

## Компьютерное моделирование кремнийсодержащих дендримеров как эффективный метод изучения влияния древовидной структуры макромолекул на их поведение в растворах, расплавах и на межфазных границах

А. О. Курбатов,<sup>1</sup> Н. К. Балабаев,<sup>1</sup> Е. Ю. Крамаренко<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2  
(Поступила в редакцию 20.07.2024; подписана в печать 24.08.2024)

Дендримеры — сверхразветвленные молекулы регулярного древовидного строения — принадлежат к относительно новому классу полимерных материалов. Они привлекают все возрастающий интерес благодаря уникальным свойствам, определяемым их структурными особенностями. На сегодняшний день полного фундаментального понимания взаимосвязи структуры и свойств этих необычных объектов еще не достигнуто. Компьютерное моделирование, в основе которого лежит метод молекулярной динамики с использованием атомистического подхода, является эффективным методом исследования, позволяющим получить детальную информацию о внутримолекулярном устройстве дендримеров, природе межмолекулярных взаимодействий и отклике на внешние воздействия. В статье приводится обзор достижений в области теоретического и экспериментального изучения конформационного поведения дендримеров. Основное внимание уделяется подходам к компьютерному моделированию дендримеров и результатам, полученным в ходе наших исследований кремнийсодержащих дендримеров, а именно полибутилкарбосилановых и полисилоксановых, в растворах, расплавах и на межфазных границах. Выбор этих объектов обусловлен отсутствием в их структуре групп со специфическими взаимодействиями, что делает их перспективными модельными системами для выявления общих закономерностей влияния регулярной древовидной структуры дендримеров на их равновесные и динамические свойства. Полученные результаты могут быть использованы для направленной разработки новых материалов на основе дендримеров.

PACS: 36.20.Ey. УДК: 544.022.24.

Ключевые слова: кремнийсодержащие дендримеры, компьютерное моделирование, молекулярная динамика, расплавы дендримеров.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.79.2460504](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2460504)

### ВВЕДЕНИЕ

Архитектура макромолекул играет важную роль в их конформационном поведении и межмолекулярных взаимодействиях, определяющих физические свойства растворов и расплавов полимеров. В частности, разветвленные полимеры ведут себя иначе, чем их линейные аналоги того же химического состава и молекулярной массы. Определение взаимосвязи между молекулярной структурой и свойствами является одной из ключевых задач, решение которой открывает новые пути направленного синтеза материалов с заданными свойствами.

Одним из ярких примеров макромолекул со сложной архитектурой являются так называемые дендримеры, которые представляют собой сверхразветвленные молекулы регулярного строения. Они состоят из центра ветвления — атома или группы атомов по меньшей мере с двумя функциональностями, спейсеров (полимерных цепочек фиксированной длины), точек ветвления, облада-

ющих по меньшей мере тремя функциональными группами, и концевых сегментов. Схематически строение дендримера представлено на рис. 1. Основными структурными параметрами дендримеров являются:

- функциональность ядра, т.е. количество цепей, исходящих из центра;
- длина цепей (спейсеров) с многофункциональными концевыми группами (точками ветвления);
- функциональность точек ветвления;
- генерация, т.е. количество слоев ветвления.

Дендримеры относятся к относительно новому классу полимерных материалов, впервые синтезированных во второй половине XX-го века [1–6] и характеризующихся уникальной архитектурой и свойствами. Обсуждению путей их создания и особенностям поведения посвящены книги и обзоры [7–9]. Современные химические методы синтеза этих регулярных сверхразветвленных макромолекул позволяют получать абсолютно идентичные по своему

\* E-mail: [kram@polly.phys.msu.ru](mailto:kram@polly.phys.msu.ru)

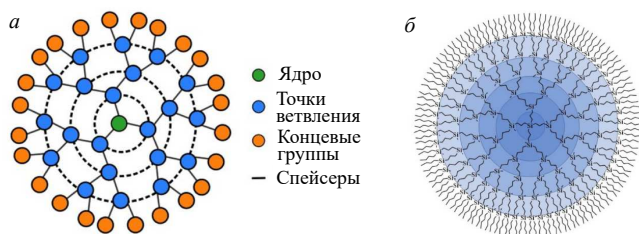


Рис. 1. *a* — Схематическое представление структуры дендримера 3-й генерации с трехфункциональным ядром и трехфункциональными точками ветвления; *b* — схематическое представление структуры карбосиланового дендримера 5-й генерации с четырехфункциональным ядром и трехфункциональными точками ветвления. Разными цветами выделены разные слои, соответствующие разным генерациям дендримера

