

УДК 541.64:539.199

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ДЕНДРИМЕРОВ МЕТОДОМ БРОУНОВСКОЙ ДИНАМИКИ. ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹

© 2004 г. С. В. Люлин*, А. В. Люлин**, А. А. Даринский*

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

**Dutch Polymer Institute and Department of Applied Physics, Technische Universiteit Eindhoven
P.O. Box 513 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

Поступила в редакцию 15.04.2003 г.

Принята в печать 11.09.2003 г.

Исследованы динамические свойства нейтральных и заряженных дендримеров в разбавленных растворах с помощью моделирования методом броуновской динамики. Учтены объемные, электростатические и гидродинамические взаимодействия. Выявлена иерархия масштабов динамических процессов в дендримерах, которые разделяются на три типа: движения как целого, флуктуация формы и размера (пульсационные движения), а также локальные движения на масштабах порядка одной связи. Изучено влияние всех рассмотренных взаимодействий на движения каждого типа. Проведено сравнение с предсказаниями теорий Рауза и Зимма. Ионизация концевых групп наиболее заметно проявляется в изменении их локальной ориентационной подвижности.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних лет дендримеры привлекают значительное внимание благодаря своим необычным свойствам, обусловленным их строением. Большинство растворимых в воде дендримеров содержит заряженные группы, как правило концевые. Поэтому поведение заряженных дендримеров в растворе представляет особый интерес. Ионизованные дендримеры имеют много практических применений, в основном связанных с использованием систем “гость–хозяин” (например, в качестве наноконтейнеров для транспортировки лекарств, белков и т.д.) [1–4].

Большинство теоретических работ посвящено исследованию равновесных свойств дендримеров. Welch и Muthukumar [5, 6] изучили некоторые равновесные статистические свойства заряженных дендримеров с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло. На сегодняшний день работы, посвященные динамическим свойствам

заряженных дендримеров, фактически отсутствуют. Однако подвижность дендримеров во многом определяет их практическое использование. Экспериментальному изучению заряженных дендримеров в растворе, образованию комплексов между ними и противоположно заряженными линейными цепями посвящены работы Кабанова с сотрудниками [7, 8]. Динамические свойства дендримеров исследуются в экспериментах по малоугловому нейтронному рассеянию, ЯМР и т.д. [9–12].

Существует только несколько теоретических работ, посвященных динамике нейтральных дендримеров в растворе [13–15]. Большинство из них используют модель Рауза для спейсеров – линейных участков цепей между точками ветвления дендримера. Модель Рауза предполагает, что спейсеры гибкие, и их длина достаточно велика по сравнению с длиной связи. Однако в реальных дендримерах спейсеры содержат только несколько мономеров и являются достаточно жесткими. Второе часто используемое упрощение, в частности в работе Cai и Chen [13] – пренебрежение объемными взаимодействиями. Для описания динамических свойств линейных полимеров в растворе такое пренебрежение оправдано. Для дендримеров, как было показано в ряде теоретических работ и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-33135 и 03-03-06379), фонда INTAS (грант 00-712), программ SUPERNET и SIMU Европейского научного фонда.

E-mail: serge@imc.macro.ru (Люлин Сергей Владимирович).

работ, посвященных компьютерному моделированию, учет этих взаимодействий кардинальным образом меняет равновесные свойства и структуру дендримера [14, 16–19]. Можно ожидать, что объемные взаимодействия существенно влияют и на динамику дендримера. Известно, что на динамику линейных цепей в растворе сильно влияют и гидродинамические взаимодействия, связанные с частичным увлечением растворителя при движении полимера.

Аналитическое решение уравнений движения с явным учетом объемных, электростатических и гидродинамических взаимодействий практически невозможно. Чтобы обойти эти трудности, Chen и Cai [14] использовали приближение предусреднения гидродинамических взаимодействий. Различные конфигурации дендримера строились с помощью метода Монте-Карло. Объемные взаимодействия между мономерами задавались моделью твердых сфер. Были рассчитаны коэффициенты диффузии и различные временные автокорреляционные функции, характеризующие динамику дендримеров разных генераций. Однако, как указывают сами авторы, использованный линеаризованный вариант уравнения Ланжевена приводит к неверным результатам при описании динамики флуктуаций размеров дендримера.

Нам известно только несколько работ, посвященных прямому компьютерному моделированию динамических свойств незаряженных дендримеров. Murat и Grest [18] методом молекулярной динамики исследовали модель нейтральных дендримеров генераций $g = 5-8$ в растворах различного качества. Основное внимание было уделено исследованию равновесных свойств дендримеров, таких как средний квадрат радиуса инерции, радиальная функция распределения плотности мономеров и их зависимость от числа генераций и качества растворителя. Из динамических характеристик была рассмотрена только автокорреляционная функция для квадрата радиуса инерции R_g^2 . Но большая погрешность в определении времен релаксации не позволила сделать количественных выводов о зависимости этих времен от числа генераций.

Karatasos с соавторами [19] провели моделирование методом молекулярной динамики серии АВ2 дендримеров генераций $g = 3-6$ в растворителе. Объемные взаимодействия между всеми час-

тицами в системе задавались потенциалом Леннарда-Джонса с параметрами, соответствующими θ -растворителю. Исследованные равновесные свойства дендримеров находятся в неплохом согласии с имеющимися экспериментальными данными для систем этого типа. Полученная зависимость коэффициента диффузии дендримера как целого от ММ согласуется с теоретическими расчетами на основе модели Зимма для условий θ -растворителя [14]. Следует упомянуть также изучение методом молекулярной динамики свойств дендримеров типа ПАМAM в воде с явным заданием потенциалов атом-атомных взаимодействий (Lee с соавторами [20]) как с явным заданием молекул воды, так и без них. Варьировали значения pH среды. В этой работе исследованы только структурные характеристики дендримеров. В целом следует отметить, что необходимость явного учета растворителя при моделировании методом молекулярной динамики полимеров в растворе требует значительно большего машинного времени, что ограничивает временной масштаб исследуемых релаксационных процессов.

При моделировании методом броуновской динамики движение макромолекулы в растворе описывается уравнением Ланжевена для системы связанных взаимодействующих броуновских частиц. При этом растворитель рассматривается как непрерывная вязкая среда. В большинстве случаев можно пренебречь инерционными членами в уравнениях движения. Это позволяет значительно сократить число моделируемых частиц в системе и увеличить масштаб рассматриваемых времен.

В предыдущей работе [17] метод броуновской динамики был применен нами для моделирования нейтральных и заряженных дендримеров в растворе с явным учетом объемных и электростатических взаимодействий. Были рассчитаны равновесные размеры и внутренняя структура дендримера в зависимости от числа генераций и интенсивности электростатических взаимодействий. В настоящей работе метод броуновской динамики используется для исследования динамических свойств нейтральных и заряженных дендримеров. Рассматривается та же модель дендримера, что и в работе [17], но дополнительно вводятся внутримолекулярные гидродинамические взаимодействия. Результаты моделирования сравни-

ваются с предсказаниями теорий, основанных на моделях Рауза–Зимма.

