0 < 5$ возникает перегиб.

ДЕНДРИМЕР И ДЕНДРИМЕРНЫЙ БЛОК ДЛЯ ПРОИЗВОЛЬНОГО ЧИСЛА ПОКОЛЕНИЙ

В данном разделе рассматриваются дендримерные системы при различных значениях n и F . Как было отмечено выше, узлы одного поколения смещаются и движутся во времени одинаково, поэтому далее будет использоваться упрощенная нумерация узлов дендримерных систем, в которой всем величинам, относящимся к узлам одного поколения, присваивается номер поколения. Например, x_j будет обозначать смещение всех узлов j -го поколения, а индекс j – номер поколения.

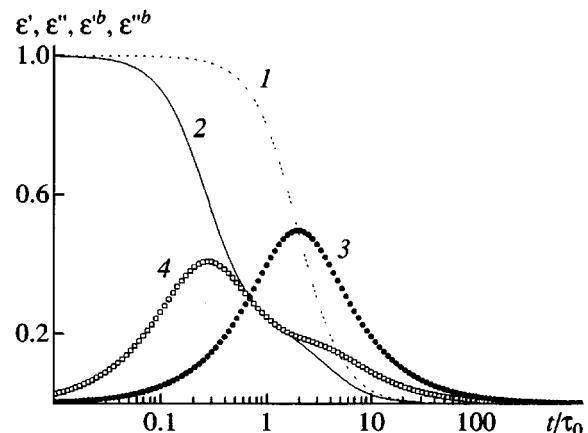


Рис. 5. Частотные зависимости вещественной $\epsilon'(\omega)$ и мнимой $\epsilon''(\omega)$ частей диэлектрической проницаемости для дендримера (1, 3) и дендримерного блока (2, 4), состоящих из элементов с дипольными группами, при $n = 2$ и $F = 3$.

Смещение узлов дендримера и дендримерного блока в начальный момент времени

Дендримерные системы с дипольными группами в каждом элементе. Узлы одного поколения дендримерной системы, состоящей из элементов с дипольными группами, имеют одинаковый заряд:

$$e_0 = -Fe \quad (47)$$

$$e_k = e_k^b = -(F-2)e \quad (48)$$

$$e_n = e_n^b = e, \quad (49)$$

где $k = 1, \dots, n-1$; e_0, e_k, e_n – заряд, который имеет узел 0-го, k -го и n -го поколения соответственно. Вследствие симметрии системы и динамической эквивалентности узлов одного поколения в дендримерной системе узлы, принадлежащие к одному поколению, смещаются одинаково. Из уравнений (4), (47)–(49) находится смещение узлов при включенном поле к моменту $t = 0$

$$x_j(0) = \frac{eE_0}{K} \left(j - \frac{n - (F-2)^{-1} + (F-2)^{-1}(F-1)^{-n}}{1 - (F-1)^{-n} + \frac{2(F-1)^{-n}}{F}} \right) \quad (50)$$

($x_j(0)$ – смещение узлов j -го поколения).

Для дендримерного блока из (4), (48), (49) находится положение узлов при $t = 0$ и приводится к виду

$$x_j^b(0) = \frac{eE_0}{K}j \quad (51)$$

($x_j^b(0)$ – смещение узлов j -го поколения дендримерного блока).

Дендримерные системы, содержащие дипольные группы только в последнем поколении. В дендримерной системе, содержащей дипольные группы только в последнем поколении (рис. 3), имеют заряд лишь узлы последнего и предпоследнего поколений, поэтому

$$e_k = e_k^b = 0 \quad (52)$$

$$e_{n-1} = e_{n-1}^b = -(F-1)e; \quad e_n = e_n^b = e, \quad (53)$$

где $k = 0, \dots, n-2$; e_k, e_{n-1}, e_n – заряд, который имеет узел k -го, $(n-1)$ -го и n -го поколения соответственно.

Из (4), (52), (53) находим смещение узлов в начальный момент времени для дендримера

$$x_k(0) = -\frac{eE_0}{K}\left(\frac{N_n}{N}\right), \quad x_n(0) = \frac{eE_0}{K}\left(1 - \frac{N_n}{N}\right) \quad (54)$$

и для дендримерного блока

$$x_k^b(0) = 0, \quad x_n^b(0) = \frac{eE_0}{K} \quad (55)$$

Здесь $k = 0, \dots, n-1$, $N = 1 + [(F-1)^n - 1]/(F-2)$ – общее число узлов в дендримере; $N_n = F(F-1)^{n-1}$ – число узлов в последнем поколении; $x_k(0), x_n(0)$ – положение узлов k -го и n -го поколения в начальный момент времени соответственно. Поскольку смещение узлов одного поколения в начальный момент времени как для дендримера, так и для дендримерного блока одинаково, далее будут рассматриваться нормальные моды только с синфазным движением узлов одного поколения (исключая движение дендримера как целого), которые дают ненулевой вклад в движение дендримерной системы после выключения электрического поля и соответствующий вклад в частотную зависи-

мость вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости.

Нормальные моды

В работе [6] было показано, что нормальные моды дендримерного блока с неподвижным началом ветвления, отвечающие синфазному движению узлов одного поколения, делятся на два типа нормальных мод, различающихся по форме зависимости смещения узла от номера поколения: осциллирующие нормальные моды

$$v_{jl}^b(t) = a_l^b(F-1)^{-j/2} \sin(j\phi_l^b) \exp(-t/\tau_l), \quad (56)$$

где время релаксации l -й моды

$$\tau_l = \tau_0(F - 2\sqrt{F-1} \sin(\phi_l^b))^{-1}, \quad (57)$$

а ϕ_l^b находится из уравнения

$$\sqrt{F-1} \sin(n\phi_l^b) = \sin((n+1)\phi_l^b); \quad (58)$$

экспоненциальные нормальные моды, соответствующие пульсационному типу движения

$$v_{jn}^b(t) = a_n^b(F-1)^{-j/2} \operatorname{sh}(j\psi^b) \exp(-t/\tau^*), \quad (59)$$

где время релаксации экспоненциальной моды,

$$\tau^* = \tau_0(F - 2\sqrt{F-1} \operatorname{sh}(\psi^b))^{-1}, \quad (60)$$

а ψ^b является положительным корнем уравнения

$$\sqrt{F-1} \operatorname{sh}(n\psi^b) = \operatorname{sh}((n+1)\psi^b) \quad (61)$$

Времена релаксации осциллирующих нормальных мод (57) ограничены максимальным и минимальным значениями даже при бесконечном числе поколений. Время релаксации экспоненциальной моды (60), как было отмечено в работе [6], пропорционально числу подвижных узлов в дендримерной системе (т.е. $\tau^* \sim e^n$).

