

УДК 541.64.532.135

## ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАЦЕПЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ В РАМКАХ РЕНОРМИРОВАННЫХ МОДЕЛЕЙ РАУЗА<sup>1</sup>

© 2005 г. М. А. Крутъева\*, Н. Ф. Фаткулин\*, Р. Киммих\*\*

\*Казанский государственный университет  
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18

\*\*Universität Ulm, Sektion Kernresonanzspektroskopie  
89069 Ulm, Germany

Поступила в редакцию 20.07.2004 г.  
Принята в печать 05.04.2005 г.

Численно исследованы динамические свойства  $n$ -ренормированных моделей Рауза ( $n = 1, 2$ ). Обнаружено, что в пределах двух порядков затухания спад нормальных раузовских мод полимерной цепи может быть аппроксимирован растянутой экспонентой  $C_p(t) \propto \exp\{-\left(t/\tau_p^*\right)^{\beta_p}\}$ , где  $\beta_p$  – параметр растяжения, зависящий от номера раузовской моды  $p$ ,  $\tau_p^*$  – характерное время затухания. Зависимость параметра растяжения от номера моды проходит через минимум. Показано, что неэкспоненциальная форма автокорреляционных функций нормальных мод влияет на динамические характеристики полимерной цепи: среднеквадратичное смещение сегментов  $\langle r^2(t) \rangle^{nRR}$  и автокорреляционную функцию тангенциального вектора  $\langle b(t)b(0) \rangle^{nRR}$ . По сравнению с марковским приближением вдважды ренормированной модели Рауза величины  $\langle r^2(t) \rangle^{TRR}$  и  $\langle b(t)b(0) \rangle^{TRR}$  изменяются во времени медленнее  $\propto t^{0.31}$  и  $\propto t^{-0.31}$  соответственно при временах  $t \ll \tau_p^{TRR}$ . Изучено влияние конечных размеров полимерной цепи на времена релаксации нормальных мод.

### ВВЕДЕНИЕ

Ренормированная модель Рауза является одним из вариантов построения приближенной микроскопической теории динамики зацепленных полимерных расплавов, первоначально предложенного в работах Schweizer [1, 2]. Наиболее общие элементы этого подхода восходят к научной традиции, заложенной в работах Zwanzig и Bixon [3, 4]. Центральное место здесь занимает техника проекционных операторов Цванцига–Мори (см., например, работы [4–11]), позволяющая вывести формально точное эффективное одноцепное обобщенное уравнение Ланжевена. В то же время оно может рассматриваться как микроскопичес-

кий аналог феноменологических моделей, представленных в работах [12–17], который основан на формализме функции памяти.

В работе [1] показано, что ренормированная модель Рауза устанавливает скейлинговые зависимости для коэффициента самодиффузии макромолекул  $D \propto N^{-1.5}$  и максимального времени релаксации  $\tau_1 \propto N^{2.5}$  от числа сегментов Куна  $N$  в полимерной цепи. Между тем, экспериментальные данные указывают на более медленную динамику зацепленных полимерных систем  $D \propto N^{-m}$ , где  $m = 2–2.5$  и  $\tau_1 \propto N^{3.4}$  [18–23]. Это обстоятельство вынудило автора работ [1, 2] помимо ренормированной модели Рауза сформулировать несколько иной подход, названный им полимерной теорией связанных мод. Полимерная теория связанных мод дает более реалистичные, совпадающие с предсказаниями феноменологической теории релаксаций [18–25], зависимости для коэффициента самодиффузии  $D \propto N^{-2}$  и максимального времени

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32921), Немецкого фонда Volkswagen-Stiftung (грант I/74602), Американского фонда гражданских исследований и развития (гранты REC-007 и Y1-P-07-01) и Программы поддержки ведущих научных школ (НШ-1708.2003.2.).

E-mail: Margarita.Kroutieva@ksu.ru (Крутъева Маргарита Александровна).

релаксации  $\tau_1 \propto N^3$ . Однако в области аномальной диффузии при временах  $t \ll \tau_R$  ( $\tau_R = \tau_s N^2$  – время раузовской релаксации,  $\tau_s$  – микроскопическое время сегментальной релаксации) полимерная теория связанных мод предсказывает нефизичную молекулярно-массовую зависимость среднеквадратичного смещения полимерных сегментов  $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle \propto N^{-1/4} t^{9/32}$  [26].

В работе [27] показано, что первоначальная трактовка ренормированной модели Рауза, основанная на пренебрежении зависимостью функции памяти от номера моды для нормальных раузовских мод макромолекулы, некорректна. В работе [28] сформулирована дважды ренормированная модель Рауза, дающая такие же предсказания для коэффициента самодиффузии и максимального времени релаксации макромолекул, как модель рептаций и полимерная теория связанных мод. Однако дважды ренормированная модель Рауза в отличие от полимерной теории связанных мод не приводит к нефизичной молекулярно-массовой зависимости среднеквадратичного смещения полимерных сегментов при коротких временах  $t \ll \tau_R$ . Более того, дважды ренормированная модель Рауза дает более реалистичное, чем модель рептаций, описание многочисленных экспериментальных данных по частотной зависимости времен спин-решеточной релаксации в полимерных расплавах, получаемых методом ЯМР [29].

Динамические уравнения ренормированной и дважды ренормированной моделей Рауза не позволяют в общем случае получить решения в аналитическом виде. В работе [28] эти уравнения решались в так называемом марковском пределе, асимптотически точном при  $N \rightarrow \infty$  для достаточно низкочастотных нормальных раузовских мод цепи. Настоящая статья посвящена анализу численных решений уравнений дважды ренормированной модели Рауза и ее обобщения – трижды ренормированной модели Рауза, дающей результаты, практически совпадающие с экспериментальными данными для коэффициента самодиффузии  $D \propto N^{-2.5}$  и максимального времени релаксации  $\tau_1 \propto N^{3.5}$  [30, 31].

## ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ЛАНЖЕВЕНА И $n$ -РЕНОРМИРОВАННЫЕ МОДЕЛИ РАУЗА

### Эффективное одноцепное обобщенное уравнение Ланжевена

Допустим, что мы имеем дело с полимерной системой и нас интересует динамика некоторой, выделенной каким-то образом макромолекулы. Такая макромолекула называется пробной. Вся остальная часть системы называется матрицей.

Пусть  $\gamma_N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \dots \mathbf{p}_N\}$  обозначает полный набор фазовых переменных пробной макромолекулы, т.е. набор радиус-векторов и импульсов всех сегментов макромолекулы. Если известен гамильтониан всей системы  $H(\gamma)$ , где  $\gamma$  – полный набор фазовых переменных всей системы, то полное равновесное одноцепное распределение определяется следующим образом:

$$\rho^*(\gamma_N) = \int d\gamma_m \frac{1}{Z} \exp\{-\beta H(\gamma)\} \quad (1)$$

Здесь  $\gamma_m$  – набор всех фазовых переменных матрицы,  $\beta = (k_B T)^{-1}$  – обратная температура,  $Z$  – статистическая сумма.