строению и молекулярной массе молекулы. Наличие большого количества концевых групп открывает широкие возможности их функционализации. В настоящее время доступны самые разнообразные химические составы дендримеров. Все эти факторы в совокупности с большим количеством варьируемых архитектурных параметров, таких как функциональность ядра и точек ветвления, длина спейсеров и концевых сегментов, делает их весьма перспективными для многочисленных практических приложений. В частности, уникальное сочетание монодисперсности и высокой функциональности представляет особый интерес для их практического применения в качестве наноконтейнеров для адресной доставки лекарственных средств и генов в медицине [10], а также в качестве объектов сравнения для различных методов определения характеристик полимеров [11], молекулярных антенн [12–14]. Дендримеры в настоящее время начинают широко использоваться для создания наноразмерных гибридных материалов с уникальными электронными, оптическими и магнитными свойствами [15, 16].

Несмотря на значительный объем экспериментальных и теоретических работ в области дендримеров и определенные успехи в определении особенностей их поведения в разбавленных растворах, полного фундаментального понимания взаимосвязи структуры и свойств этих необычных объектов еще не достигнуто. Особенно это касается систем, в которых реализуются сильные межмолекулярные взаимодействия, в частности концентрированных растворов и расплавов, адсорбированных слоев дендримеров на межфазных границах.

В следующем разделе мы остановимся на некоторых достижениях в области изучения конформационного поведения одиночных дендримеров в разбавленных растворах, обсудим недавние нетривиальные результаты экспериментального исследования полибутилкарбосилановых дендримеров в блоке. Далее основное внимание будет уделено подходам к компьютерному моделированию дендримеров в различных условиях и результатам, по-

лученным в ходе наших исследований в рамках атомистических моделей поведения кремнийсодержащих дендримеров в растворах, расплавах и на межфазных границах.

### Дендримеры как новая форма макромолекул

Дендримеры как новая форма полимерного вещества привлекают большое внимание исследователей с самого начала их создания, интерес к данным объектам не ослабевает благодаря уникальному набору химических и физических свойств, обусловленных их регулярной древовидной архитектурой. Следует отметить, что исторически исследование дендримеров в рамках теории и компьютерного моделирования развивалось параллельно с появлением новых синтетических схем их получения и даже опережая его, что в значительной степени было обусловлено правильной древовидной молекулярной структурой этих объектов, которую можно было строго описать математически, в то время как их синтез был сложным и затратным. Первоначально основное внимание уделялось конформационным свойствам изолированных молекул дендримеров и их зависимостям от генерации, функциональности точек ветвления и длины спейсеров. В частности, активно обсуждались эффекты предельной генерации: поскольку число мономерных звеньев в молекулах дендримеров растет экспоненциально с генерацией, то, начиная с некоторой критической генерации, они не могут быть упакованы в пространстве без нарушения химической структуры. На ранних этапах развития этой области были предложены две качественно различные модели одиночных дендримеров: модель плотной оболочки и модель плотного ядра [17–22]. Модель плотной оболочки, развитая в работе де Женна и Эрве [17], описывает профиль плотности дендримера, увеличивающейся от центра к периферии. Именно такой профиль кажется естественным для ветвящейся из центра структуры. Однако последующее компьютерное моделирование методами как молекулярной динамики, так и Монте-Карло, выявило несостоятельность этого представления [19–24] и послужило основой для формулировки модели плотного ядра, в которой плотность дендримеров максимальна в центре и уменьшается к периферии. Было показано, что концевые группы распределены во всей внутренней области дендримера, а не локализованы на поверхности [19–24]. Явление так называемого бэкфолдинга (backfolding), или заворачивания концевых групп внутрь дендримера, было наглядно продемонстрировано для различных систем методами компьютерного моделирования [19–24].