В работе [9] показано, что уравнение (58) имеет $(n-1)$ корней, и у уравнения (61) существует нетривиальное решение, если $n > 2$ и $F \geq 3$ (или $n = 2$ и $F \geq 4$), а в случае если уравнение (58) имеет n корней, то уравнение (61) не имеет решения

($n \leq 2$ и $F = 3$), поэтому общее число нормальных мод равно числу поколений дендримерного блока n .

При $F = 3$ и $n = 2$ экспоненциальная мода отсутствует в движении дендримерного блока, так как уравнение (61) не имеет решения, но все же существует осциллирующая нормальная мода (см. уравнение (37)), которая аналогична пульсационному движению. Смещение узлов при данной нормальной моде (37), как и у экспоненциальной моды, увеличивается с номером поколения [6]. Время релаксации осциллирующей моды (37) ($\tau \approx 3.7\tau_0$) существенно больше остальных времен релаксации осциллирующих нормальных мод для $n = 2$ (остальные времена релаксации осциллирующих мод для дендримерных систем при $n = 2$ меньше либо равны τ_0).

Синфазному движению узлов одного поколения в дендримере отвечает только n осциллирующих нормальных мод [6]:

$$\begin{aligned} v_{jl}(t) = & a_l(F-1)^{-j/2} \times \\ & \times [(F-1)\sin((j+1)\phi_l) - \sin((j-1)\phi_l)] \times \quad (62) \\ & \times \exp(-t/\tau_l), \end{aligned}$$

где τ_l время релаксации l -й моды и выражается формулой (57), а ϕ_l находится из уравнения

$$-\sqrt{F-1}\sin((n+1)\phi_l) = \sin(n\phi_l) \quad (63)$$

Для дендримера экспоненциальная мода отсутствует, так как необходимым условием для пульсационного движения в дендримере является существование неподвижного узла [6]. Это условие выполняется либо при определенном сдвиге фаз движения ветвей дендримера, но при этом узлы одного поколения в разных ветвях двигаются не синфазно, либо при фиксированном узле в дендримере, тогда разные ветви, исходящие из неподвижного узла, движутся независимо, и их можно исследовать по отдельности, что соответствует рассмотрению дендримерного блока.

Таким образом, при $n > 2$ в движении дендримерного блока участвуют $(n-1)$ осциллирующая мода (56) с временами релаксации, которые ограничены даже при бесконечном числе поколений, и одна экспоненциальная мода (59) с максимальным временем релаксации дендримерной системы, которое растет при увеличении как числа поколений в макромолекуле, так и функционально-

сти узла сетки [6]. В движении дендримера только n осциллирующих нормальных мод (62) имеют ненулевой вклад. Для дендримера и для дендримерного блока общее число мод, имеющих ненулевой вклад, равно числу поколений в дендримерной системе n .

Поскольку корни уравнений (58), (61), (63) имеют сложную аналитическую структуру, они вычисляются с помощью численных методов для различных значений F и n . Находится явный вид нормальных мод; вклады, с которыми нормальные моды входят в движения дендримерных систем; временная зависимость дипольного момента после выключения электрического поля и частотная зависимость диэлектрической проницаемости для конкретных F и n .

Дипольный момент и диэлектрическая проницаемость

В данном разделе будут рассмотрены временные зависимости дипольного момента после выключения электрического поля и частотные зависимости диэлектрической проницаемости дендримерных систем как состоящих из элементов с дипольными группами (рис. 2), так и содержащих дипольные группы только в последнем поколении (рис. 3) для различных значений числа поколений и функциональности узла. Будут исследованы частотные зависимости вещественной части и фактора диэлектрических потерь нормированной диэлектрической проницаемости (14), (15) (т.е. $\epsilon'(\omega = 0) = 1$ и $\epsilon''(\omega = 0) = 0$).

Дендример и дендримерный блок, состоящие из элементов с дипольными группами. Временная зависимость дипольного момента $M(t)$ дендримера характеризуется спектром времен релаксации, отвечающих осциллирующим нормальным модам. Для малого числа поколений ($n = 3, 4$) спектр является узким, поэтому убыль в e раз дипольного момента и наклон $\ln M(t)$ определяются максимальным временем спектра τ_{\max} (рис. 6). Для большого числа поколений существен вклад всех времен, поэтому убыль $M(t)$ имеет более сложную временную зависимость. При больших временах наклон соответствует τ_{\max} .

С увеличением числа поколений n при больших t , $\ln M(t)$ уменьшается (рис. 6а) вследствие роста максимального времени релаксационного спектра дендримера (рис. 7). С повышением

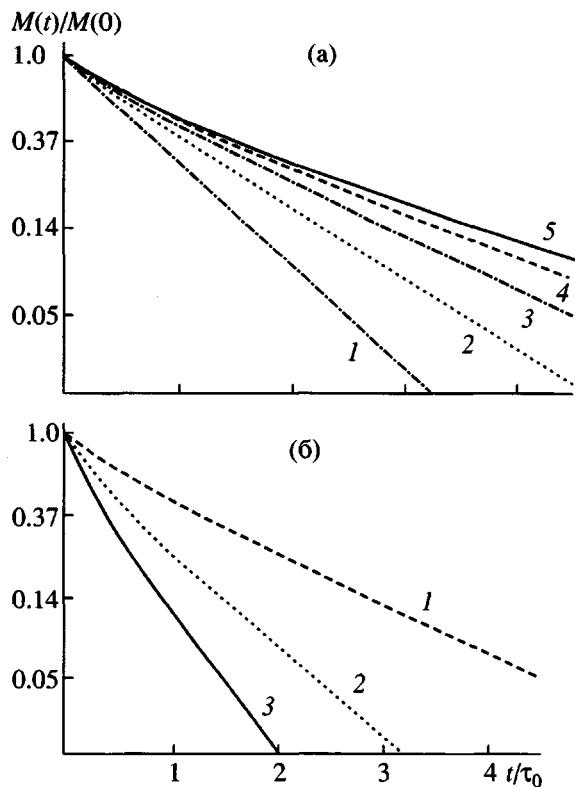


Рис. 6. Временная зависимость дипольного момента для дендримера, состоящего из элементов с дипольными группами. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

функциональности узла F при больших временах наклон $\ln M(t)$ увеличивается (рис. 6б), так как максимальное время релаксации спектра дендримера уменьшается (рис. 7).