Одноцепным равновесным распределением определяется эффективный одноцепной гамильтониан

$$H_N^*(\gamma_N) = -k_B T \ln(\rho_N^*(\gamma_N)) \quad (2)$$

Этот гамильтониан в самом общем случае имеет следующую структуру:

$$H_N^*(\gamma_N) = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m} + W(\{\mathbf{r}_k\}), \quad (3)$$

где  $W(\{\mathbf{r}_k\})$  по определению называется эффективной внутримолекулярной энергией или потенциалом средней силы. В конденсированных средах потенциал  $W(\{\mathbf{r}_k\})$  из-за многочастичных статистических корреляций между сегментами пробной макромолекулы и среды существенно отличается от микроскопической внутримолекулярной потенциальной энергии, дающей вклад в полный гамильтониан всей системы  $H(\gamma)$ . Расчет его представляет нетривиальную проблему равновесной статистической физики и, как правило, не может быть сделан без приближений. Стандартным приближением статистической физики полимерных

расплавов является аппроксимация  $W(\{\mathbf{r}_k\})$  энтропийным гармоническим потенциалом [1]:

$$W^*(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{3k_B T}{b^2} (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)^2 \quad (4)$$

( $b$  – длина сегмента Куна).

Рассмотрим произвольную физическую характеристику всей системы, которой соответствует функция  $A(\gamma)$ . Важную роль в дальнейшем имеет оператор проектирования  $\hat{P}$ , определяемый соотношением

$$\hat{P}A(\gamma) \equiv \int d\gamma_m A(\gamma) \exp\{-\beta\delta H(\gamma)\} \equiv \langle A(\gamma) \rangle_{\gamma_N}^* \quad (5)$$

Здесь  $\delta H(\gamma) \equiv H(\gamma) - H_N^*(\gamma)$ . Величина  $\hat{P}A(\gamma)$  – функция фазовых переменных пробной макромолекулы  $\gamma_N$ . Она является условным термодинамическим средним  $A(\gamma)$ , если предположить, что фазовые переменные пробной макромолекулы фиксированы. Можно сказать, что оператор  $\hat{P}$  проецирует произвольную физическую величину  $A(\gamma)$  на фазовое пространство пробной макромолекулы. Наряду с оператором  $\hat{P}$  важную роль играет дополняющий его оператор проектирования

$$\hat{Q} = 1 - \hat{P} \quad (6)$$

Оператор  $\hat{Q}$ , действуя на произвольную величину  $A(\gamma)$ , выделяет из нее флюктуирующую часть

$$\hat{Q}A(\gamma) = A(\gamma) - \langle A(\gamma) \rangle_{\gamma_N}^* \quad (7)$$

Из микроскопических уравнений Гамильтона для всей системы можно получить (см., например, работу [29]) следующее эффективное одноцепное обобщенное уравнение Ланжевена для пробной цепи:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{p}_n &= -\frac{\partial}{\partial r_n} W(\{\mathbf{r}_i\}) - \\ &- \sum_{k=0}^t \int d\tau \tilde{\Gamma}_{nk}^{\alpha\beta}(\tau; t-\tau) v_k^\beta(t-\tau) \mathbf{e}_\alpha + \mathbf{F}_n^Q(t), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\mathbf{e}_\alpha$  – единичный вектор, ориентированный вдоль оси  $\alpha = x, y, z$ ;  $v_k^\beta(t-\tau)$  – компонента скорости сегмента с номером  $k$  в момент времени  $t-\tau$ ;

$F_n^{\alpha\beta}(\tau) \equiv \exp\{i\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}\tau\} \hat{Q}F_n^\alpha(\gamma)$  – компонента  $\alpha$  обобщенной стохастической силы Ланжевена, действующей на  $n$ -й сегмент пробной макромолекулы со стороны матрицы;  $\hat{L}$  – оператор Лиувилля всей системы, определяемый полным гамильтонианом  $H(\gamma)$  стандартным образом [19–22];  $\tilde{\Gamma}_{nk}^{\alpha\beta}(\tau; t-\tau) = \frac{1}{k_B T} \langle F_k^{\beta\beta}(0) F_n^{\alpha\alpha}(\tau) \rangle_{\gamma_N(t-\tau)}^*$  – матрица памяти.

Соотношение (8) является точным следствием микроскопических уравнений движения всей системы. Центральную роль в нем играет матрица памяти  $\tilde{\Gamma}_{nk}^{\alpha\beta}(\tau; t-\tau)$ , содержащая в себе всю необходимую информацию о динамических многочастичных корреляциях пробной цепи с матрицей. В частности, точное знание матрицы памяти автоматически обеспечивает и точный учет всех эффектов зацеплений в полимерных системах. На практике же, в силу ряда нерешенных проблем теории многочастичных взаимодействий (обсуждение см. в работах [28, 29]), при построении матрицы  $\tilde{\Gamma}_{nk}^{\alpha\beta}(\tau; t-\tau)$  прибегают к различным приближениям. Этими приближениями, собственно говоря, и отличаются различные микроскопические модели.

#### *n-Ренормированные модели Рауда*

Наиболее существенным приближением в обсуждаемых моделях является операция предсреднения. Она состоит в том, что в матрице памяти условное среднее, зависящее от фазовых координат пробной макромолекулы в момент времени  $t-\tau$ , заменяется полным термодинамическим равновесным средним

$$\langle F_k^{\beta\beta}(0) F_n^{\alpha\alpha}(\tau) \rangle_{\gamma_N(t-\tau)}^* = \frac{1}{3} \langle \mathbf{F}_k^Q(0) \mathbf{F}_n^Q(\tau) \rangle_{eq} \delta_{\alpha\beta} \quad (9)$$

Матрица памяти  $\tilde{\Gamma}_{nk}^{\alpha\beta}(\tau; t-\tau)$  после этого приближения становится диагональной по индексам  $\alpha$  и  $\beta$ . Кроме того, матрица памяти перестает зависеть от момента времени  $t-\tau$ . Диагональность матрицы памяти по индексам  $\alpha$  и  $\beta$ , связанными с декартовыми компонентами скоростей и обобщенных стохастических сил Ланжевена в обобщенном уравнении Ланжевена (8), приводит к изотропности движений сегментов пробной мак-

ромолекулы на всех масштабах. Независимость же матрицы памяти от момента времени  $t - \tau$  делает обобщенное уравнение Ланжевена линейным относительно фазовых переменных пробной макромолекулы.