Из-за ограниченных компьютерных мощностей ранние теоретические исследования были сфокусированы на моделировании изолированных одиночных дендримеров в рамках крупнозернистого подхода, в котором отдельные элементы структуры и целые сегменты спейсеров представлялись в ви-

де взаимодействующих друг с другом шариков, соединенных пружинками [25–28]. При таком подходе основное внимание уделялось нахождению общих закономерностей, в частности зависимостей размера и формы дендримера от его архитектурных параметров, которые записывались в виде степенных функций, показатель которых определялся либо в рамках среднестатистических подходов, либо в ходе моделирования эволюции дендримера путем решения уравнений Ньютона для составляющих дендример шариков [29]. Такой так называемый скейлинговый подход активно применяется в физике полимеров, однако скейлинговые зависимости хорошо описывают результаты при больших длинах полимерных цепей. В случае реальных дендримеров их спейсеры обычно невелики, так что возникают значительные неточности при сравнении теоретических результатов с экспериментальными данными, которые с одинаковыми погрешностями могут описываться разными степенными зависимостями [29]. В этом смысле атомистическое моделирование, при котором полностью воспроизводится химическая структура дендримера, оказывается более информативным и с ростом компьютерных мощностей все чаще применяется для изучения дендримеров разной химической природы [30–33].

В настоящее время поведение одиночных дендримеров в разбавленных растворах достаточно хорошо изучено, достигнуто хорошее согласие между результатами аналитических теорий, компьютерного моделирования и экспериментальных исследований [34, 35]. Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования продемонстрировали дуализм природы дендримеров, выраженный в его определении как макромолекулы-частицы. Термин «частица» связан не только с ранней визуализацией формы дендримеров, близкой к сферической [36, 37], но главным образом с вязкостью их разбавленных растворов, которая подчиняется уравнению Эйнштейна и зависит только от объемной доли растворенного вещества, но не от его молекулярной массы, а также с данными МУРР, которые лучше всего описываются моделями монодисперсных сферических объектов [38–40].

Не так много исследований посвящено изучению влияния древовидной архитектуры дендримеров на общие свойства концентрированных дендримерных систем, таких как пленки, концентрированные растворы и расплавы, где молекулы дендримеров сильно взаимодействуют друг с другом. Недостаток экспериментальных исследований в этой области был частично связан с трудностями синтеза, так как дендримеры более высоких генераций, свойства которых, как ожидается, будут проявлять особенности, связанные с регулярной древовидной структурой, было трудоемко синтезировать в больших количествах, достаточных для проведения измерений их макроскопических характеристик. В плане компьютерного моделирования уже одиночная молекула дендримера содержит большое количество звеньев, поэтому получение достоверных усреднений

для расчета макроскопических характеристик требует значительных временных затрат. Понятно, что моделирование ансамблей таких молекул, особенно в рамках атомистического подхода, чрезвычайно трудозатратно. Поэтому до последнего времени поведение многочастичных систем в основном изучалось для дендримеров низкой генерации (с первой по третью), в меньшей степени — до четвертой или пятой генерации [41–45].

Последние достижения в области синтеза и развития компьютерных возможностей сделали возможными исследования многочастичных дендримерных систем высоких генераций, и уже появились первые сообщения о свойствах расплавов дендримеров [46–50]. Наиболее распространенными и изученными на сегодняшний день являются полиамидаминовые дендримеры, имеющие в своем составе полярные группы, которые в значительной степени определяют их поведение [51–57]. Чтобы оценить влияние самой древовидной структуры дендримеров, необходимо подобрать модельные системы, которые не содержат химических групп, взаимодействующих посредством специфических взаимодействий, таких как электростатические взаимодействия или водородные связи. С этой точки зрения, среди разнообразных химических составов дендримеров особенно интересны кремнийсодержащие дендримеры (например, полибутилкарбосилановые и силоксановые), у которых ветвление происходит благодаря валентности атомов кремния [58–60]. Эти дендримеры представляют собой хорошие модельные системы для изучения чистого эффекта древовидной архитектуры, так как они не содержат групп со специфическими взаимодействиями, вносящими значительный вклад в межмолекулярные взаимодействия.