Релаксация дипольного момента дендримерного блока на больших временах также определяется максимальным временем (рис. 8). В случае дендримерного блока максимальное время релаксации τ_{\max} имеет мода, соответствующая пульсационному движению макромолекулы (59) (т.е. $\ln(M(t)) \sim -t/\tau_{\max}^*$). В области малых времен существует вклад остальных (осциллирующих) нормальных мод (56).

На рис. 9 представлена частотная зависимость вещественной части нормированной диэлектрической проницаемости дендримера $\epsilon'(\omega)$ при различном числе поколений n и функциональности узла F . В интервале $0.1 < \omega\tau_0 < 10$ $\epsilon'(\omega)$ линейно убывает с $\lg(\omega\tau_0)$ от 1 до 0. Расширение интервала спада и уменьшение наклона $\epsilon'(\omega)$ при росте n (рис. 9а) являются следствием увеличения средне-

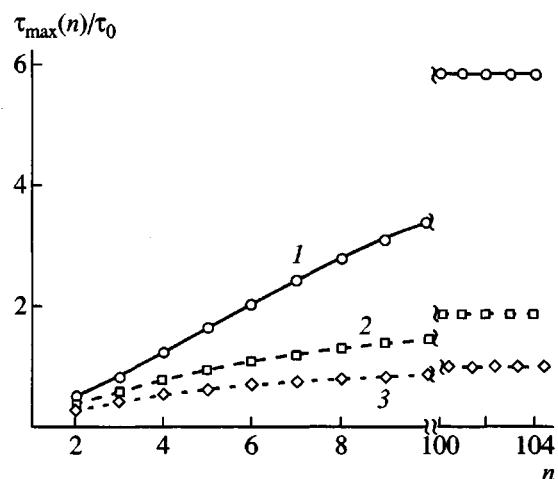


Рис. 7. Максимальное время релаксационного спектра дендримера при различных значениях n и F .

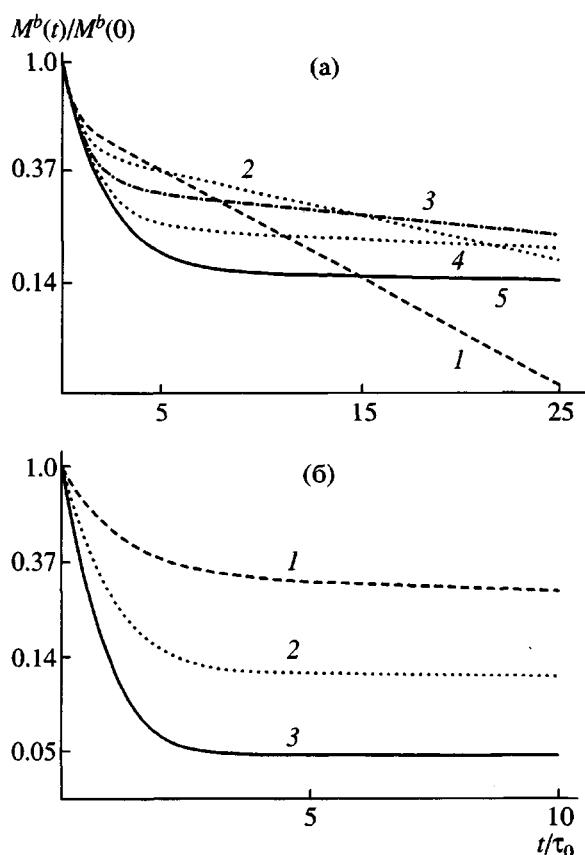


Рис. 8. Временная зависимость дипольного момента для дендримерного блока, состоящего из элементов с дипольными группами. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

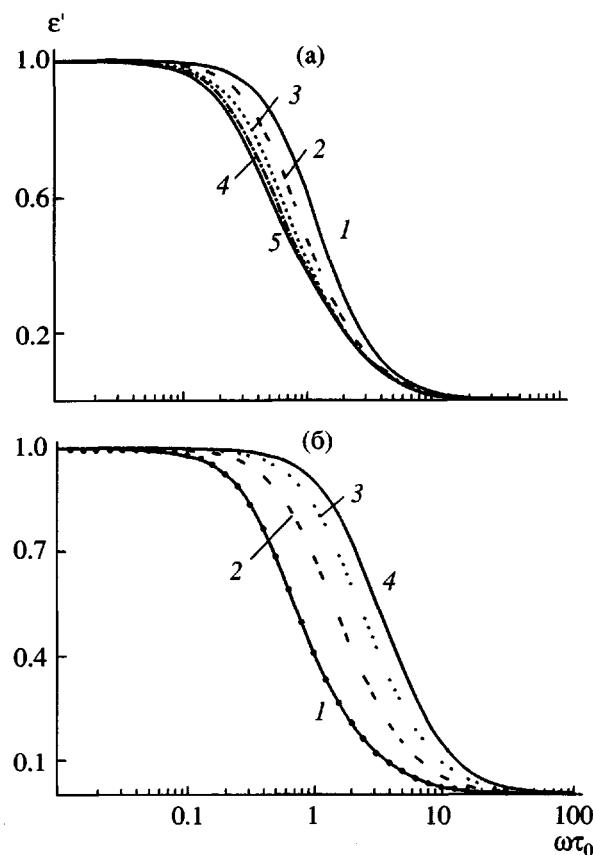


Рис. 9. Частотная зависимость нормированной вещественной части диэлектрической проницаемости для дендримера, состоящего из элементов с дипольными группами. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2), 5 (3) и 6 (4).