МОДЕЛЬ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Как и в работе [17], мы используем модель дендримера, состоящего из N одинаковых “бусинок” с коэффициентом трения ζ , соединенных жесткими связями длиной l . Спейсер между точками ветвления состоит из одной связи $s = 1$. При моделировании движения частиц используется конечно-разностная численная схема, основанная на уравнении Егмак–McCammon [21]:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \frac{\Delta t}{k_B T} \sum_j D_{ij}^0 \mathbf{F}_j^0 + \Phi_i^0(\Delta t), \quad (1)$$

где $\mathbf{r}_i^0$ и $\mathbf{r}_i$ радиус-векторы i -й “бусинки” ($i = 0$ соответствует центральному мономеру дендримера) перед и после шага интегрирования, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, D_{ij}^0 – тензор диффузии, Δt – шаг интегрирования, Φ_i^0 – случайная броуновская сила, действующая на i -тую “бусинку” со стороны растворителя, $\mathbf{F}_j^0$ – сумма потенциальных сил и сил реакции связей, действующих на j -тую “бусинку” со стороны других частиц дендримера. Более подробно используемый алгоритм моделирования и построения начальной конфигурации дендримера описан в работе [17] (см. также работы [22–26]).

Объемные взаимодействия задаются отталкивающим потенциалом Леннарда–Джонса U_L , соответствующим атермическому растворителю [17].

Как и в работе [17], мы рассматриваем модель дендримера, у которого заряжены только концевые группы. Электростатические взаимодействия “бусинок” с зарядом $|q| = 1$ задаются потенциалом Дебая–Хюккеля с радиусом Дебая r_D .

Главное отличие от предыдущей работы [17] состоит в учете гидродинамических взаимодействий. Для сравнения проведены также расчеты для протекаемой модели дендримера. Гидродинамические взаимодействия вводятся с помощью тензора Rotne–Prager–Yamakawa [27]. Диагональные элементы тензора диффузии D_{ii} определены как

$$D_{ii}^{(\alpha\beta)0} = (k_B T / \zeta) \delta_{\alpha\beta} \quad (2)$$

($\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера).

Недиагональные компоненты тензора диффузии представляются в виде

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = h(\pi/3)^{1/2} (3k_B T / 4\zeta) (l/R_{ij}) \times \left[\left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta}{R_{ij}^2} \right) + \frac{2a^2}{3R_{ij}^2} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{3R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta}{R_{ij}^2} \right) \right] \quad (3a)$$

для $R_{ij} = |\mathbf{R}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \geq 2a$,

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = (k_B T / \zeta) \left[\left(1 - \frac{9R_{ij}}{32a} \right) \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{32a} \left(\frac{R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta}{R_{ij}^2} \right) \right] \quad (3b)$$

для $R_{ij} < 2a$

Здесь R_{ij} – расстояние между i -й и j -й “бусинками” с гидродинамическим радиусом a . Сила гидродинамических взаимодействий определяется параметром $h = (3/\pi)^{1/2} \zeta / (6\pi\eta_s l)$, где η_s – вязкость растворителя. Рассмотрена протекаемая ($h = 0$) и непротекаемая ($h = 0.25$) модели дендримера. Последнему случаю соответствует величина гидродинамического радиуса “бусинки” $a = 0.257l$ [23].

В настоящей работе использованы безразмерные величины, выраженные в единицах длины связи l , энергии $k_B T$, времени $\zeta l^2 / k_B T$ и трансляционного трения “бусинки” $\zeta = 6\pi\eta_s a$. Безразмерный шаг интегрирования $\Delta t = 10^{-4}$. Это значение Δt было выбрано для того, чтобы максимальное перемещение “бусинки” за один шаг не превышало 10% от длины связи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По аналогии с линейной цепочкой в растворе все динамические процессы в дендримере можно разделить на три типа: трансляционная и ориентационная подвижность дендримера как целого; флуктуации размера и формы дендримера; локальные движения на масштабах порядка длины мономера. Каждый из этих типов движения обсуждается ниже в отдельности.

Движения как целое

Поступательная диффузия. Для определения коэффициента поступательной диффузии дендримера D мы рассчитали временную зависимость

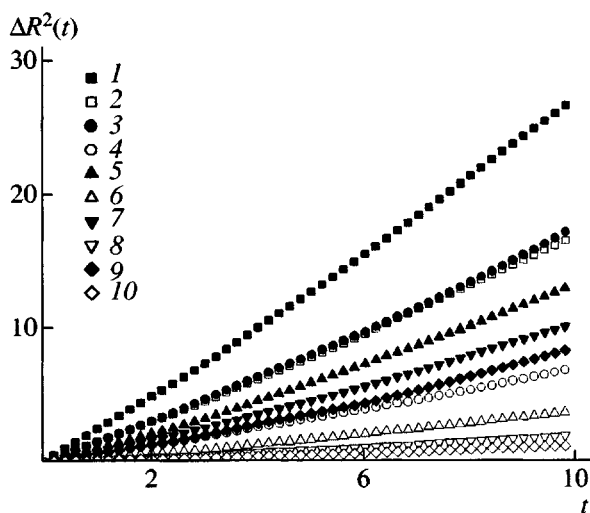


Рис. 1. Временная зависимость среднеквадратичного смещения центра масс $\langle \Delta R^2(t) \rangle$ нейтрального дендримера различных генераций $g = 0$ (1, 2), 1 (3, 4), 2 (5, 6), 3 (7, 8) и 4 (9, 10); $h = 0.25$ (1, 3, 5, 7, 9) и 0 (2, 4, 6, 8, 10).

среднеквадратичного смещения центра масс дендримера $\langle \Delta R^2(t) \rangle$ (рис. 1). При больших временах эти зависимости линейны. Величина D может быть найдена из уравнения Эйнштейна

$$\langle \Delta R^2(t) \rangle = 6Dt \quad (4)$$

Достаточно надежные данные для D могут быть получены только тогда, когда среднеквадратичное смещение превышает среднеквадратичные размеры дендримера (квадрат радиуса инерции R_g^2). В силу ограниченности машинного времени нам удалось получить величины коэффициента самодиффузии для протекаемых дендримеров вплоть до генерации $g = 3$ и для непротекаемых дендримеров – до генерации $g = 4$.

Для броуновской частицы с коэффициентом трансляционного трения ζ_{self} коэффициент самодиффузии D рассчитывается как $D = \frac{k_B T}{\zeta_{self}}$. Для протекаемой модели дендримера ζ_{self} равен сумме коэффициентов трения отдельных “бусинок” ζ :

$$\zeta_{self} = N\zeta \quad (5)$$

Следовательно, для протекаемой модели $D = 1/N$. Результаты моделирования согласуются с этим предсказанием (рис. 2а).