Наиболее интересные полимерные динамические явления происходят на временах, много больших нескольких десятков атомных соударений, т.е. при  $t \gg \tau_0 \sim 10^{-13}-10^{-12}$  с. На этих временных масштабах можно пренебречь так называемыми инерционными эффектами и положить правую часть обобщенного уравнения Ланжевена равной нулю. Полезно также выделить отдельно быстроизменяющуюся на этих же временных масштабах часть матрицы памяти. Тогда с учетом приближений (4) и (9), обобщенное уравнение Ланжевена (8) можно аппроксимировать уравнением

$$\zeta \left[ \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{r}_n(t) + \int_0^t d\tau \sum_k \Gamma_{nk}(\tau) \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{r}_k(t-\tau) \right] = \\ = \frac{3k_B T}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} \mathbf{r}_n + \mathbf{F}_n^0(t), \quad (10)$$

где  $\zeta$  – так называемый локальный коэффициент трения, образуемый быстро затухающей частью матрицы памяти,  $\Gamma_{nk}(\tau) = \frac{1}{3k_B T \zeta} \langle \mathbf{F}_n^0(0) \mathbf{F}_k^0(\tau) \rangle$  – перенормированная, медленно затухающая часть матрицы памяти.

Отметим также, что в правой части соотношения (10) номер сегмента  $n$  рассматривается как континуальная переменная, принимающая значения от 0 до  $N \gg 1$ .

Модель Рауза [32], изложенная во всех стандартных учебниках и монографиях [19–22], получается из обобщенного уравнения Ланжевена (10), если положить в нем  $\Gamma_{nk}(\tau) = 0$ . Медленно меняющаяся матрица памяти  $\Gamma_{nk}(\tau)$  содержит два следствия эффектов зацеплений.

1. Увеличение коэффициента трения со временем из-за того, что большие пространственные перемещения пробной цепи требуют возрастающего числа согласований в передвижениях сегментов макромолекул матрицы. Поэтому эффективные коэффициенты трения для каждой нормальной моды увеличиваются на временах, много

меньших характерных времен затухания матрицы памяти.

2. Нелокальность сил трения сегментов пробной цепи. Перемещение сегмента с номером  $k$  в момент времени  $t - \tau$  приводит к действию сил трения на сегмент с номером  $n$  в последующие моменты времени.

Для больших полимерных цепей ( $N \gg 1$ ) это дает возможность пренебречь краевыми эффектами в матрице памяти и считать ее только функцией разности номеров сегментов пробной цепи:

$$\Gamma_{nk}(\tau) = \Gamma_{|n-k|}(\tau) \quad (11)$$

Как уже отмечалось, приближение предсреднения (9) делает уравнение (10) линейным. Поэтому дальнейший анализ удобно проводить посредством специального вида обобщенных координат, называемых нормальными модами полимерной цепи [19–22]:

$$\mathbf{X}_p(t) = \frac{1}{N} \int_0^N dm \cos\left(\frac{\pi}{N} pm\right) \mathbf{r}_m(t) \quad (12)$$

Центральный интерес для многих вопросов динамики полимерных систем играет динамическая автокорреляционная функция нормальных мод

$$C_p(t) = \langle \mathbf{X}_p(t) \mathbf{X}_p(0) \rangle \quad (13)$$

Для нее, основываясь на соотношении (10), можно получить уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} C_p(t) + \int_0^t d\tau \Gamma_p(\tau) \frac{\partial}{\partial t} C_p(t-\tau) = -\frac{p^2}{\tau_R} C_p(t), \quad (14)$$

где  $\Gamma_p(t) = \int_0^N dm \Gamma_m(t) \cos\left(\frac{\pi}{N} pm\right)$  – функция памяти нормальной моды с номером  $p$ ,  $\tau_R = \tau_s N^2$  – время раузовской релаксации,  $\tau_s = \frac{\zeta b^2}{3\pi^2 k_B T}$  – сегментальное, минимальное время релаксации в модели Рауза.

Дальнейшая трактовка функции памяти  $\Gamma_p(t)$  требует более детального рассмотрения природы межмолекулярных взаимодействий и расцепления многочастичных динамических корреляционных функций, содержащихся в ней.

Во всех известных нам работах, связанных с микроскопическими моделями динамики полимерных систем [1, 2, 26], в потенциалах межмолекулярного взаимодействия учитывается только отталкивающая часть. Полагается, что в межмолекулярных взаимодействиях сегменты различных макромолекул ведут себя как непроницаемые сферы с диаметрами  $d$ . Это приближение является, в принципе, легко исправляемым и учитывает тот факт, что непересекаемость полимерных цепей есть следствие их линейного строения и эффектов межмолекулярного исключенного объема.

При расцеплении многочастичных динамических корреляционных функций делается достаточно сильное суперпозиционное приближение, позволяющее представить матрицу памяти в виде

$$\Gamma_p(t) = \frac{16}{3\sqrt{3}\pi^2\tau_s\langle\mathbf{r}^2(t)\rangle_Q^{3/2}} \int_0^{\sqrt{\langle\mathbf{r}^2(t)\rangle_Q/3b^2}} dq \frac{q^6 \exp\{-q^2\}}{q^4 + \left(\frac{2\pi p\langle\mathbf{r}^2(t)\rangle_Q}{Nb^2}\right)^2} \quad (15)$$

Здесь  $\psi = \rho_m d^3 (db)^3 g^2(d) \hat{S}(0)$  – безразмерный параметр, являющийся мерой зацепленности системы (в дальнейшем “параметр зацеплений”),  $\rho_m$  – числовая концентрация сегментов макромолекул в расплаве,  $g(r)$  – усредненная по всем сегментам межмолекулярная радиальная функция распределения,  $\hat{S}(0) = \rho_m k_B T \kappa_T$  – статический коллективный фактор при нулевом волновом векторе,  $\kappa_T$  – изотермическая сжимаемость расплава,  $\langle\mathbf{r}^2(t)\rangle_Q$  – проекционное среднеквадратичное смещение полимерных сегментов.

Несмотря на сделанные выше приближения, выражение (15) для матрицы памяти все еще остается неопределенным. Это связано с тем, что изменение со временем матрицы памяти  $\Gamma_p(t)$  определяется не реальной динамикой, задаваемой пропагатором  $\exp\{i\hat{L}t\}$ , а, как указывалось выше, проекционной динамикой, задаваемой пропагатором  $\exp\{i\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}t\}$ .