го времени релаксации $\langle \tau \rangle$ (64), в которое имеет наибольший вклад максимальное время релаксации дендримера

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i^N m_i(0) \tau_i}{\sum_i^N m_i(0)}, \quad (64)$$

где $m_i(0)$ – вклад в дипольный момент i -й нормальной моды при $t = 0$, τ_i – время релаксации i -й нормальной моды.

При увеличении функциональности узла ($n = \text{const}$) интервал убывания $\epsilon'(\omega)$ смещается в сторону больших частот (рис. 9б), что связано со смещением времен релаксации, отвечающих осцил-

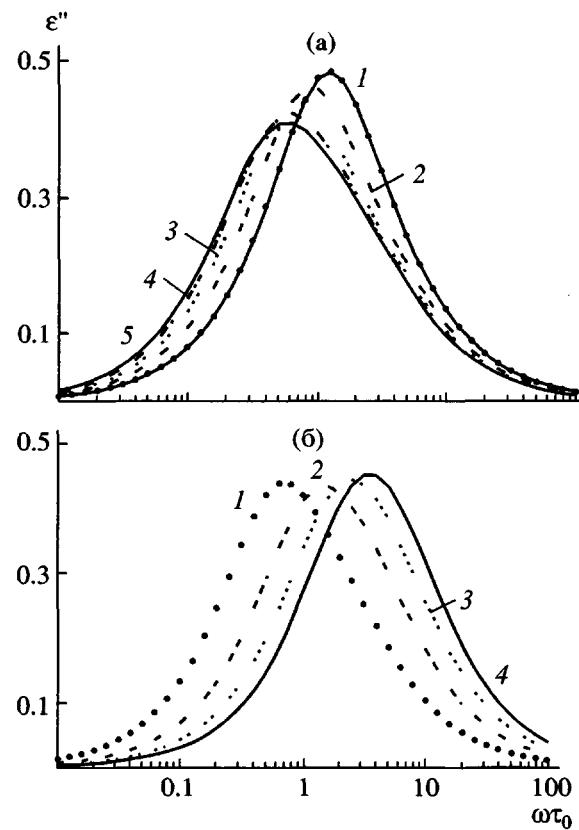


Рис. 10. Частотная зависимость нормированного фактора диэлектрических потерь для дендримера, состоящего из элементов с дипольными группами. а: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $F = 3$ (1), 4 (2), 5 (3) и 6 (4).

лирующим нормальным модам, в область малых времен (больших частот), т.е. $F \rightarrow \infty$ ($1/\tau \rightarrow \infty$) [6].

Частотная зависимость нормированного фактора диэлектрических потерь характеризуется одним максимумом (рис. 10). При увеличении числа поколений n максимум $\epsilon''(\omega)$ смещается в сторону малых частот (рис. 10а), что связано с ростом среднего времени релаксации (64). Уменьшение величины максимума обусловлено расширением релаксационного спектра. Повышение функциональности F приводит к смещению максимума $\epsilon''(\omega)$ в сторону больших частот (рис. 10б), что является следствием смещения релаксационного спектра в область малых времен (больших частот). Величина максимума увеличивается; это связано с уменьшением ширины спектра при росте F [6]. Были рассчитаны средние

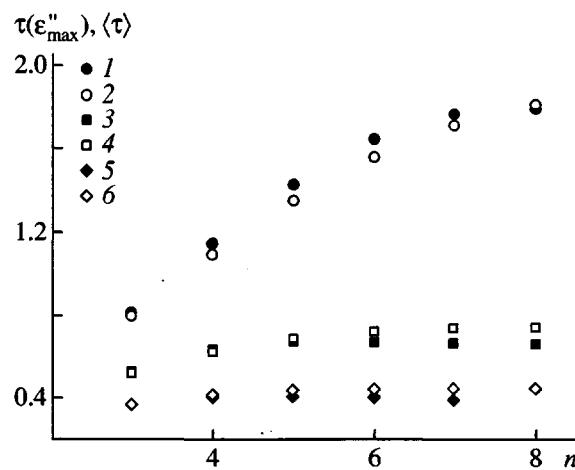


Рис. 11. Обратное значение частоты, на которой фактор диэлектрических потерь дендримера достигает максимума $\tau(\epsilon''_{\max})$, и среднее время релаксационного спектра дендримера $\langle \tau \rangle$ для различных значений n и F . $F = 3$ (1, 2), 4 (3, 4) и 5 (5, 6).

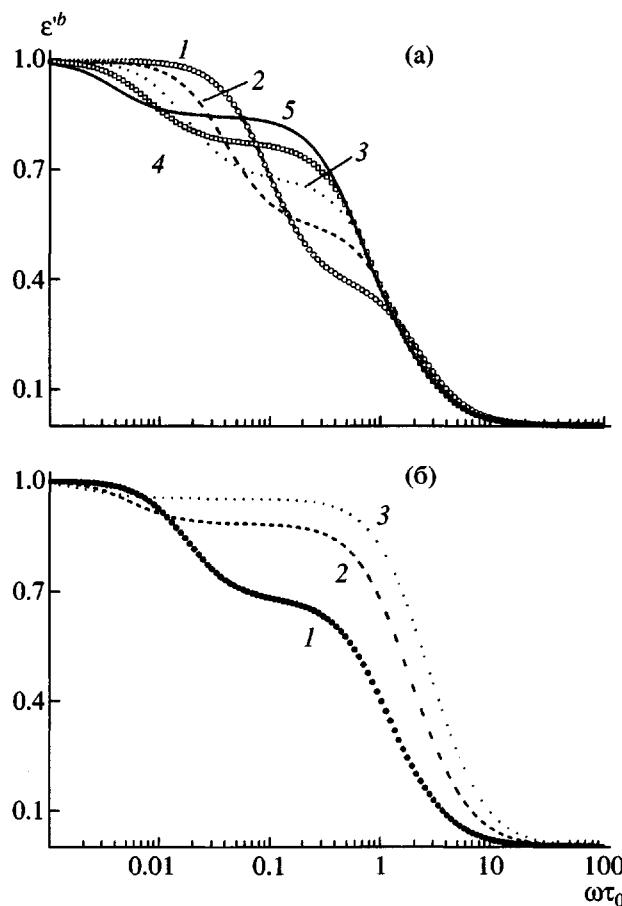


Рис. 12. Частотная зависимость нормированной вещественной части диэлектрической проницаемости для дендримерного блока, состоящего из элементов с дипольными группами. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

времена $\langle \tau \rangle$ (64). Оказалось, что среднее время релаксации нормальных мод дендримера (64) соответствует времени максимума фактора диэлектрических потерь для дендримера $\tau(\epsilon''_{\max})$ при различных значениях n и F (рис. 11).