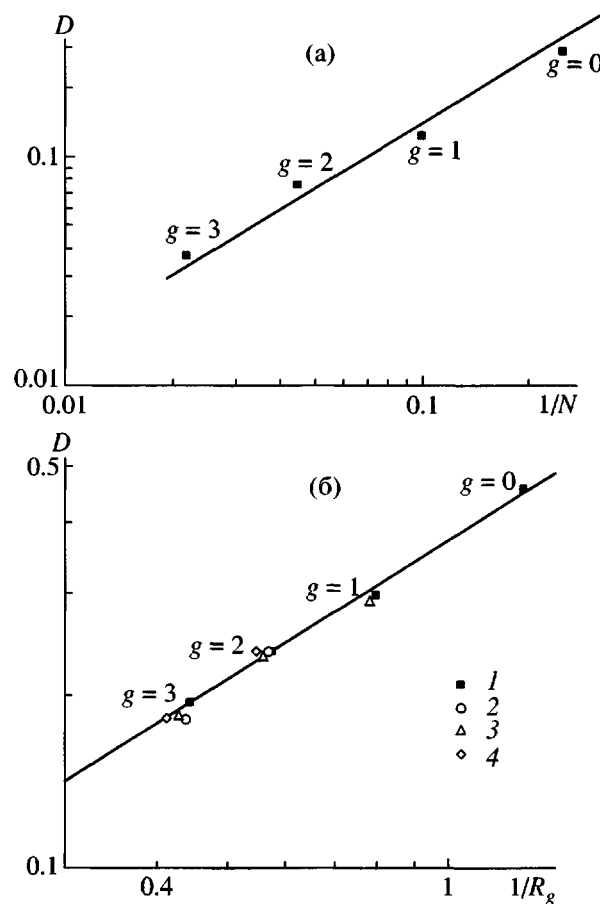


Рис. 2. Зависимость коэффициента самодиффузии D для протекаемой модели от $1/N$ (а) и для непротекаемой модели от $1/R_g$ (б). а: $h = 0$, нейтральные дендримеры; б: $h = 0.25$, 1 – нейтральный дендример, 2–4 заряженные дендримеры, $r_D = 0.8$ (2), 1.54 (3), 8.96 (4). Сплошные линии соответствуют наклону, равному 1 (а) и 0.8 (б).

Как и следовало ожидать, для непротекаемой модели дендримера коэффициент диффузии больше, чем для протекаемой. На рис. 1 показана его зависимость от обратного радиуса инерции $1/R_g$ ($R_g = \sqrt{R_g^2}$, где R_g^2 – среднеквадратичный радиус инерции дендримера, рассчитанный в работе [17]). Эта зависимость описывается степенной функцией $D \sim R_g^{-0.8}$. В нашей работе гидродинамические взаимодействия учитываются явным образом без использования приближения предсудреждения.

Можно сравнить наши результаты с данными расчетов коэффициентов диффузии в работе Cai и Chen [14] для модели дендримера, состоящего из жестких сферических частиц при использовании

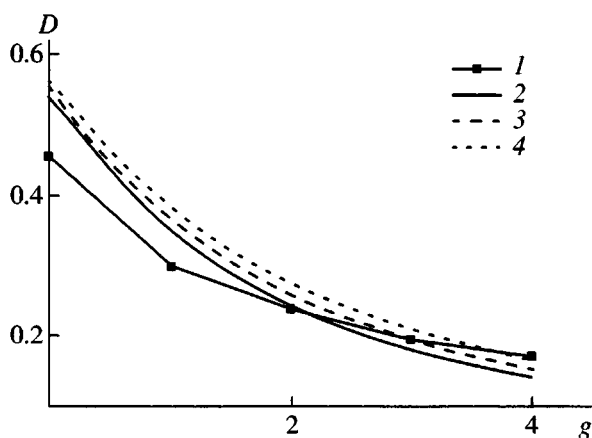


Рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии D нейтрального дендримера от числа генераций для непротекаемой модели, $h = 0.25$ (1). Результаты Cai и Chen [14] для дендримера с исключенным объемом и предусредненными гидродинамическими взаимодействиями при различных приближениях для гидродинамических взаимодействий приведены для сравнения. Приближения Фиксана (2), Зимма (3) и Кирквуда (4).

различных методов (Фиксмана, Зимма и Кирквуда) предусреднения гидродинамических взаимодействий (рис. 3). Хотя значения коэффициентов диффузии, полученные в результате моделирования, не слишком сильно отличаются от предсказаний теории, их зависимость от числа генераций g оказывается более слабой [14].

Коэффициенты диффузии дендримеров как целого были рассчитаны Karatasos с соавторами [19] методом молекулярной динамики для модели дендримера со спейсером, состоящим из двух связей в θ -растворителе. Коэффициент диффузии зависел от числа частиц в дендримере как $D \sim N^{-0.5}$. В то же время для радиуса инерции было получено $R_g \sim N^x$ с $x = 0.35 \pm 0.03$. Таким образом, результаты работы [19] предсказывают для случая θ -растворителя зависимость коэффициента диффузии от радиуса инерции ($D \sim R_g^{-1.4}$) более сильную, чем наша ($D \sim R_g^{-0.8}$) для дендримера в атермическом растворителе.

Непротекаемый дендример можно рассматривать как шар с некоторым радиусом R_h (гидродинамический радиус дендримера), коэффициент трения ζ_{self} которого описывается уравнением Стокса (в нашей модели $\zeta = 6\pi\eta a = 1$):

$$\zeta_{self} = 6\pi\eta R_h = R_h/a \quad (6)$$

Следовательно, $R_h \sim R_g^{\sim}$. Значение R_h оказывается несколько меньше, чем R_g для дендримеров всех генераций. Этот вывод находится в согласии с результатами, полученными La Ferla с соавторами [28, 29] для идеального дендримера (без объемных взаимодействий) и дендримера в хорошем растворителе при различных значениях параметра объемных взаимодействий.

Величины коэффициентов диффузии для заряженных дендримеров с гидродинамическим взаимодействием чуть уменьшаются с ростом радиуса Дебая. Однако одновременно растут и значения радиуса инерции (см. работу [17]). В результате зависимость коэффициента самодиффузии D для непротекаемой модели от $1/R_g$ для заряженных дендримеров (рис. 2б) практически совпадает с такой же зависимостью для нейтральных. Следовательно, соотношение $R_h \sim R_g^{0.8}$ справедливо и для заряженных дендримеров.

Вращение дендримера как целого. Вращательная подвижность дендримера может быть охарактеризована с помощью корреляционной функции $C_e(t)$

$$C_e(t) = \langle \mathbf{e}_g(0) \mathbf{e}_g(t) \rangle \quad (7)$$

для единичного вектора $\mathbf{e}_g = \frac{\mathbf{Q}_g}{|\mathbf{Q}_g|}$, где

$$\mathbf{Q}_g = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_0, \quad (8)$$

$\mathbf{Q}_g$ – вектор, соединяющий центральный узел дендримера с одной из концевых частиц, $\mathbf{r}_e$ – радиус-вектор e -й концевой группы для дендримера генерации g , вектор $\mathbf{r}_0$ характеризует положение центрального узла (ядра) дендримера.

Усреднение в уравнении (7) проводится по времени счета и по всем концевым частицам. Пример временной зависимости $C_e(t)$ показан на рис. 4. На этой зависимости можно выделить два участка: быстрый спад на малых временах и более медленный спад на больших временах. Эти два участка можно связать с поворотами вектора $\mathbf{e}_g$ на фоне неподвижного дендримера и вращением дендримера как целого. Характерное время этого вращения может быть определено из наклона функции $\ln C_e(t)$ при больших временах.