Недавно в расплавах полибутилкарбосилановых дендримеров экспериментально наблюдались новые необычные явления, не имеющие строгого фундаментального описания. Одним из таких явлений является беспрецедентный скачок вязкости с ростом генерации дендримеров [61]. Было обнаружено, что в то время как расплавы дендримеров низкой генерации являются ньютоновскими жидкостями, дендримеры высокой генерации демонстрируют поведение, подобное твердому телу. Переход между этими состояниями происходит резко, при переходе от одной генерации к следующей, и сопровождается скачком вязкости расплава на шесть порядков. В частности, для полибутилкарбосилановых дендримеров 3–3, 4–3 и 4–4 (первое число обозначает функциональность ядра, а второе — функциональность точек ветвления) этот переход реализуется между генерациями 6 и 7, 5 и 6, 4 и 5 соответственно. Специфичность поведения этих дендримеров проявляется также в ЯМР-спектрах расплавов дендримеров с четвертой по шестую генерации [49]. Спектр расплава дендримеров 4–3 шестой генерации характеризуется единственной неразрешенной широкой линией во всем диапазоне температур выше температуры стеклования, что позво-

ляет предположить наличие аномального фазового состояния этих дендримеров с ограниченной молекулярной подвижностью. Аналогичное аномальное фазовое состояние было обнаружено в полибутилкарбосилановых дендримерах пятой генерации при температурах выше 473 К. Уникальный результат был получен недавно в работе [50], где было показано, что при тщательной подготовке расплав дендримеров высокой генерации может кристаллизоваться, образуя твердое вещество с четко определенной структурой. Причины такого поведения до сих пор не ясны и требуют дальнейших исследований. В этом отношении компьютерное моделирование является мощным инструментом для выяснения влияния структуры дендримеров на их необычные свойства.

В следующем разделе мы опишем общий подход к компьютерному моделированию кремнийсодержащих дендримеров методом молекулярной динамики с использованием атомистических моделей и подробно остановимся на деталях исследованных систем. Далее будут описаны результаты сравнительного анализа конформационного поведения кремнийсодержащих дендримеров, изолированных и в расплавах, с разным химическим составом и разной архитектурой и продемонстрировано влияние межмолекулярного взаимодействия на поведение силоксановых и карбосилановых дендримеров в расплавах. В разделе 3 обсуждаются результаты исследований подвижности отдельных элементов данных регулярных макромолекул и приводится оценка характерных времен различных релаксационных процессов в системе. Разделы 4 и 5 посвящены результатам исследования сжатия дендримеров между двумя непроницаемыми поверхностями и поведения дендримеров при адсорбции на плоской поверхности, которые дают представление об их деформационном поведении. В заключении сформулированы выводы и перспективы дальнейших исследований.

## 1. МОДЕЛЬ И СИСТЕМЫ

В рамках многолетнего исследования нами с коллегами были рассмотрены два типа кремнийсодержащих дендримеров, а именно карбосилановых как наиболее глубоко изученных экспериментально и для которых были обнаружены описанные выше эффекты, и силоксановых, которые также изучались недавно экспериментально [58, 62, 63] и также не содержат функциональных групп. Сравнительный анализ этих двух типов разветвленных макромолекул позволяет выявить фундаментальные особенности их поведения, определяемые архитектурой и подвижностью связей. Для моделирования были выбраны дендримеры, относящиеся к четырем гомологическим рядам, различающимся архитектурой и химическим составом молекул [60, 64–69]. Структуры представителей каждого исследуемого ряда гомологов, а именно двух типов

карбосилановых дендримеров и двух типов силоксановых дендримеров, каждый из которых относится к первой генерации, в качестве примера представлены на рис. 2. Карбосилановые дендримеры, показанные в первом ряду, отличаются функциональностью ядра, она равна четырем и трем на рис. 1, *a*, и *б* соответственно. Силоксановые дендримеры во втором ряду на рис. 1 отличаются длиной своих спейсеров. Все типы дендримеров имеют трехфункциональные точки ветвления  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_3)$ , но силоксановые и карбосилановые дендримеры имеют разные концевые участки, а именно метильные  $-\text{CH}_3$  и бутильные  $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$  группы, соответственно. Для различных гомологических рядов моделировались дендримеры в разных диапазонах изменения номера генерации в зависимости от поставленных задач. В дальнейшем генерация дендримеров обозначается символом  $i$  в обозначении  $G_i$ , независимо от типа дендримера.