По определению, ренормированной моделью Рауза будет называться модель, соответствующая уравнениям (14) и (15), в которых проекцион-

ная динамика аппроксимируется динамикой обычной модели Рауза

$$\langle\mathbf{r}^2(t)\rangle_Q = \langle\mathbf{r}^2(t)\rangle_R \quad (16)$$

Дважды ренормированной моделью Рауза будем называть модель, в которой помимо уравнений (14) и (15), проекционная динамика аппроксимируется динамикой ренормированной модели Рауза:

$$\langle\mathbf{r}^2(t)\rangle_Q = \langle\mathbf{r}^2(t)\rangle_{RR} \quad (17)$$

Далее, по аналогии, можно определить  $n$ -рено- нормированную модель Рауза, аппроксимируя в ней проекционную динамику реальной динамикой ( $n - 1$ ) – ренормированной модели Рауза.

## ЧИСЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ренормированной модели Рауза для аппроксимации проекционной динамики используется выражение для раузовского среднеквадратичного смещения

$$\langle\mathbf{r}^2(t)\rangle_R = \frac{6D_0 t}{N} + \frac{2Nb^{2N-1}}{\pi^2} \sum_{p=1}^{N-1} \frac{1}{p^2} \left(1 - \exp\left\{-\frac{tp^2}{\tau_R}\right\}\right), \quad (18)$$

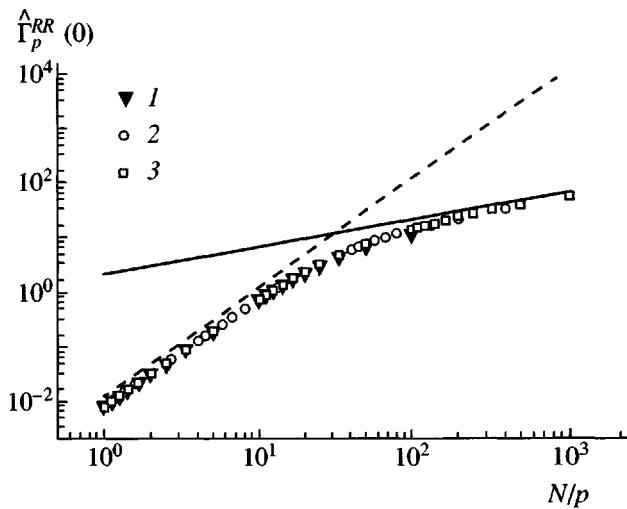
где  $D_0$  – коэффициент самодиффузии сегмента полимерной цепи,  $N$  – число сегментов в макромолекуле,  $\tau_R$  – максимальное время релаксации в модели Рауза [32]. Выражение (18) является общим и справедливо для любых значений  $N$ .

Среднеквадратичное смещение сегментов и автокорреляционная функция тангенциального вектора, усредненные по всем  $n$  сегментам, определяются стандартными соотношениями

$$\langle\mathbf{r}_n^2(t)\rangle = 4 \sum_{p=1}^{N-1} (C_p(0) - C_p(t)) \quad (19)$$

$$\langle\mathbf{b}_n(t)\mathbf{b}_n(0)\rangle = \frac{2\pi^2 N^{N-1}}{N^2} \sum_{p=1}^{N-1} p^2 C_p(t) \quad (20)$$

Здесь  $C_p(0) = \frac{Nb^2}{2\pi^2 p^2}$  – известное значение автокорреляционной функции в начальный момент времени.



**Рис. 1.** Значения функции  $\hat{\Gamma}_p^{RR}(0)$ , нормированной на  $\tau_s$ , для полимерных цепей различной длины в ренормированной модели Рауза. Здесь и на рис. 2  $N = 100$  (1), 400 (2) и 1000 (3). Сплошная и штриховая линии – значения функции  $\hat{\Gamma}_p^{RR}(0)$  в длинноволновом и коротковолновом режимах соответственно.

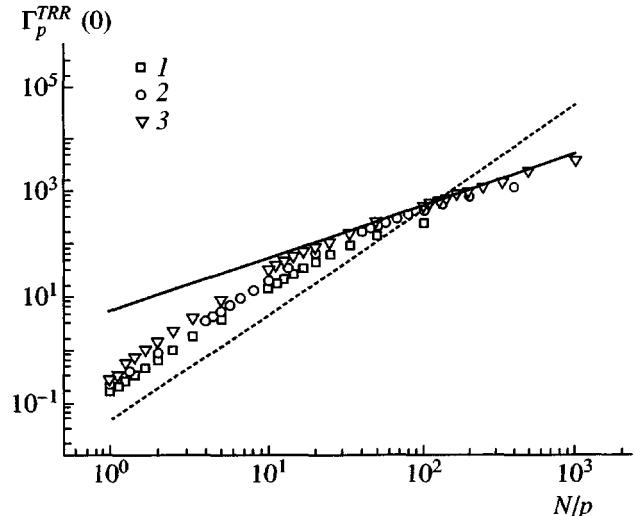
#### Времена релаксации нормальных мод полимерной цепи

Времена релаксации нормальных мод в  $n$ -реконформированных моделях Рауза определяются выражением [28]

$$\tau_p^{nRR} = \tau_s \left( \frac{N}{p} \right)^2 [1 + \hat{\Gamma}_p^{nRR}(0)] \quad (21)$$

В зависимости от номера нормальной моды функция  $\hat{\Gamma}_p^{nRR}(0) = \int_0^\infty \Gamma_p^{nRR}(t) dt$  имеет два асимптотических предела: коротковолновый  $p \gg \frac{N}{6\pi}$  и длинноволновый  $p \ll \frac{N}{6\pi}$  [28].

Численные исследования функции  $\hat{\Gamma}_p^{nRR}(0)$  с учетом конечного размера полимерной цепи показали, что в ренормированной модели Рауза для небольших  $N$  длинноволновую асимптотику можно наблюдать только для первых трех-четырех значений номера моды (рис. 1). Для достаточно длинных цепочек на длинноволновый режим выходят только несколько начальных релаксационных мод. В целом рассчитанные времена релакса-



**Рис. 2.** Значения функции  $\hat{\Gamma}_p^{TRR}(0)$ , нормированной на  $\tau_s$ , для полимерных цепей различной длины в дважды ренормированной модели Рауза.

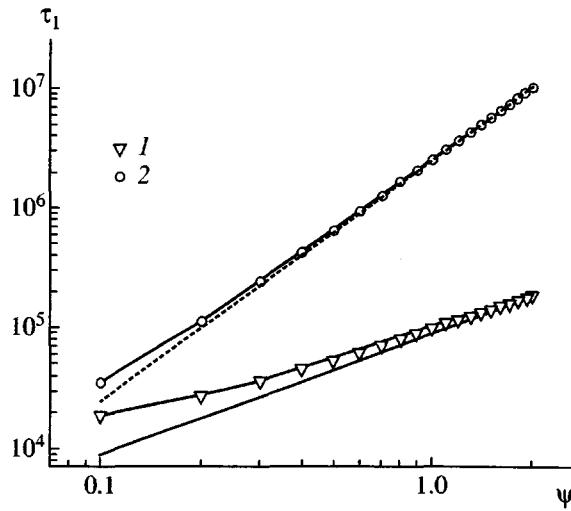
ции оказываются меньше, чем соответствующие им асимптотики.