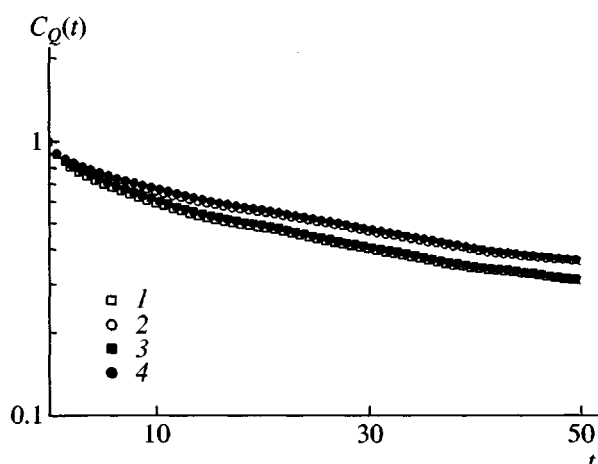


Рис. 4. Временная зависимость автокорреляционных функций $C_Q(t)$ (1, 2) и $C_e(t)$ (3, 4) для дендримера генерации $g = 4$, непротекаемая модель, $h = 0.25$. 1, 3 – нейтральный дендример, 2, 4 – заряженный дендример, $r_D = 1.54$.

Для связи этого времени с коэффициентом диффузии и размерами дендримера можно предположить скейлинговую зависимость

$$\tau \sim R_g^2/D \quad (9)$$

Рисунок 5 показывает, что эта зависимость действительно выполняется для нейтральных и заряженных дендримеров.

Релаксация вектора мономер–ядро. В работах Cai и Chen [13, 14] рассматривалась релаксация самого вектора мономер–ядро $\mathbf{Q}_g$. В релаксацию этого вектора может вносить вклад как флуктуация его величины, так и его поворот. Для исследования динамики этой величины для нашей модели были рассмотрены соответствующие автокорреляционные функции

$$C_Q(t) = \frac{\langle \mathbf{Q}_g(0) \mathbf{Q}_g(t) \rangle}{\langle Q_g^2 \rangle} \quad (10)$$

Типичная временная зависимость $C_Q(t)$ на примере дендримера генерации $g = 4$ представлена на рис. 4. Характеристическое время релаксации τ_r функции $C_Q(t)$ может быть рассчитано как

$$C_Q(\tau_r) = 1/e \quad (11)$$

Времена τ_r для нейтральных дендримеров с гидродинамическими взаимодействиями и без них показаны на рис. 6а. Для протекаемой модели

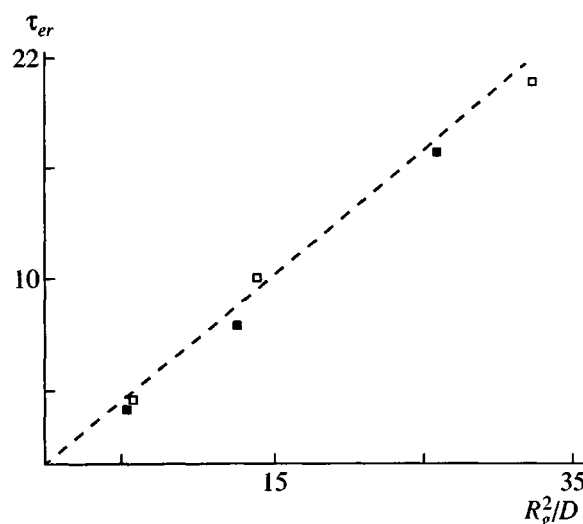


Рис. 5. Зависимость времен релаксации τ_{er} от R_g^2/D для нейтральных (темные точки) и заряженных ($r_D = 8.96$) дендримеров (светлые) генераций $g = 1-3$, непротекаемая модель, $h = 0.25$.

дендримера с исключенным объемом зависимость таких времен от числа “бусинок” в цепи получена в виде $\tau_r \sim N^{1.6}$. Найденные времена сравнены с предсказаниями Cai и Chen [13] (модель Рауза) для идеального дендримера

$$\tau_r = 2^{g+2} \zeta / K, \quad (12)$$

где K – эффективная силовая константа для пружинки, соединяющей две соседние точки ветвления ($K = 3k_B T / l^2$, l^2 – среднеквадратичное расстояние между двумя соседними точками ветвления), ζ – коэффициент трения мономера. Число мономеров N в дендримере генерации g пропорционально 2^{g+2} . Таким образом, уравнение (12) предсказывает линейную зависимость τ_r от N . Заметим, что время релаксации вектора, соединяющего концы цепи из N мономеров, для модели Рауза пропорционально N^2 . Более слабая (по сравнению с нашей) молекулярно-массовая зависимость для времени релаксации τ_r , полученная Cai и Chen связана, по-видимому, с отсутствием объемных взаимодействий в их фантомной модели дендримера [13].

Для дендримеров с гидродинамическими взаимодействиями мы установили более слабую зависимость $\tau_r \sim N^{1.3}$ по сравнению с протекаемой моделью. Найденные значения времен релаксации τ_r

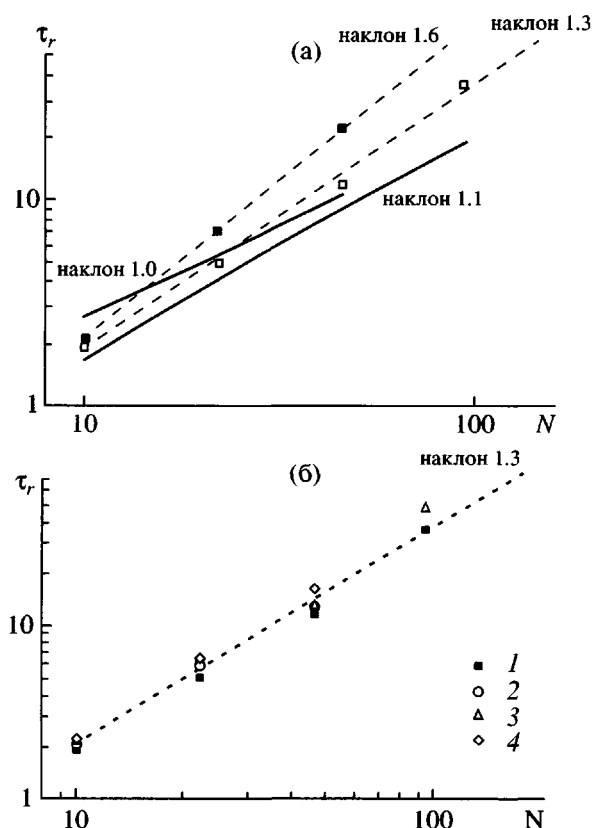


Рис. 6. Зависимость времен релаксации τ_r от числа мономеров для нейтральных дендримеров в случае протекаемой (темные точки) и непротекаемой (светлые) моделей (а) и для заряженных дендримеров при различных значениях радиуса Дебая, непротекаемая модель, $h = 0.25$ (б). а: результаты Cai и Chen [13, 14] показаны сплошными линиями, полужирная прямая – модель Рауза [13], тонкая – модель Зимма [14]; б: 1 – нейтральный дендример, 2–4 – заряженный дендример, $r_D = 0.8$ (2), 1.54 (3), 8.96 (4).