Для дендримерного блока при повышении числа поколений n или функциональности узла F интервал перегиба $\epsilon''^b(\omega)$ расширяется (рис. 12), что является следствием увеличения времени релаксации пульсационной моды как при росте n , так и при увеличении F .

Частотная зависимость нормированного фактора диэлектрических потерь дендримерного блока $\epsilon''^b(\omega)$ характеризуется двумя максимумами: в области малых частот $\epsilon''^b(\omega_1)$ и в области больших частот $\epsilon''^b(\omega_2)$. При увеличении числа поколений n максимум в области больших частот

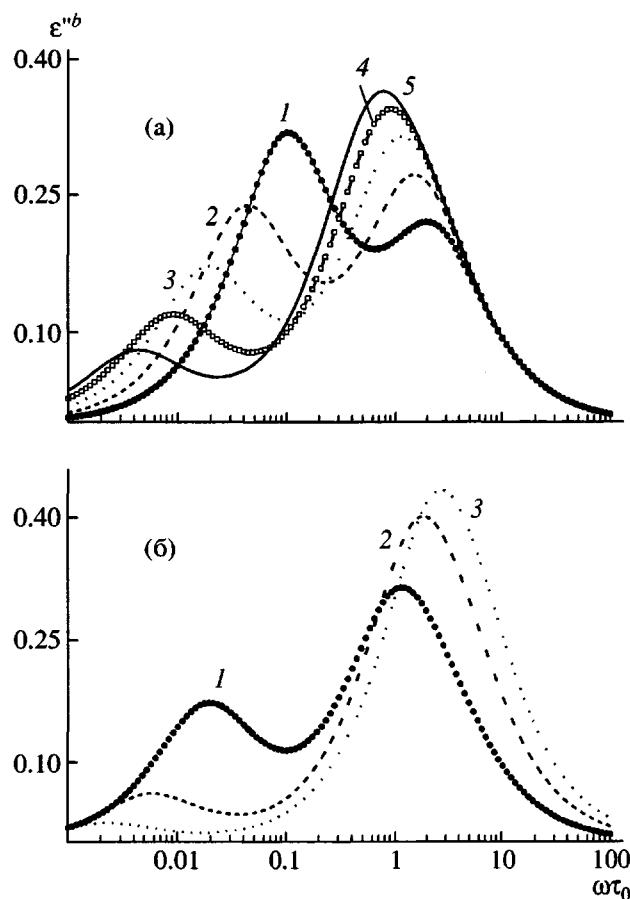


Рис. 13. Частотная зависимость нормированного фактора диэлектрических потерь для дендримерного блока, состоящего из элементов с дипольными группами. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

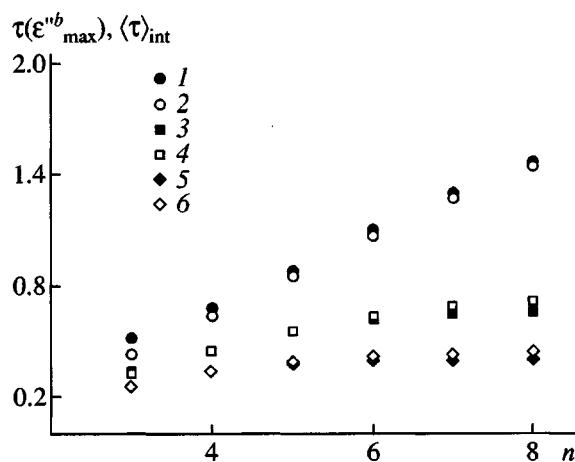


Рис. 14. Обратное значение частоты, на которой фактор диэлектрических потерь дендримерного блока достигает максимума в области малых частот $\tau(\epsilon''^b_{max})$, и среднее время релаксации, осциллирующих нормальных мод $\langle\tau\rangle$, для разных значений n и F . $F = 3$ (1, 2), 4 (3, 4) и 5 (5, 6).

$\epsilon''^b(\omega_2)$ уменьшается и смещается в сторону малых частот (рис. 13а), а рост функциональности узла F приводит к повышению величины $\epsilon''^b(\omega_2)$ и смещению максимума в сторону больших частот (рис. 13б) (аналогично максимуму $\epsilon''(\omega)$ для дендримера), так как максимум $\epsilon''^b(\omega_2)$ определяется вкладом осциллирующих мод. Время, отвечающее максимуму фактора диэлектрических потерь дендримерного блока в области больших частот, близко к среднему времени релаксации для осциллирующего типа нормальных мод (рис. 14). Максимум в области малых частот $\epsilon''^b(\omega_1)$ определяется вкладом экспоненциальной моды. С ростом числа поколений и функциональности он смещается в сторону малых частот (рис. 13), поскольку время релаксации пульсационной моды увеличивается (частота уменьшается). Вклад пульсационной моды уменьшается при росте числа поколений и функциональности узла в дендримере.