Таким образом, объектом исследования являлись четыре типа дендримеров, которые можно разделить на три пары для сравнения. Во-первых, сравнительный анализ двух силоксановых дендримеров дает информацию о влиянии длины спейсера на поведение дендримеров. Во-вторых, силоксановые L-дендримеры и карбосилановые C3-дендримеры имеют практически одинаковую длину спейсеров, но различаются по химическому составу и, следовательно, по типу химических связей. Наконец, два карбосилановых C3- и C4-дендримера различаются по функциональности ядра, определяющей плотность их молекулярных структур и, следовательно, их поведение в разных условиях.

В рамках основного подхода к исследованию этих систем в работах [60, 64–69] использовалось компьютерное моделирование методом молекулярной динамики (МД), которое является мощным инструментом для изучения поведения молекулярных систем на атомарном уровне. Этот метод позволяет следить за движением атомов и молекул во времени, используя законы классической механики для моделирования их взаимодействий. Основная идея метода молекулярной динамики заключается в решении уравнений движения Ньютона для системы частиц, где силы между атомами вычисляются на основе заранее определенных потенциалов межатомного взаимодействия (так называемого силового поля). С течением времени атомы перемещаются по своим траекториям, создавая детализированную картину динамики структуры и ее изменений.

Метод молекулярной динамики особенно полезен для моделирования сложных макромолекулярных систем, таких как дендримеры, благодаря своей способности учитывать множество взаимодействий и структурных особенностей. Дендримеры представляют собой сверхразветвленные полимеры с регулярной, повторяющейся структурой, и их динамическое поведение и структурные свойства могут быть сложными для экспериментального исследования. Использование молекулярной динамики для моделирования дендримеров позволяет ис-

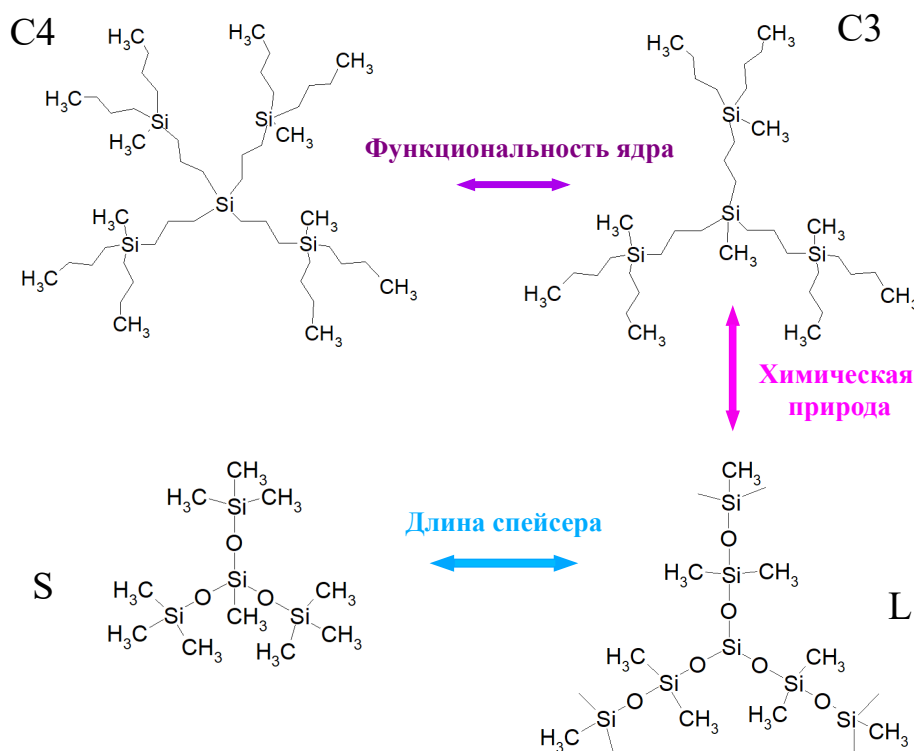


Рис. 2. Схематическое представление структуры и состава дендримеров первой генерации разных карбосилановых и силоксановых гомологических рядов, которые изучаются в компьютерном моделировании. C4 и C3 — карбосилановые дендримеры с четырех- и трехфункциональным ядром, S и L — силоксановые дендримеры с коротким и длинным спейсером. Сравнительный анализ поведения макромолекул выбранного строения позволяет выявить влияние функциональности ядра (C3 и C4), длины (S и L) и химической природы (C3 и L) спейсеров