могут быть сопоставлены с соответствующими временами, полученными Cai и Chen [14] для модели дендримера с предусредненными гидродинамическими взаимодействиями (рис. 6а). Для непротекаемой модели теория также дает меньшие значения времен τ_r , с более слабой зависимостью от молекулярной массы N ($\tau_r \sim N^{1.1}$) по сравнению с результатами моделирования (рис. 6а).

Для заряженных дендримеров времена релаксации τ_r немного увеличиваются с ростом радиуса Дебая r_D , достигая насыщения при больших значениях r_D (рис. 7). Однако величина показателя степенной зависимости $\nu \sim 1.3$ совпадает с полученной для нейтральных дендримеров (рис. 6б).

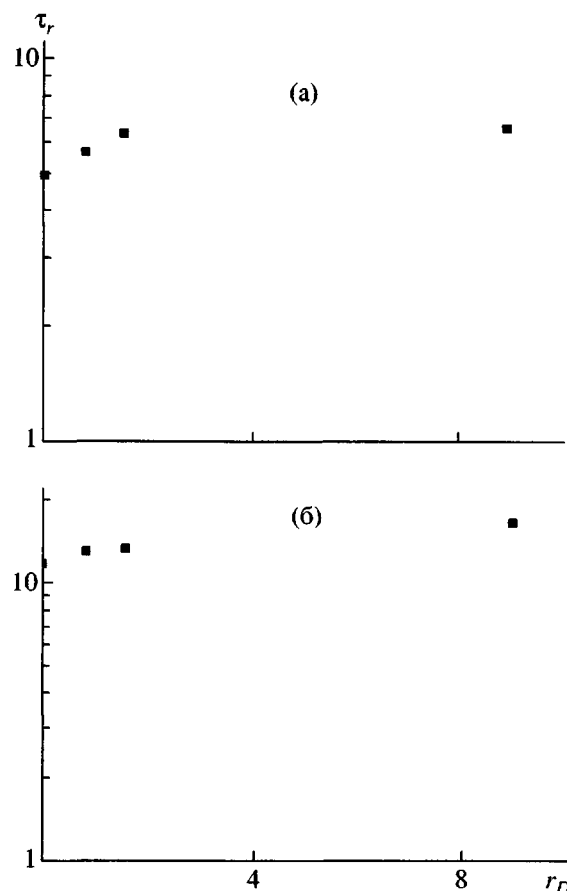


Рис. 7. Зависимость времен релаксации τ_r от величины радиуса Дебая r_D для заряженных дендримеров генераций $g = 2$ (а) и 3 (б), непротекаемая модель.

Величины времен релаксации практически не меняются при значениях радиуса Дебая $r_D \geq 2$.

Для анализа причины различий теоретических предсказаний Cai и Chen и полученных нами результатов для времен τ_r , мы сопоставили корреляционную функцию $C_Q(t)$ с корреляционной функцией соответствующего единичного вектора $C_e(t)$. Для нейтральных и заряженных дендримеров эти функции практически совпадают (рис. 5). Это означает, что релаксация вектора мономер-ядро в нашей модели определяется в основном его поворотом, а вклад флуктуаций его величины мал, что связано с жесткостью спейсеров в нашей модели. Cai и Chen [13, 14] рассматривали дендримеры с гибкими спейсерами, описываемыми моделью субцепей. Для таких мягких моделей вклад внутренних движений в релаксацию вектора мономер-ядро значителен. Поэтому для дендримеров с гибкими спейсерами наблюдается более

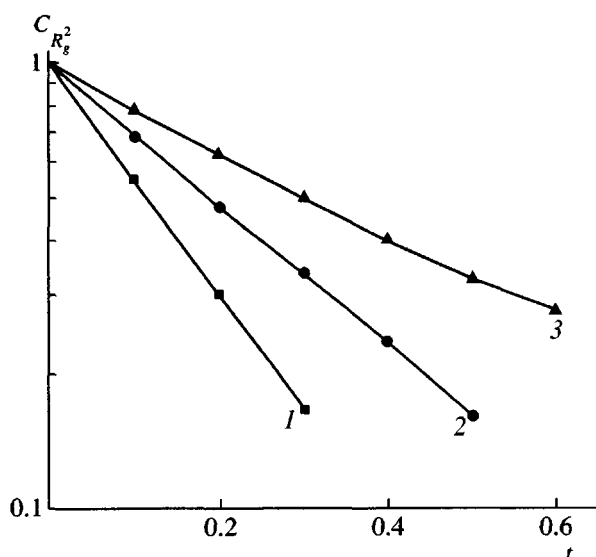


Рис. 8. Характерные временные зависимости корреляционной функции $C_{R_g^2}(t)$ для нейтральных дендримеров генераций $g = 1$ (1), 2 (2) и 3 (3), непротекаемая модель.

слабая зависимость $\tau_r(N)$ по сравнению с нашими результатами для дендримеров с жесткими спейсерами между точками ветвления (рис. 6а).

Флуктуации размеров дендримера

Автокорреляционная функция квадрата радиуса инерции. Динамика флуктуаций размера дендримера может быть охарактеризована автокорреляционной функцией $C_{R_g^2}(t)$ для квадрата радиуса инерции

$$C_{R_g^2}(t) = \frac{\langle R_g^2(0)R_g^2(t) \rangle - \langle R_g^2 \rangle^2}{\langle R_g^4 \rangle - \langle R_g^2 \rangle^2} \quad (13)$$

Релаксация функции $C_{R_g^2}(t)$ происходит только благодаря внутренним движениям в дендримере. Вращение дендримера как целого не влияет на релаксацию функции $C_{R_g^2}(t)$. На рис. 8 показаны характерные временные зависимости функции $C_{R_g^2}(t)$ для нейтральных дендримеров генераций $g = 1-3$.

Характерные времена $\tau_{R_g^2}$, определенные как $C_{R_g^2}(\tau_{R_g^2}) = e^{-1}$, приведены на рис. 9. Времена ре-

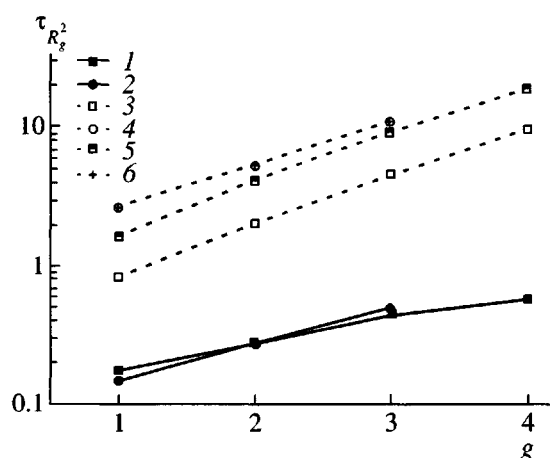


Рис. 9. Зависимость времени релаксации $\tau_{R_g^2}$ (1, 2) от числа генераций g для нейтральных дендримеров: 1 – непротекаемая модель и 2 – протекаемая. Зависимости $\tau_{R_g^2}(g)$ (3, 4) и $\tau_r(g)$ (5, 6), полученные Cai и Chen [13, 14] для модели с гидродинамическими взаимодействиями и исключенным объемом (3, 5) и без них (4, 6), показаны для сравнения.