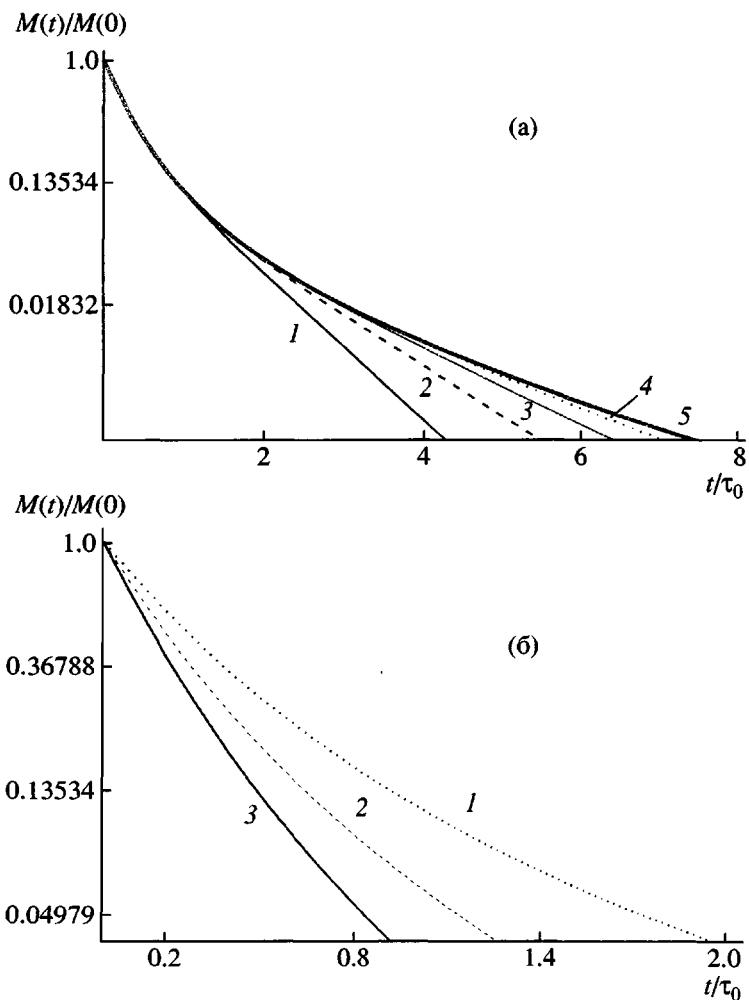


Рис. 15. Временная зависимость дипольного момента для дендримера, содержащего дипольные группы только в последнем поколении. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

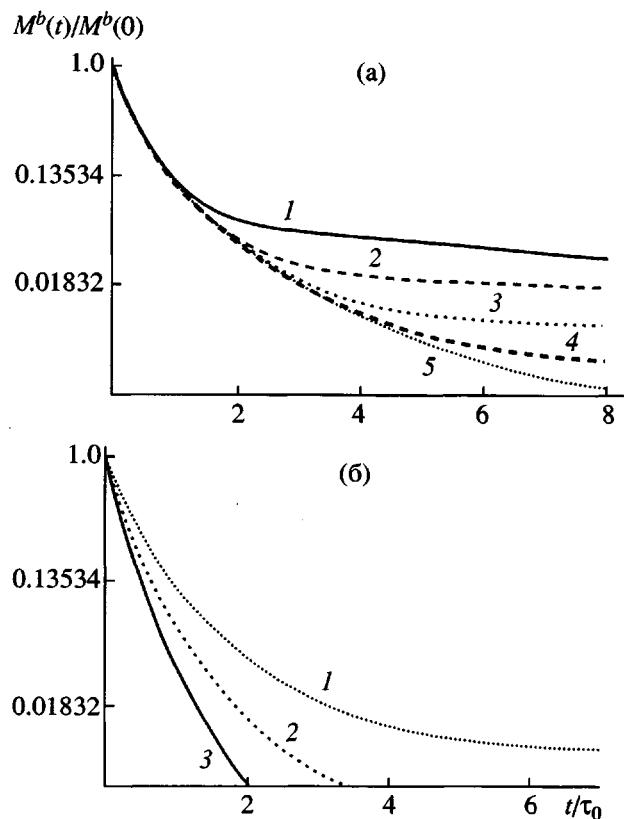


Рис. 16. Временная зависимость дипольного момента для дендримерного блока, содержащего дипольные группы только в последнем поколении. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

мерном блоке. Время релаксации пульсационной моды близко к значению частоты, на которой ϵ''^b имеет максимум в области малых частот.

Таким образом, различие в частотных зависимостях диэлектрической релаксации связано с существованием в движении дендримерного блока пульсационной моды, которая не проявляется у дендримера в диэлектрической релаксации при регулярном распределении диполей.

Дендример и дендримерный блок, содержащие дипольные группы только в последнем поколении. Для дендримера и для дендримерного блока, содержащего дипольные группы только в последнем поколении, основной спад временной зависимости дипольного момента происходит в области малых времен (рис. 15, 16).

При больших временах дипольный момент дендримера определяется нормальной модой с

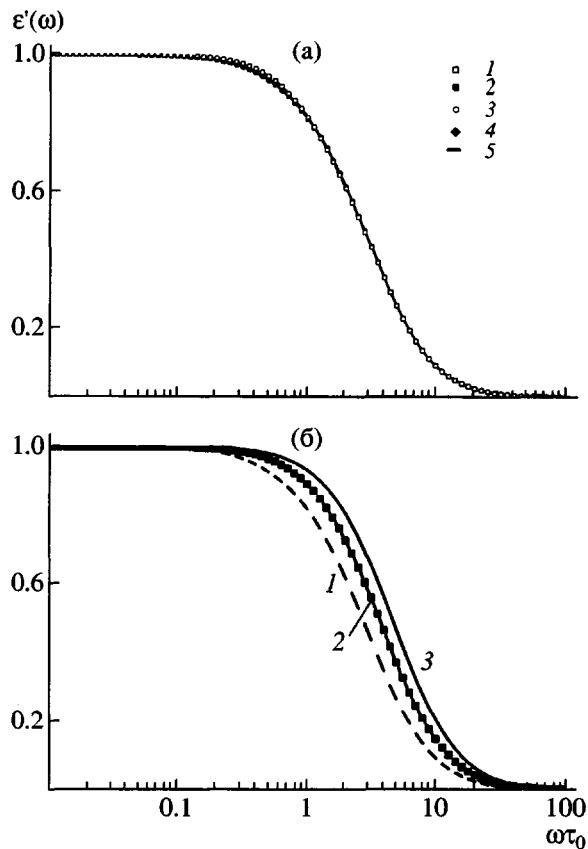


Рис. 17. Частотная зависимость нормированной вещественной части диэлектрической проницаемости для дендримера, содержащего дипольные группы только в последнем поколении. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

максимальным временем релаксации, поэтому увеличение n приводит к уменьшению наклона $\ln(M(t))$ (рис. 15а), а рост F – к уменьшению наклона $\ln(M(t))$ (рис. 15б).