следовать их равновесные и неравновесные свойства, оценивать стабильность, динамическое поведение и взаимодействия с другими молекулами или материалами.

В контексте молекулярного моделирования важно правильно выбрать силовое поле — набор параметров и уравнений, используемых для описания потенциальной энергии системы в зависимости от координат атомов. Эти параметры включают константы связей, валентных углов, торсионных углов, а также параметры ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий. Выбор силового поля критически важен для точного моделирования молекулярных систем, так как от этого зависит адекватность описания физических и химических свойств системы.

В нашем исследовании для моделирования карбосилановых дендримеров было использовано силовое поле AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) [70, 71]. AMBER является одним из самых распространенных силовых полей для моделирования биомолекул, таких как белки и нуклеиновые кислоты, но также подходит для органических синтетических молекул благодаря своей точности в описании углеводородных цепей и разнообразных органических функциональных групп. Карбосилановые дендримеры, содержащие атомы углерода и кремния, могут быть адекватно смодели-

рованы с использованием AMBER, поскольку это силовое поле хорошо подходит для описания взаимодействий, характерных для этих соединений.

Для моделирования силоксановых дендримеров использовалось силовое поле PCFF (Polymer Consistent Force Field) [72]. PCFF специально разработано для полимеров и включает параметры, необходимые для точного описания поведения силиконовых соединений, таких как силоксановые макромолекулы. Это силовое поле учитывает специфические взаимодействия и гибкость полимерных цепей, что делает его идеальным для моделирования структуры и динамики силоксановых дендримеров. Стоит отметить, что силовое поле AMBER хорошо подходит для моделирования полимеров с углеводородной цепью, однако оно не обладает возможностями для моделирования связей Si–O, которые поддерживаются PCFF. Для обеспечения возможности сравнения между этими двумя семействами дендримеров параметры взаимодействия для силоксановых дендримеров были взяты из PCFF и адаптированы к функциональным формам силового поля AMBER. В обоих семействах дендримеров учитываются потенциалы, описывающие растяжение связей и флуктуации валентных углов, а для карбосилановых дендримеров дополнительно используются потенциалы двугранных углов — поворотов вокруг валентных связей (потенциалы торсионных уг-

лов). Взаимодействия не связанных химически атомов описываются потенциалом Леннарда-Джонса (LJ). Также учитываются электростатические взаимодействия, возникающие из-за наличия парциальных зарядов на связанных атомах. Вклады в парциальные заряды атомов, возникающие в результате перераспределения зарядов через ковалентные связи, были взяты из PCFF. Таким образом, использование соответствующих параметров взаимодействий для каждого типа дендримеров позволяет обеспечить точность моделирования и возможность сравнения их свойств, что важно для глубокого понимания поведения и характеристик этих макромолекул.

Основная методика подготовки систем для моделирования включала несколько этапов. Изначально каждый дендример создавался в конформации «одуванчика», чтобы концевые группы были максимально удалены от центра. Это обеспечивало начальную конфигурацию с минимальными внутренними напряжениями и равномерным распределением ветвей.