В дважды ренормированной модели Рауза расходжение между численными и асимптотическими значениями оказываются существенными только в коротковолновом режиме (рис. 2). Можно ожидать, что на больших временах, порядка максимального времени релаксации, влияние этих расхождений на изучаемые динамические свойства полимерной цепи (19) и (20) будет невелико.

Зависимость времени релаксации от параметра зацеплений  $\psi$  в длинноволновом режиме линейная в ренормированной и квадратичная в дважды ренормированной модели Рауза, что согласуется с асимптотическими значениями (рис. 3). Несущественное отклонение в области малых  $\psi$  обусловлено структурой выражения (21) – в пределе  $\psi \rightarrow 0$  времена релаксации становятся раузовскими  $\tau_p \propto (N/p)^2$ .

#### Марковское приближение с точными значениями времен релаксации нормальных мод

На данный момент неизвестны методы, с помощью которых можно было бы получить аналитическое решение уравнения (14). Были предприняты попытки решить данное уравнение в так называемом марковском приближении [28].



**Рис. 3.** Зависимость времени релаксации  $\tau_1$ , нормированной на  $\tau_s$ , от параметра зацеплений  $\psi$  для нормальной моды с номером  $p = 1$  полимерной цепи из  $N = 100$  сегментов в ренормированной (1) и дважды ренормированной (2) моделях Рауза.

В этом приближении для всех значений номера моды  $p$  в уравнении (14) мы полагаем, что функция памяти во временном интервале от 0 до  $t$  затухает намного быстрее, чем первая производная автокорреляционной функции. Выражение (14) в таком случае преобразуется в обычное дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} C_p(t) + \left( \int_0^\infty \Gamma_p(\tau) d\tau \right) \frac{\partial}{\partial t} C_p(t) = -\frac{p^2}{\tau_R} C_p(t) \quad (22)$$

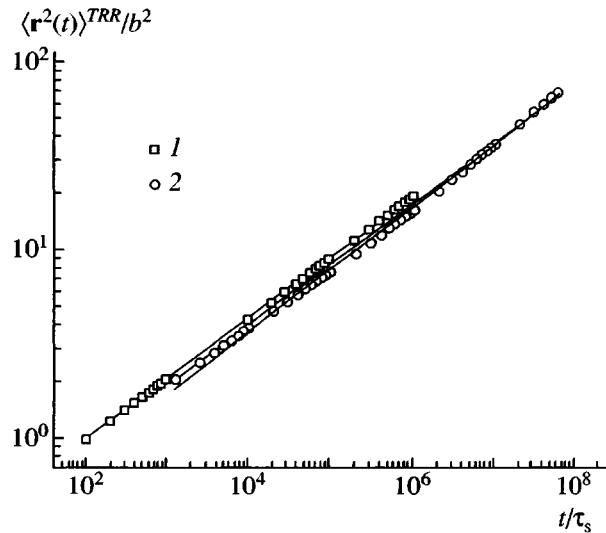
В Фурье-представлении данная операция эквивалентна замене быстрозатухающей функции памяти постоянной величиной  $\hat{\Gamma}_p(\omega) \approx \hat{\Gamma}_p(0)$ .

В марковском приближении автокорреляционные функции релаксационных мод являются экспонентами

$$C_p(t) = C_p(0) \exp\{-t/\tau_p^{RR, TRR}\} \quad (23)$$

с характерными временами релаксации  $\tau_p^{RR, TRR}$  (21).

Расхождение между численными и полученными в асимптотическом пределе  $p \ll \frac{N}{6\pi}$  временами релаксации существенно не меняет функцию среднеквадратичного смещения сегмента [28] (рис. 4).



**Рис. 4.** Временная зависимость среднеквадратичного смещения сегмента для полимерных цепей с длиной  $N = 100$  (1), 400 (2) и параметром зацеплений  $\psi = 1$ , вычисленная в марковском приближении дважды ренормированной модели Рауза с точными временами релаксации. Сплошная линия – зависимость, рассчитанная в континуальном пределе [28].

#### Численное решение обобщенного уравнения Ланжевена

В связи с невозможностью аналитического решения обобщенного уравнения Ланжевена возникает необходимость его численного решения. Один из предлагаемых вариантов численного решения предполагает сведение интегро-дифференциального уравнения (14) к интегральному уравнению Вольтерра второго рода. С помощью тождественных преобразований [33]

$$\frac{d}{dt} \left\{ \int_0^t \Gamma_p(\tau) C_p(t-\tau) d\tau \right\} = \quad (24)$$

$$= \Gamma_p(t) C_p(0) - \int_0^t \Gamma_p(\tau) \frac{\partial C_p(t-\tau)}{\partial \tau} d\tau$$

$$\int_0^t \Gamma_p(t-\tau) \frac{\partial C_p(\tau)}{\partial \tau} d\tau = - \int_0^t \Gamma_p(\tau) \frac{\partial C_p(t-\tau)}{\partial \tau} d\tau \quad (25)$$

выражение (14) можно привести к виду

$$C_p(t) = C_p(0) \left\{ 1 + \int_0^t \Gamma_p(\tau) d\tau \right\} - \quad (26)$$

$$- \int_0^t \left( \Gamma_p(t-\tau) + \frac{p^2}{\tau_R} \right) C_p(\tau) d\tau$$

Данное выражение представляет собой уравнение Вольтерра второго рода

$$u(x) - \lambda \int_a^x K(x, \xi) u(\xi) d\xi = f(x) \quad (27)$$

при  $a \leq x \leq b$  и  $\lambda = 1$

Теория и численные методы решения уравнений такого типа достаточно хорошо разработаны и описаны в соответствующей литературе [34]. Более того, известно, что неоднородное уравнение Вольтерра второго рода имеет единственное решение. В каждом частном случае выбор метода решения определяется его применимостью к конкретной задаче.

В данном случае вследствие того, что ядро уравнения и свободное слагаемое являются гладкими функциями и имеют достаточное число непрерывных производных на рассматриваемом интервале, соотношение (27) целесообразно решать разностным методом. Суть метода заключается в сведении уравнения Вольтерра к системе алгебраических уравнений посредством замены интеграла линейной квадратурной формулой с узлами  $x_i$  и весами  $c_i$ :

$$\int_a^b \Phi(\xi) d\xi \approx \sum_{n=1}^N c_n \Phi(x_n) \quad (28)$$

Тогда алгебраическая система уравнений является треугольной:

$$y_n - \sum_{m=1}^n c_m K_{nm} y_m = f_n \quad \text{при } 1 \leq n \leq N \quad (29)$$

Точность решения оценивали двумя различными способами. Во-первых, с помощью определения времени релаксации нормальных мод  $(1/C_p(0)) \int_0^\infty C_p(t) dt = \tau_p^{RR}$ ; во-вторых, сравнением решения, полученного в  $n$  узлах (28), с решением, найденным в  $m > n$  узлах. Увеличением количества узлов, т. е. сгущением сетки по аргументу, достигалась желаемая точность. Вычислительный алгоритм был реализован на Delphi и системе MatLab.