лаксации $\tau_{R_g^2}$ значительно меньше, чем времена τ_r , рассчитанные ранее (рис. 6). Murat и Grest [18] при моделировании методом молекулярной динамики также получили, что $\tau_{R_g^2} < \tau_r$. В то же время для модели, рассмотренной в работе Cai и Chen [13, 14], $\tau_{R_g^2}$ совпадают с τ_r . Для протекаемой модели дендримера [13] равенство $\tau_{R_g^2} = \tau_r$ может быть связано с использованием фантомной вязкоэластической модели без объемных взаимодействий. Для модели с предусредненными гидродинамическими взаимодействиями и наличием объемных взаимодействий Cai и Chen отмечают, что равенство $\tau_{R_g^2} = \tau_r$ является артефактом теории из-за использования линеаризованного варианта уравнения Ланжевена [14], в действительности $\tau_{R_g^2}$ должно быть меньше τ_r . Наши результаты подтверждают эти выводы. Интересно, что в отличие от предсказаний Cai и Chen [13, 14] полученные времена $\tau_{R_g^2}$ слабо изменяются при введении гидродинамических взаимодействий. Это означает, что времена релаксации $\tau_{R_g^2}$ связаны с локальными процессами в дендримере, которые

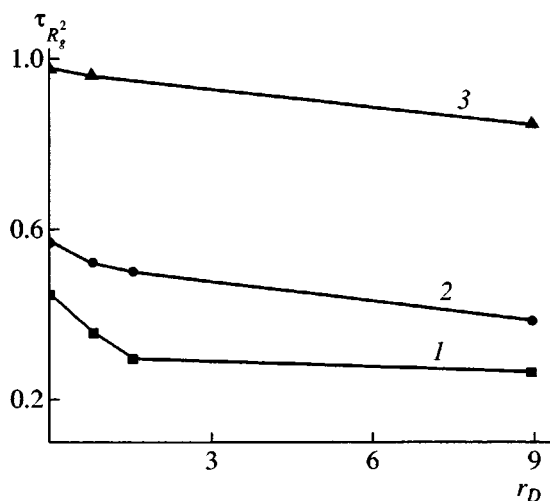


Рис. 10. Зависимость времени релаксации $\tau_{R_g^2}$ от величины радиуса Дебая для дендримеров генераций $g = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3), непротекаемая модель.

слабо чувствительны к наличию гидродинамических взаимодействий.

Зависимость времен релаксации $\tau_{R_g^2}$ от числа генераций g оказывается слабее предсказанной теоретически [13, 14] (рис. 9). Времена релаксации, полученные в экспериментах по нейтронному рассеиванию Stark с соавторами [9] для карбосиловых дендримеров, как и времена релаксации, получаемые из времен T_1 и T_2 в экспериментах по ЯМР для дендримеров РАМАМ [11, 12], также демонстрируют более слабую зависимость от g по сравнению с предсказаниями Cai и Chen [13, 14].

Для заряженных дендримеров увеличение радиуса Дебая ведет к уменьшению времени релаксации $\tau_{R_g^2}$ (рис. 10). Введение электростатических взаимодействий вызывает увеличение внутреннего напряжения в дендримере и соответственно увеличение его эффективной жесткости, результатом чего является уменьшение времен релаксации (рис. 10).

Релаксация флуктуаций вектора центр масс-ядро. Cai и Chen [13] рассмотрели релаксацию флуктуаций вектора центр масс-ядро дендримера S :

$$S = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \quad (14)$$

Соответствующая корреляционная функция C_S определяется как

$$C_S(t) = \frac{\langle S(0)S(t) \rangle}{\langle S^2 \rangle} \quad (15)$$

и характеризуется временем релаксации τ_{com} . Для протекаемой модели дендримера без объемных взаимодействий с гибкими спейсерами Cai и Chen получили выражение для этих времен в виде $\tau_{com} \sim \zeta / (K(3 - 2\sqrt{2} \cos(\pi/(g+1))))$ [13].

Мы рассчитали функцию C_S для нашей модели. Соответствующие величины τ_{com} в зависимости от числа генераций g показаны для нейтральных (рис. 11а) и заряженных (рис. 11б) дендримеров. Чтобы сравнить наши результаты с соответствующими теоретическими предсказаниями, мы положили среденквадратичную длину спейсера l^2 в выражении для модуля эластичности

$$K = \frac{3k_B T}{l^2}$$

равной квадрату длины связи в нашей

модели. Наблюдается существенное различие между предсказаниями теории и результатами метода броуновской динамики. Модель Рауза [13] предсказывает практически линейную зависимость времен τ_{com} от числа генераций g . Времена релаксации τ_{com} , найденные с помощью метода броуновской динамики, немонотонно зависят от g . При малых значениях g времена τ_{com} превышают теоретические значения, затем проходят через максимум и уменьшаются при больших значениях числа генераций g . Интересно, что полученные при моделировании времена τ_{com} имеют одинаковую зависимость от числа генераций g как для протекаемой, так и для непротекаемой моделей. Для заряженных дендримеров характер зависимости $\tau_{com}(g)$ остается тем же, однако сами времена уменьшаются с увеличением радиуса Дебая (рис. 11б).

Мы полагаем, что различие в зависимости τ_{com} от g между результатами, полученными методом броуновской динамики, и предсказаниями Cai and Chen [13] связано с гибкостью спейсеров и отсутствием объемных взаимодействий в теоретической модели. Для гибких спейсеров [13] рост числа генераций g приводит к увеличению времен релаксации τ_{com} из-за повышения эффективного ко-

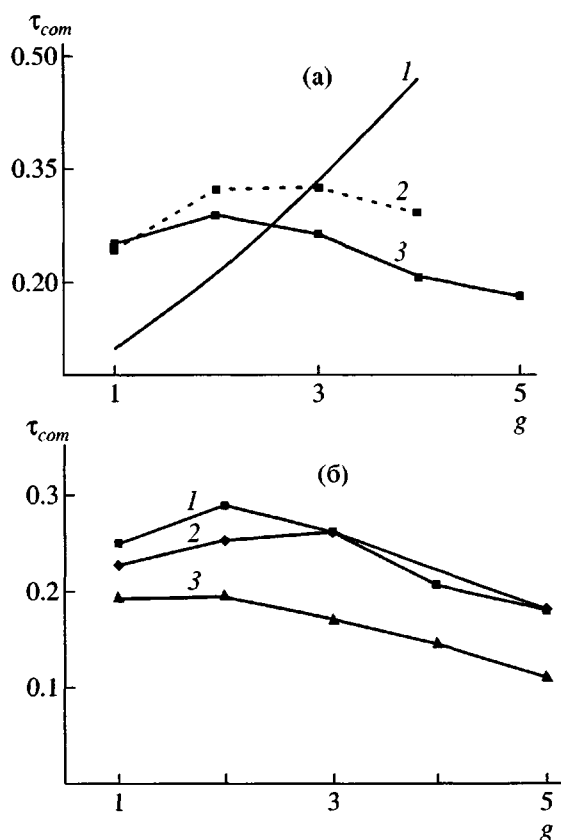


Рис. 11. Зависимость времени релаксации τ_{com} от числа генераций g для нейтральных (а) и для заряженных дендримеров (б). а: 1 – модель Рауза [13], 2 – протеканная модель, 3 – непротеканная модель; б: непротеканная модель; 1 – нейтральный дендример; 2, 3 – заряженный дендример, $r_D = 0.8$ (2) и 100 (3).