Далее исследования шли в нескольких направлениях. Для изучения конформаций одиночных дендримеров в вакууме проводилось уравнивание начальных «одуванчиков» при различных температурах. После достижения равновесия моделировались равновесные траектории, по которым рассчитывались различные характеристики дендримеров, такие как радиус инерции и средние расстояния между атомами [60, 64, 66]. Также были получены несколько длинных траекторий более сотни наносекунд для изучения динамики и характерных времен релаксации. Для исследования расплавов одиночные дендримеры первоначально помещались в ячейку при высокой температуре и малой плотности. Затем проводилась конденсация до нормальной плотности, что имитировало процесс перехода от газовой фазы к жидкой или твердой [67, 69]. После этого снова рассчитывались равновесные траектории для дальнейшего их анализа. Для исследования адсорбции дендример помещался рядом со стенкой, для которой задавался потенциал притяжения [68]. Для моделирования поведения дендримера в узких щелях первоначально проводилось сжатие дендримера двумя непроницаемыми стенками, чтобы получить стартовые точки траекторий, в которых дендример находился между двумя плоскостями с разными расстояниями между ними [65]. И вновь проводилось уравнивание и получение равновесных траекторий. Также, помимо усреднения по времени по равновесным участкам траекторий, проводилось усреднение по ансамблю (из нескольких независимых реализаций).

Для всех систем был проведен сравнительный анализ дендримеров разного типа на основе расчетов характерных параметров макромолекул, таких как размер и форма, а также детальных распределений атомов в объеме макромолекул. Варьировались не только параметры систем, расчеты про-

водились для дендримеров разных генераций, что позволило получить более полное представление об их поведении в различных условиях. Моделирование велось с использованием программных пакетов PUMA [73, 74] и GROMACS [75–78].

Было проведено моделирование как одиночных дендримеров всех описанных выше типов, так и расплавов S-, L- и C4-дендримеров [60, 66, 67, 69]. При моделировании расплавов C4 дендримеров рассматривались дендримеры от третьей до восьмой генерации. Были проведены обширные молекулярно-динамические симуляции расплавов в течение 5 нс в широком диапазоне температур от 300 до 600 К. Структурные характеристики расплава анализировались для систем, состоящих из 8 и 27 молекул дендримеров в ячейке. В дополнение к усреднению по времени проводилось усреднение по ансамблю восьми независимых реализаций системы для всех температур и систем. Расплавы полисилоксановых дендримеров моделировались в диапазоне G3–G6 и в широком диапазоне температур от 273 К до 600 К. Результаты были получены путем усреднения по восьми независимым реализациям системы с длинами траекторий не менее 30 нс.

## 2. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДИНОЧНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ И ДЕНДРИМЕРОВ В БЛОКЕ

### 2.1. Средняя плотность

При моделировании расплавов дендримеров внимание было уделено таким макроскопическим характеристикам, как плотность и коэффициент термического расширения, которые определяются экспериментально, что дает возможность проведения сравнения и верификации разработанных моделей.

Было показано, что плотность расплава возрастает с увеличением номера генерации дендримеров и уменьшается с увеличением температуры. Влияние номера генерации было незначительным в диапазоне температур, близких к комнатным, что согласуется с экспериментальными данными для дендримеров S-типа со второй по пятую генерацию. Однако наблюдалась качественная разница в поведении малых и больших генераций при температурах выше 400 К. Коэффициент теплового расширения расплавов малых генераций увеличивался с ростом температуры, что указывает на «испарение» расплавов, особенно заметное для S-дендримеров, молекулярная масса которых значительно меньше, чем дендримеров с более длинными спейсерами. В случае высоких генераций наблюдалось замедление теплового расширения расплавов с увеличением температуры, предположительно из-за более плотной молекулярной структуры и большой молекулярной массы. Эффекты номера генерации и температуры можно охарактеризовать различными механизмами эволюции меж- и внутримолекулярного свободного пространства, зависящими от

размера и мягкости молекул. Общее качественное поведение расплавов дендримеров было схожим, хотя различия в поколениях индивидуальны для каждого типа дендримеров. Пример зависимости плотности от температуры представлен на рис. 3, а коэффициенты теплового расширения для всех типов дендримеров приведены в табл. 1. Следует отметить, что полученные значения коэффициентов теплового расширения для карбосиловых дендримеров 4–3 хорошо согласуются с экспериментальными данными [79], что демонстрирует адекватность разработанной модели.