Для дендримерного блока при больших временах наклон $\ln(M^b(t))$ определяет экспоненциальная мода, отвечающая пульсационному движению (рис. 13). При росте как n , так и F наклон $\ln(M^b(t))$ уменьшается, что связано с увеличением времени релаксации экспоненциальной моды.

Для дендримера, который содержит дипольные группы только в последнем поколении, число поколений n практически не влияет на частотную зависимость диэлектрической проницаемости (рис. 17а, 18а). Увеличение функциональности узла F смещает частотные зависимости вещественной $\epsilon'(\omega)$ и мнимой $\epsilon''(\omega)$ частей диэлектрической проницаемости дендримера в сторону боль-

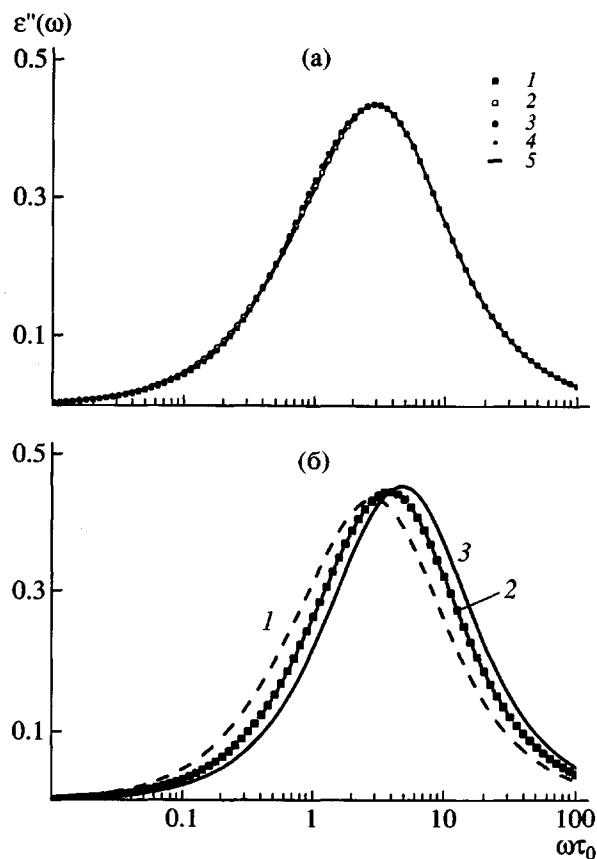


Рис. 18. Частотная зависимость нормированного фактора диэлектрических потерь для дендримера, содержащего дипольные группы только в последнем поколении. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

ших частот (рис. 17б, 18б), что связано со смещением и сужением спектра времен релаксации, отвечающих осциллирующим нормальным модам.

В отличие от дендримерного блока с дипольными группами в каждом элементе, различия частотных зависимостей диэлектрической проницаемости дендримерного блока с дипольными группами только в последнем поколении, проявляются лишь при малом числе поколений ($n < 4$) и связаны с вкладом пульсационной моды (рис. 17а, 18а, 19а, 20а). При $n \geq 4$ частотные зависимости практически совпадают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория диэлектрических свойств дендримерных систем двух типов: денди-

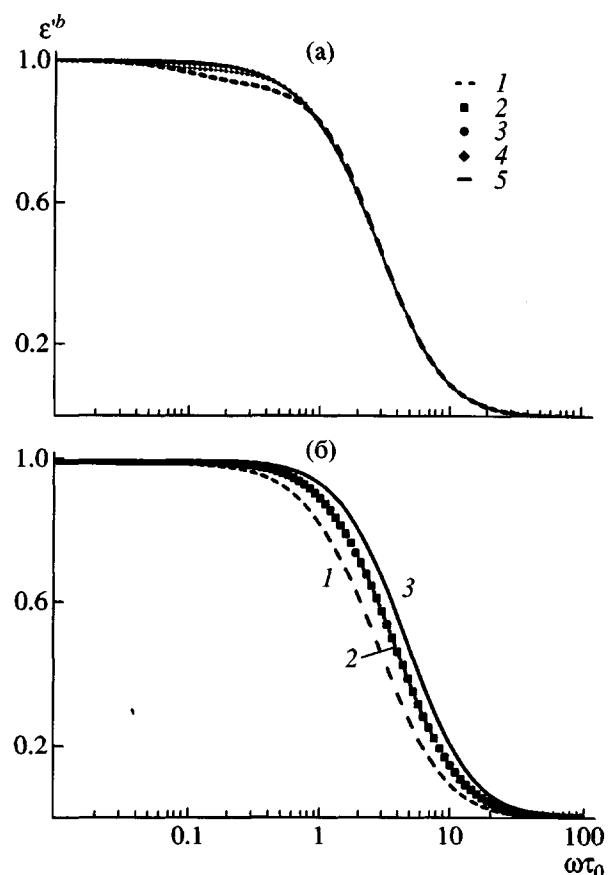


Рис. 19. Частотная зависимость нормированной вещественной части диэлектрической проницаемости для дендримерного блока, содержащего дипольные группы только в последнем поколении. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

мер, в котором все элементы имеют дипольный момент, и дендример, в котором дипольные группы содержатся только в элементах последнего поколения. Для каждого типа дендримерной системы рассматривались диэлектрические свойства как дендримера, состоящего из нескольких ветвей, так и одной дендримерной ветви при неподвижном начальном узле ветвления.