эффицента трения всего дендримера. В то же время гибкость его спейсеров не меняется. Наш дендример имеет жесткие спейсеры. Поэтому при увеличении числа генераций вследствие объемных взаимодействий внутренние напряжения в дендримере возрастают. Это приводит к увеличению общей жесткости дендримера. При малых g основной вклад в изменение τ_{com} от g вносит рост общего трения и времена релаксации увеличиваются. При больших g начинает сказываться эффект повышения жесткости дендримера, уменьшающий времена релаксации. Совокупность этих факторов и приводит к наблюдаемой немонотонной зависимости τ_{com} от числа генераций g (рис. 11).

Локальная ориентационная подвижность. Локальная ориентационная подвижность отдельных связей внутри дендримера может быть охарактер-

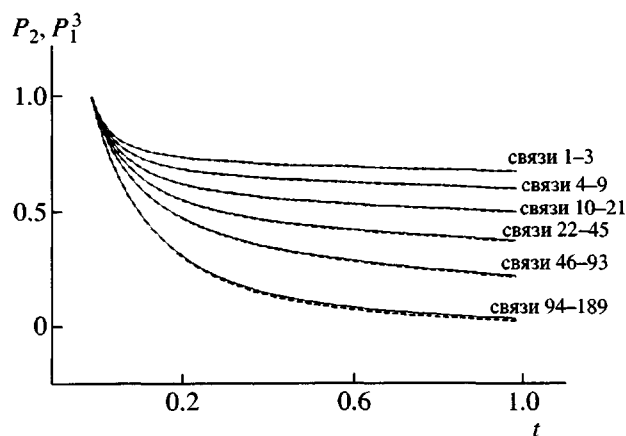


Рис. 12. Временная зависимость автокорреляционных функций P_2 (сплошные кривые) и P_1^3 (штриховые) для нейтрального дендримера генерации $g = 5$, непротеканная модель, $h = 0.25$. Связи 1–3 присоединены к ядру, связи 94–189 являются терминальными для дендримера генерации $g = 5$.

ризована автокорреляционными функциями P_1 и P_2 :

$$P_1(t) = \langle \mathbf{b}_i(0) \mathbf{b}_i(t) \rangle, \quad (16)$$

$$P_2(t) = \frac{3}{2} \left(\langle \mathbf{b}_i(0) \mathbf{b}_i(t) \rangle^2 - \frac{1}{3} \right), \quad (17)$$

где $\mathbf{b}_i(t)$ – единичный вектор для i -й связи.

Для жесткой гантели существует простое соотношение между P_1 и P_2 [30]:

$$P_2(t) = P_1^3(t) \quad (18)$$

Данное соотношение оказалось справедливым для всех исследованных дендримеров для протеканной и для непротеканной моделей. Пример такого равенства приведен на рис. 12 для непротеканной модели.

При дальнейшем анализе мы рассматриваем только автокорреляционную функцию $P_1(t)$. Результаты моделирования показывают, что гидродинамические взаимодействия и изменение радиуса Дебая существенно влияют на динамику связей, относящихся к генерации $g = 0$ (связи 1–3) (рис. 13 и 14). Увеличение радиуса Дебая ведет к более медленной релаксации P_1 . Влияние электростатических взаимодействий ослабевает для связей следующих генераций (рис. 13). Введение

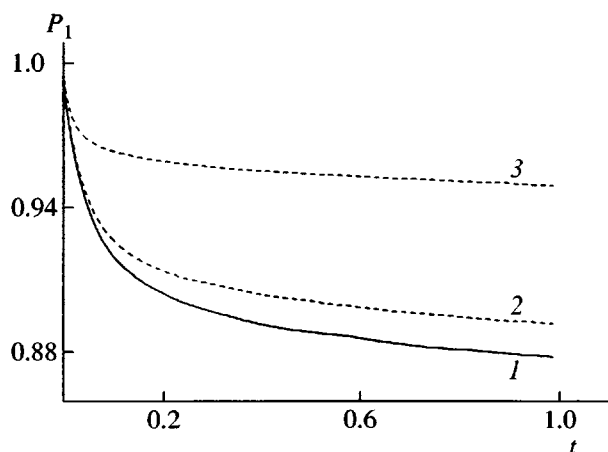


Рис. 13. Автокорреляционная функция P_1 для первых трех связей, присоединенных к ядру для дендримера генерации $g = 5$ при различных значениях радиуса Дебая, непротекаемая модель. 1 – нейтральный дендример, 2, 3 – заряженный дендример, $r_D = 0.8$ (2) и 8.96 (3).

гидродинамических взаимодействий вызывает некоторое ускорение ориентационной подвижности по сравнению с протекаемой моделью (рис. 14). Этот эффект усиливается для больших генераций ($g > 3$). На зависимостях P_1 можно выделить два участка – быстрый и более медленный. Наклон при больших временах, отвечающий более медленному процессу, практически совпадает с наклоном корреляционной функции $C_e(t)$ для единичного вектора. Мы предполагаем, что два типа процессов вносят вклад в релаксацию P_1 . Начальная стадия релаксации (до времен $t \sim 0.1$ – 0.2) может происходить благодаря более быстрым “пульсационным” движениям в дендримере. Релаксация на больших временах связана с вращательными движениями дендримера как целого.

За исключением дендримера генерации $g = 0$, состоящего из четырех “бусинок”, P_1 для концевых групп ведут себя одинаково для дендримеров различных генераций (рис. 15а). Гидродинамические взаимодействия также не оказывают заметного влияния на P_1 концевых групп. Такое сходство в поведении как для протекаемой, так и для непротекаемой моделей, по-видимому, связано с тем, что терминальные группы могут двигаться достаточно независимо. Karatasos с соавторами [19] при моделировании методом молекулярной динамики также показал независимость ориентационных времен релаксации концевых групп от размера дендримера до генераций $g = 6$ для своей

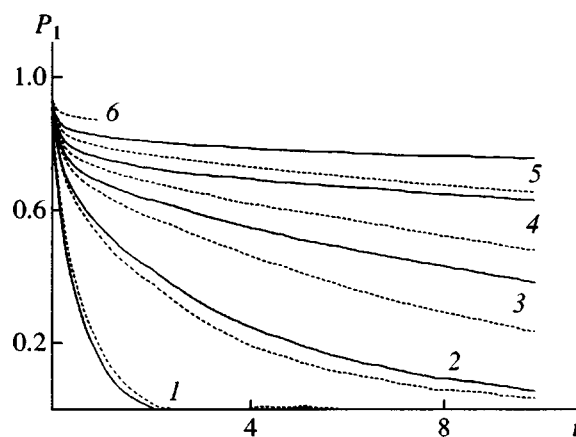


Рис. 14. Влияние гидродинамических взаимодействий на автокорреляционную функцию P_1 для первых трех связей, присоединенных к ядру, для нейтральных дендримеров генераций $g = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6); $h = 0$ (сплошные кривые) и 0.25 (штриховые).