Альтернативный способ решения обобщенного уравнения Ланжевена в виде (14) заключается

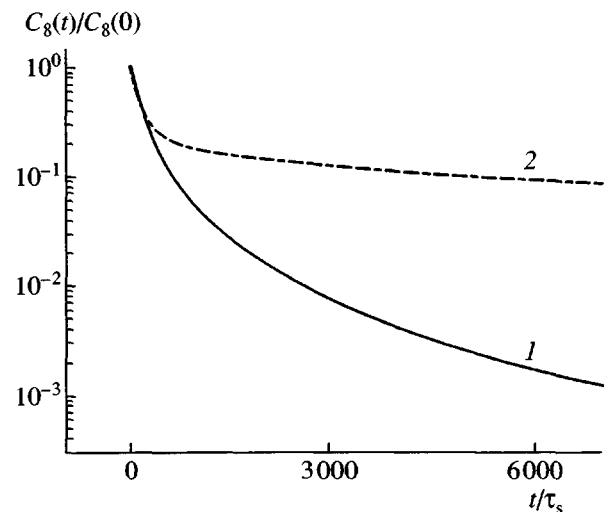


Рис. 5. Автокорреляционная функция нормальной моды с номером  $p = 8$  для полимерной цепи из  $N = 100$  сегментов с параметром зацеплений  $\psi = 1$  в ренормированной (1) и дважды ренормированной (2) моделях Рауза.

в особом выборе интервала по времени, в пределах которого осуществляется решение. Вследствие того, что ядро уравнения (функция памяти) является гладкой функцией, применяется процедура "огрубления" сетки: на каждом этапе вычислительной процедуры шаг по аргументу увеличивается в соответствии с логарифмической функцией. Таким образом учитывается основная особенность ядра уравнения – быстрое затухание на временах порядка соответствующего времени релаксации  $\tau_p^{RR}$ . Вследствие увеличения масштаба машинное время, затрачиваемое на данную процедуру, сокращается в десятки раз.

Для автокорреляционных функций промежуточных нормальных мод  $1 < p \ll N$  был обнаружен неэкспоненциальный характер затухания (рис. 5). В дважды ренормированной модели Рауза неэкспоненциальность усиливается. Моды с малыми  $p \ll N$  и большими  $p \sim N$  номерами с хорошей степенью точности описываются экспонентами в соответствии с марковским приближением (23).

Неэкспоненциальные спады автокорреляционных функций наблюдались и раньше [35–39]. Например, Shaffer методом компьютерного моделирования Монте-Карло получил неэкспоненциальные спады автокорреляционных функций нормальных мод полимерных цепей с "непересекающейся" топологией [38].

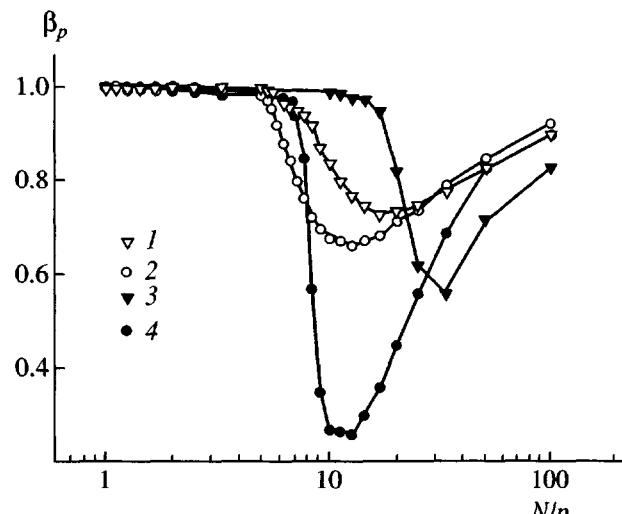


Рис. 6. Зависимость параметра растяжения от номера моды для полимерной цепи из  $N = 100$  сегментов в рекомоделированной (1, 2) и дважды рекомоделированной (3, 4) моделях Рауза.  $\psi = 0.4$  (1), 1.0 (2, 4) и 0.1 (4).

Для описания неэкспоненциальных спадов автокорреляционных функций используется известная аналитическая функция

$$C_p(t) \simeq \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_p^*}\right)^{\beta_p}\right), \quad (30)$$

называемая растянутой экспонентой, где параметры  $\tau_p^*$  и  $\beta_p$  зависят от номера моды, длины цепи и топологических условий.

Автокорреляционные функции, полученные в результате численного решения обобщенного уравнения Ланжевена, в пределах второго порядка затухания  $C_p(t)/C_p(0) \simeq 0.01$  также могут быть описаны растянутой экспонентой (30) (рис. 5).

Зависимость параметра растяжения  $\beta_p$  от номера релаксационной моды  $p$  определяет диапазон значений  $p$ , при котором наблюдается отклонение от экспоненциального поведения. С возрастанием параметра зацеплений  $\psi$ , функция  $\beta_p$  проходит через минимум – неэкспоненциальность автокорреляционных функций усиливается (рис. 6).

Для полимерной цепи, состоящей из  $N = 100$  сегментов Куна, минимальное значение параметра растяжения  $\beta_p$  составляет  $\approx 0.67$  в рекомоделированной и  $\approx 0.26$  в дважды рекомоделированной модели Рауза и соответствует моде с  $p \sim 8$ .

### Влияние неэкспоненциальной формы автокорреляционных функций на динамические характеристики полимерной цепи

Отклонения от экспоненциальной формы затухания автокорреляционных функций промежуточных нормальных мод  $1 < p \ll N$  оказываются достаточно существенными и в рекомоделированной, и в дважды рекомоделированной модели Рауза. Показатель степенной зависимости среднеквадратичного смещения от времени колеблется в пределах 0.33–0.38 в рекомоделированной и 0.31–0.32 в дважды рекомоделированной модели Рауза в зависимости от длины цепи и параметра зацеплений; для сравнения, в марковском приближении этот показатель составляет 0.4 и 0.33 соответственно для указанных моделей [28].