Различие релаксации дипольного момента дендримерного блока и дендримера обусловлено наличием пульсационной моды в движении дендримерного блока, поэтому дипольный момент дендримерного блока убывает медленней.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости дендримера, состоящего из элементов с дипольными группами, определяется только осциллирующими нормальными модами. Для дендримерного блока в частотную зави-

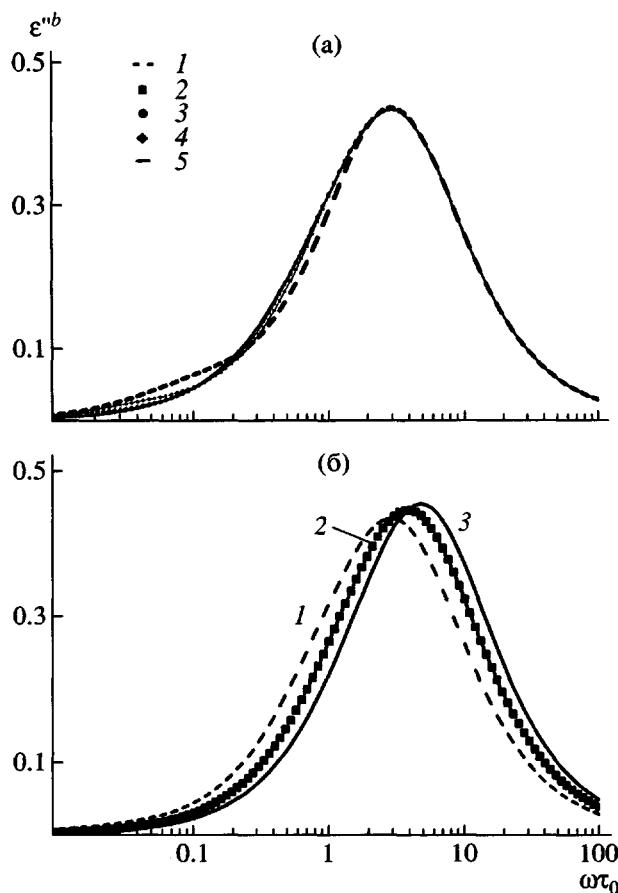


Рис. 20. Частотная зависимость нормированного фактора диэлектрических потерь для дендримерного блока, содержащего дипольные группы только в последнем поколении. а: $F = 3$, $n = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4) и 7 (5); б: $n = 5$, $F = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3).

симость диэлектрической проницаемости существен вклад как осциллирующих, так и экспоненциальной нормальных мод.

Основным результатом работы является установление связи между ранее полученным полным релаксационным спектром и релаксационным спектром, проявляющимся в диэлектрических свойствах, которые измеряются экспериментально для дендримерных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graessley W.W. // Macromolecules. 1979. V. 13. № 2. P. 372.
2. Kloczkowski A., Mark J.E., Frisch H.L. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 14. P. 3481.
3. Gotlib Y., Golovachev G. // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. P. 850.
4. Головачев Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС РАН, 1998.
5. Cai C., Chen Z.Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5104.
6. Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2205.
7. Готлиб Ю.Я., Неелов А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1668.
8. Biswas P., Kant R., Blumen A. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 1. P. 56.
9. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya., Blumen A. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7483.
10. Archut A., Vogtle F., De Cola L., Azzellini G.C., Balzani U., Ramanujam P.S., Berg R.H. // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. № 4. P. 699.
11. Frey H., Mulhaupt R., Lorenz K., Rapp V., Mayer-Pössner F.J. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1995. V. 73. № 2. P. 127.
12. Coen M.C., Lorenz K., Kresser J., Frey H., Mulhaupt R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 25. P. 8069.
13. Lorenz K., Holter D., Frey H., Stuhn B. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1977. V. 77. P. 168.
14. Lorenz K., Holter D., Stuhn B., Mulhaupt R., Frey H. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 5. P. 414.
15. Stark B., Lach C., Frey H., Stuhn B. // Molec. Symp. 1999. V. 146. P. 33.
16. Percec V., Kawasumi M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 15. P. 3843.
17. Percec V., Chu P., Kawasumi M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4441.
18. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Chu P., Ungar G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. 1994. V. 254. P. 137.
19. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Chu P., Ungar G. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1994. V. 31. № 11. P. 1719.
20. Percec V., Chu P. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1995. V. 73. P. 125.
21. Percec V. // Pure Appl. Chem. 1995. V. 67. № 11. P. 2031.
22. Percec V., Chu P., Ungar G., Zhou J. // Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 46. P. 11441.

23. Jian-feng Li, Crandall K.A., Chu P., Percec V., Petschek R.G., Rosenblatt C. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 24. P. 7813.
24. Ortegren J., Tidlund J., Nykvist M., Busson P., Hult A., Sen S., Boyd R.H., Gedde U.W. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 25. P. 10027.
25. Deschenaux R., Serrano E., Levelut A.-M. // *Chem. Commun.* 1997. P. 1577.
26. Busson P., Ihre H., Hult A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 35. P. 9070.
27. Лёзов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Новицкая М.Е., Бойко Н.И., Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Шибаев В.П., Рюмзев Е.И., Музрафов А.М. // *Докл. РАН*. 2001. V. 381. № 1. P. 69.
28. Darel B., Deschenaux R., Even M., Serrano E. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 16. P. 5193.
29. Karakays B., Claussen W., Gessler K., Saenger W., Schluter A.-D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 14. P. 3296.
30. Forster S., Neubert I., Schluter A.-D., Lindner // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 12. P. 4043.
31. Trahasch B., Frey H., Lorenz K., Stuhn B. // *Colloid Polym. Sci.* 1999. V. 277. P. 1186.
32. Михайлова М.Е., Семинихина Т.Н. // Конференция студентов и аспирантов. Дубна, 2002. С. 53.
33. Schluter A.-D., Rabe J.P. // *Angew Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 864.
34. Jahrom S., Palmen J.H.M., Steeman A.M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. N. 2. P. 577.
35. Гомлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. // Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.

Permittivity of a Dendrimer Containing Polar Groups

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. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia*

Abstract—A theory of dielectric properties is proposed for dendrimer macromolecules containing polar groups. A dynamic model of a finite treelike network consisting of Gaussian subchains is proposed. Two existing types of macromolecules with dipole groups are considered: dendrimers consisting of elements with dipole groups and dendrimers containing dipole groups only in the last generation. The time dependence of the dipole moment after the field is switched off and the frequency dependence of the permittivity of dendrimer systems are plotted for various numbers of generations and various functionalities. The relationship between the relaxation spectrum, on the one hand, and the actually measured time dependence of the dipole moment and frequency dependences of the permittivity, on the other hand, is established for dendrimer systems. The differences between the dielectric properties of a dendrimer and those of a separate dendrimer branch with a quiescent initial branching junction are considered.