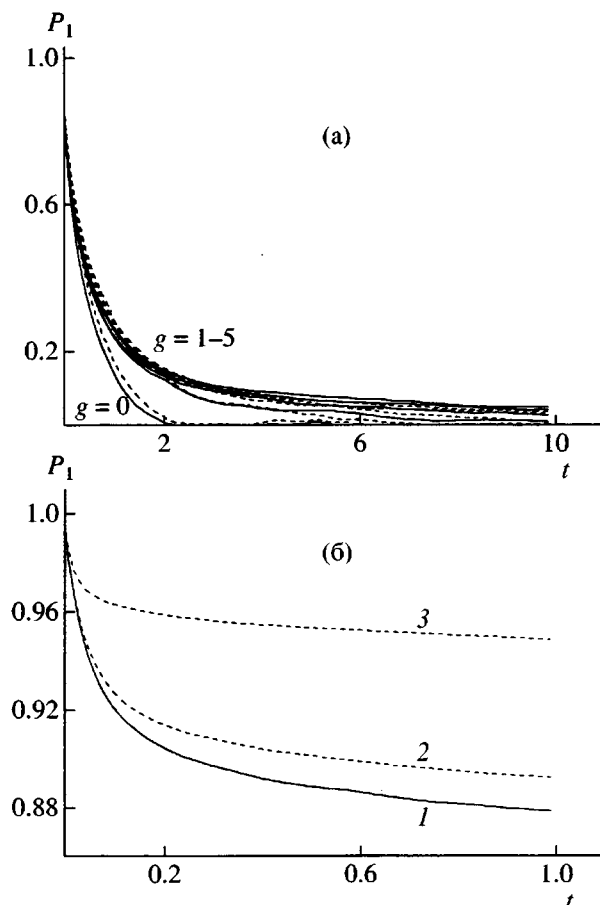


Рис. 15. Автокорреляционная функция P_1 для терминальных групп для нейтральных дендримеров генераций $g = 0$ – 5 , $h = 0.25$ (штриховые линии) и 0 (сплошные) (а), а также для нейтральных (1) и заряженных (2, 3) дендримеров генераций $g = 5$, $h = 0.25$ при $r_D = 0.8$ (2) и 8.96 (3).

модели дендримера с длиной спейсера $s = 2$. Малая чувствительность вращательной подвижности концевых групп к числу генераций в дендримере была продемонстрирована экспериментально в работах Stark с соавторами [9] для дендримров с фторированными концевыми группами.

Ионизация терминальных групп оказывает заметное влияние на их подвижность. Для заряженных дендримеров спад P_1 для терминальных групп замедляется с ростом радиуса Дебая (рис. 15б).

Вероятно, это связано с общим ужесточением дендримера с ростом интенсивности электростатических взаимодействий, приводящим к усилению корреляции между вращением концевых групп и вращением дендримера как целого.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu M.J., Frechet M.J. // *Pharm. Sci Technol. Today*. 1999. V. 2. № 10. P. 393.
2. Jansen J.F.G.A., de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W. // *Science*. 1994. V. 266. P. 1226.
3. Service R. // *Science*. 1995. V. 267. P. 458.
4. Szoka F.C., Haensler Jr., Haensler J. // *Pat.* 93-92200 USA.
5. Welch P., Muthukumar M. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5892.
6. Welch P., Muthukumar M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 16. P. 6159.
7. Kabanov V.A., Zevin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.
8. Kabanov V.A., Sergeyev V.G., Pyshkina O.A., Zinchenko A.A., Zevin A.B., Joosten J.G.H., Brackman J., Yoshikawa K. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 26. P. 9587.
9. Stark B., Stuhn B., Frey H., Lach C., Lorenz K., Frick B. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5415.
10. Emran S.K., Newkome G.R., Weis C.D., Harmon J.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 16. P. 2025.
11. Meltzer D., Tirrel D.A., Jones A.A., Ingelefield P.T., Hedstran D.M., Tomalia D.A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 18. P. 4541.
12. Meltzer D., Tirrel D.A., Jones A.A., Ingelefield P.T. // *Macromolecules* 1992, V. 25. № 18. P. 4549.
13. Cai Ch., Chen Zh.Yu. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 17. P. 5104.
14. Chen Zh.Yu., Cai Ch. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 16. P. 5423.
15. Ganazolli F., La Ferla R., Raffaini G. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 12. P. 4222.
16. Boris D., Rubinstein M. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 22. P. 7251.
17. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А. // *Высокомолек. соедин. А*. 2004. Т. 46. № 2. С. 321.
18. Murat M., Grest G. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 4. P. 1278.
19. Karatasos K., Adolf D.B., Davies G.R. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 11. P. 5310.
20. Lee I., Athey B.D., Wetzel A.W., Meixner W., Baker J.R. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 11. P. 4510.
21. Ermak D.L., McCammon J.A. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. № 4. P. 1352.
22. Ryckaert J.-P., Bellemans A. // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 30. № 1. P. 123.
23. Lyulin A.V., Davies G.R., Adolf D.B. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 9. P. 3294.
24. Lyulin A.V., Davies G.R., Adolf D. / *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 18. P. 6899.
25. Lyulin A.V., Adolf D.B., Davies G.R. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 11. P. 3783.
26. Lyulin A.V., Adolf D.B., Davies G.R. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 25. P. 8818.
27. Rotne J., Prager S. // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 4831.
28. La Ferla R. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 2. P. 688.
29. Ganazolli F., la Ferla R., Terragni G. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 17. P. 6611.
30. Gotlib Yu.Ya., Balabaev N.K., Darinski A.A., Neelov I.M. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. P. 602.

Brownian Dynamics Simulation of Charged Dendrimers: Dynamic Properties

S. V. Lyulin*, A. V. Lyulin, and A. A. Darinskii***

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

***Dutch Polymer Institute and Department of Applied Physics, Technische Universiteit Eindhoven,
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands*

Abstract—The dynamic properties of neutral and charged dendrimers in dilute solutions are studied using the method of Brownian dynamics simulation. Excluded-volume, electrostatic, and hydrodynamic interactions are taken into account. A scale hierarchy is revealed for dynamic processes in dendrimers, which are classified into three groups: movements of molecules as a whole, shape and size fluctuations (pulsating movements), and local movements at scales of the order of one bond. The effect of all the considered interactions on movements of each type is studied. A comparison with the Rouse and Zimm theories is performed. Ionization of terminal groups is most distinctly manifested by a change in their local orientational mobility.