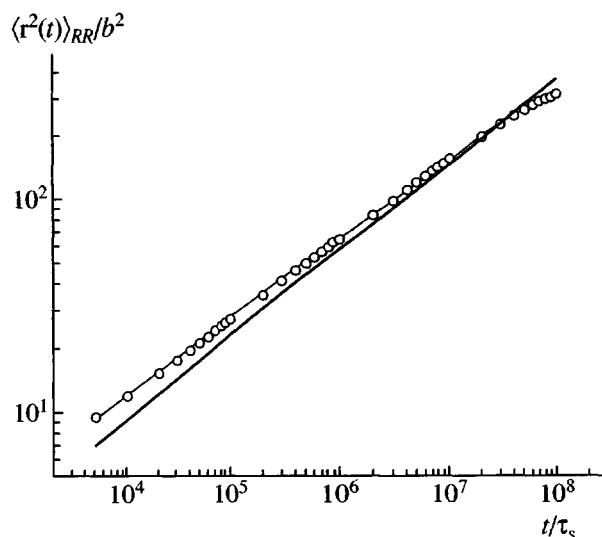
Для длинных цепочек ( $N = 1000$ ) среднеквадратичное смещение и автокорреляционная функция тангенциального вектора согласуются с асимптотическими значениями (рис. 7–10).

Для коротких полимерных цепочек на временах, существенно меньших максимального времени релаксации, в дважды рекомоделированной модели Рауза наблюдается существенное замедление роста среднеквадратичного смещения и спада автокорреляционной функции тангенциального вектора (рис. 9, 10). Это замедление связано с сильной неэкспоненциальностью автокорреляционных функций промежуточных нормальных мод в указанном временном режиме.

### ТРИжды РЕНОМРИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ РАУЗА

Изменение со временем матрицы памяти  $\Gamma_p(t)$  в выражении (15) определяется проекционной динамикой, задаваемой пропагатором  $\exp\{i\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}t\}$ . Данное обстоятельство есть не что иное, как специальная форма проявления бесконечной цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Киркуда–Ивона (см. обсуждение в работе [29]). Различные варианты рекомоделированных моделей Рауза,  $n$ -рекомоделированные модели Рауза могут в этом контексте рассматриваться как эвристические процедуры замыкания цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Киркуда–Ивона.

Эвристическая процедура строится по аналогии с методом итераций при решении тех или иных математически хорошо определенных урав-

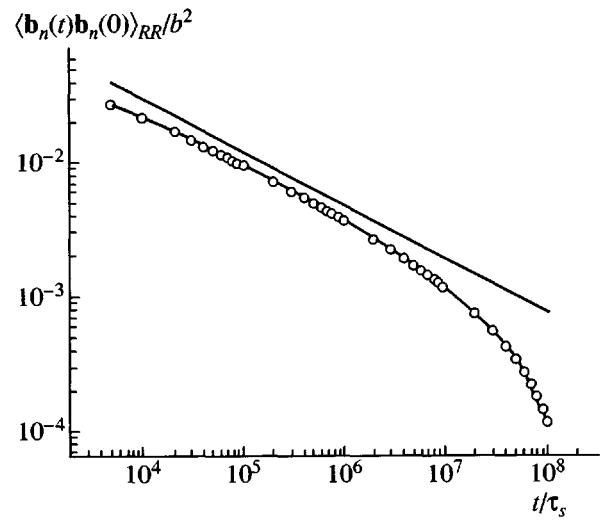


**Рис. 7.** Временная зависимость среднеквадратичного смещения сегмента полимерной цепи из  $N = 1000$  сегментов с параметром зацеплений  $\psi = 1$  в ренормированной модели Рауза (точки). Здесь и на рис. 8–10 сплошная линия – асимптотическая зависимость, полученная в марковском приближении.

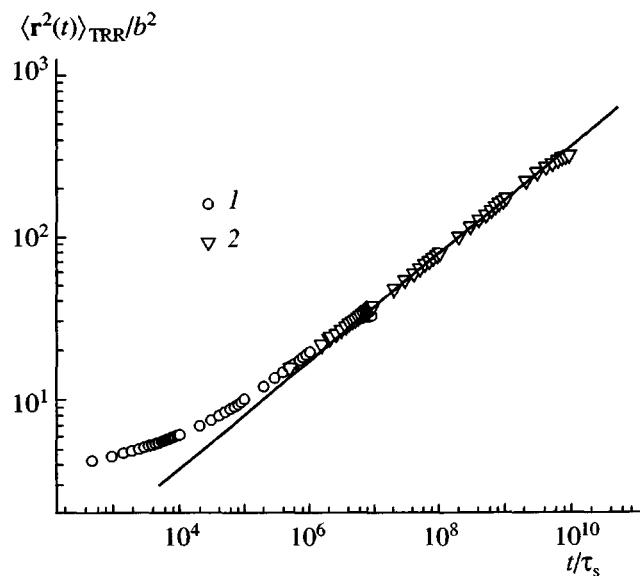
нений. Обычная модель Рауза, как уже отмечалось, формально может рассматриваться как частный случай, например, уравнений (14) при  $\Gamma_p(t) = 0$ . Все динамические свойства модели Рауза хорошо известны, в том числе, известно и выражение для среднеквадратичного смещения сегментов Куна  $\langle r^2(t) \rangle_R$ .

Процедура ренормировок в принципе может быть продолжена бесконечное число раз заменой проекционной динамики соответствующей функцией среднеквадратичного смещения. Однако необходимо отличать процедуру замыкания цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона от обычной итерационной процедуры. Последняя дает решение хорошо определенных уравнений движения. Процедура ренормировки – попытка определить сами уравнения движения. Это означает, что бесконечное повторение ренормировок не обязательно приведет к верному решению. Оно может рассматриваться просто как поиск верного решения в феноменологическом смысле.

Рассмотрим процедуру третьей ренормировки, имеющей результатом трижды ренормированную модель Рауза. В марковском приближении [28] трижды ренормированной модели Рауза мак-

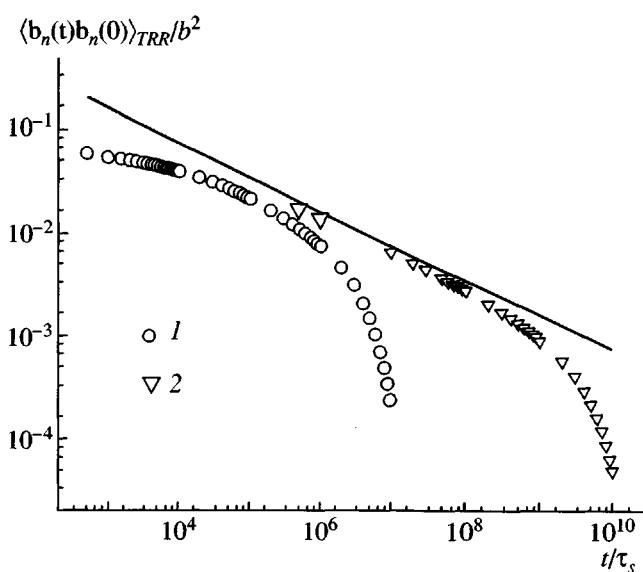


**Рис. 8.** Автокорреляционная функция тангенциального вектора сегмента полимерной цепи из  $N = 1000$  сегментов с параметром зацеплений  $\psi = 1$  в ренормированной модели Рауза (точки).



**Рис. 9.** Временная зависимость среднеквадратичного смещения сегмента для полимерных цепей с различной длиной  $N = 100$  (1) и  $1000$  (2) и параметром зацеплений  $\psi = 1$  в дважды ренормированной модели Рауза.

симальное время релаксации полимерной цепи  $\tau_{\max}^{ThRR} \sim N^{3.5}$  согласуется с экспериментальными данными, выражение для среднеквадратичного смещения соответствует данным компьютерного моделирования  $\langle r^2(t) \rangle^{ThRR} \sim t^{2/7}$  [40] и результатам некоторых теоретических моделей [41, 42]. Мо-



**Рис. 10.** Автокорреляционная функция тангенциального вектора сегмента для полимерных цепей с длиной  $N = 100$  (1), 1000 (2) и  $\psi = 1$  в дважды ренормированной модели Рауза.

лекулярно-массовая зависимость коэффициента самодиффузии полимерной цепи также соответствует экспериментам для расплавов полимеров  $D^{ThRR} \sim N^{-2.5}$ .

Действительно, определение функции памяти (15) в  $n$ -ренормированной модели Рауза в континуальном пределе  $N \rightarrow \infty$  выражением  $\Gamma_p^{nRR}(t) \sim t^{-7/(n+3)}$ , дает соответствующие соотношения для максимального времени релаксации  $\tau_{\max}^{nRR} \sim N^{(n+4)/2}$ , для коэффициента самодиффузии  $D^{nRR} \sim N^{-(n+2)/2}$  и для среднеквадратичного смещения  $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle^{nRR} \sim t^{2/(n+4)}$ . Отсюда становится очевидным, что при  $n \geq 4$  функция памяти является медленно затухающей, и марковское приближение в данном случае не может быть применено. Следовательно, третья ренормировка является граничной между медленно и быстрозатухающей функцией памяти и фактически процедура ренормировок ограничена числом 3.

Мы предполагаем, что результаты численных исследований трижды ренормированной модели Рауза будут иметь ту же тенденцию – выход динамических характеристик на асимптотические значения, полученные в марковском приближении, будет происходить достаточно медленно.

Авторы выражают благодарность профессору Университета г. Констанц М. Фуксу и О. Хенрику за полезные консультации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5802.
2. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5822.
3. Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 2717.
4. Bixon M., Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 1890.
5. Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1336.
6. Zwanzig R. // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 985.
7. Mori H. // Progr. Theor. Phys. 1965. V. 33. P. 423.
8. Mori H. // Progr. Theor. Phys. 1965. V. 34. P. 765.
9. Hansen J.P., McDonald P. Theory of Simple Liquids. London: Acad. Press, 1991.
10. Baluccani U., Zoppi M. Dynamics of the Liquid State. Oxford: Clarendon Press, 1994.
11. Berne B.J., Pecora R. // Dynamical Light Scattering / Ed. by Berne B.J. New York: Wiley, 1976.
12. Edwards S.F., Grant J.W. // J. Phys. A. 1973. V. 6. P. 1169.
13. Edwards S.F., Grant J.W. // J. Phys. A. 1973. V. 6. P. 1189.
14. Ronca G. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 1031.
15. Fixman M.F. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 3892.
16. Pokrovskii V.N. // Sov. Phys. Usp. 1992. V. 35. P. 384.
17. Покровский В.Н., Волков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 255.
18. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1974.
19. Гомлив Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
20. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
21. De Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaka: Cornell Univ. Press, 1979.
22. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986.
23. Lodge T. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 16. P. 3218.
24. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 572.

25. Doi M., Edwards S.F. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. V. 74. P. 1789.
26. Schweizer K.S., Fuchs M., Szamel G., Guenza M., Tang H. // Macromol. Theor. Simul. 1997. V. 6. P. 1037.
27. Fatkullin N., Kimmich R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 822.
28. Fatkullin N., Kimmich R., Kroutieva M. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2000. Т. 118. № 1. С. 170.
29. Kimmich R., Fatkullin N. // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 170. P. 1.
30. Скирда В.Д. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, Казань, 1992.
31. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
32. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1272.
33. Крутьева М.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, Казань, 2003.
34. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978.
35. Paul W. // Chem. Phys. 2002. V. 284. P. 59.
36. Kremer K., Grest G. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5057.
37. Binder W., Paul W. // J. Polym. Sci. 1998. V. 35. P. 1.
38. Shaffer J.S. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 761.
39. Padding J.T., Briels W.J. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 925.
40. Smith S.W., Hall C.K., Freeman B.D. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 5616.
41. Herman M.F. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 2043.
42. Herman M.F., Panajotova B., Lorenz K.T. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 1153.

## Numerical Study of Dynamical Properties of Entangled Polymer Melts in Terms of Renormalized Rouse Models

M. A. Krut'eva\*, N. F. Fatkullin\*, and R. Kimmich\*\*

\*Kazan State University,  
ul. Kremlevskaya 18, Kazan, 420008 Tatarstan, Russia

\*\*Universität Ulm,  
Sektion Kernresonanzspektroskopie, Ulm, 89069 Germany

**Abstract**—The dynamic properties of  $n$ -renormalized Rouse models ( $n = 1, 2$ ) were numerically investigated. Within two decay orders of magnitude, the damping of normal Rouse modes of a polymer chain was shown to be approximated by a stretched exponential function  $C_p(t) \propto \exp\{-(t/\tau_p^*)^{\beta_p}\}$ , where  $\beta_p$  is the stretching parameter dependent on the number  $p$  of the Rouse mode and  $\tau_p^*$  is the characteristic decay time. The dependence of the stretching parameter on the mode number has a minimum. It was found that the nonexponential form of autocorrelation functions of the normal modes affects the dynamic characteristics of a polymer chain: the mean-square segment displacement  $\langle r^2(t) \rangle^{nRR}$  and the autocorrelation function of the tangential vector  $\langle \mathbf{b}(t)\mathbf{b}(0) \rangle^{nRR}$ . In comparison with the Markov approximation, the  $\langle r^2(t) \rangle^{TRR}$  and  $\langle \mathbf{b}(t)\mathbf{b}(0) \rangle^{TRR}$  values in the twice-normalized Rouse model change over time at a lesser rate:  $\propto t^{0.31}$  and  $\propto t^{-0.31}$  at times  $t \ll \tau_p^{TRR}$ , respectively. The effect of the finite dimensions of the polymer chain on the relaxation times of the normal modes was studied.