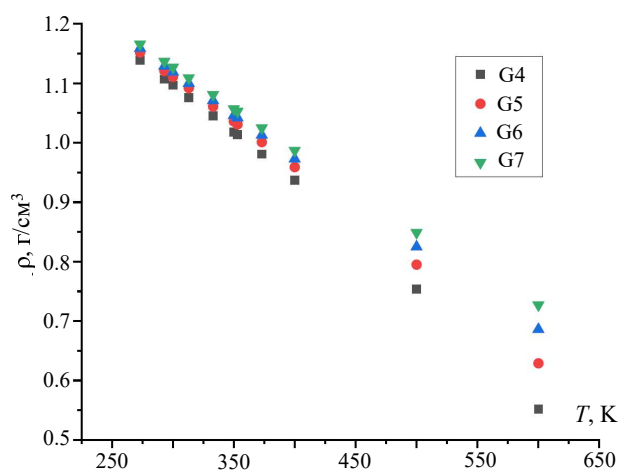


Рис. 3. Зависимость плотности расплава L-дендримеров от температуры и номера поколения, кг/м<sup>3</sup>

Таблица 1. Коэффициенты теплового расширения расплавов дендримеров разного типа

Расплав дендримеров	$T = 300 - 400 \text{ K}$	$T = 400 - 600 \text{ K}$
SG3	$1.7 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-3}$
SG4	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$
SG5	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
SG6	$0.8 \times 10^{-3}$	$0.7 \times 10^{-3}$
LG3	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$
LG4	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$
LG5	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$
LG6	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$
C4G3	$7.1 \times 10^{-4}$	$10.5 \times 10^{-4}$
C4G4	$6.6 \times 10^{-4}$	$10.4 \times 10^{-4}$
C4G5	$6.6 \times 10^{-4}$	$9.8 \times 10^{-4}$
C4G6	$6.0 \times 10^{-4}$	$8.4 \times 10^{-4}$
C4G7	$5.3 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-4}$
C4G8	$6.7 \times 10^{-4}$	$8.7 \times 10^{-4}$

Верифицировав модель, можно изучать детальные характеристики отдельных макромолекул. Ос-

новными параметрами дендримеров, описывающими их конформационное поведение, являются размер и форма. В следующих разделах мы обсудим, как на эти величины влияет архитектура дендримера и межмолекулярные взаимодействия.

## 2.2. Размер и форма

Согласно простым расчетам в рамках теории самосогласованного поля по Флори, радиус инерции одиночного дендримера зависит от молекулярной массы  $M$  и поколения  $G$  степенным образом, а именно как  $(G^2 M)^{1/5}$ ,  $(G^2 M)^{1/4}$ ,  $(G^2 M)^{1/3}$  для хорошего, тета и плохого растворителя соответственно [80]. Следует заметить, что хорошим называется растворитель, в котором мономерные звенья полимера отталкиваются, предпочитая низкомолекулярное окружение, в тета-растворителе второй вириальный коэффициент взаимодействий, описывающий вклад парных взаимодействий в системе, равен нулю, в плохом растворителе превалирует притяжение между звеньями полимерных цепей, в результате которого полимер сжимается, стремясь уменьшить число контактов с молекулами низкомолекулярного растворителя [81]. Компьютерное моделирование дендримеров с исключенным объемом в основном подтверждают значение показателя  $n = 1/5$ , хотя в ряде исследований были найдены значения  $n$  в диапазоне от 0.31 до 0.35 [80, 82]. В плохом растворителе наблюдалось сжатие дендримера и  $R_g \sim M^{1/3}$  [80, 83].

Наши расчеты показали, что в расплавах C4-дендримеров как при 350 K, так и при 600 K показатель степенной зависимости радиуса инерции от молекулярной массы равен 0.29, что говорит о поведении, аналогичном поведению одиночных молекул в плохом растворителе.

При изучении силоксановых дендримеров с короткими (S-дендримеры) и длинными (L-дендримеры) спейсерами было показано, что радиус инерции S-дендримеров, имеющих очень короткие спейсеры, слабо зависит от температуры, для L-дендримеров увеличение радиуса инерции при повышении температуры было более заметным, но не превышало 4% для любой генерации.

Размер дендримеров в расплаве демонстрирует аналогичное поведение, что и для изолированных молекул. Для S- и L-дендримеров при 600 K показатель степени зависимости  $R_g(M)$  равен приблизительно 0.3, что близко к значению  $1/3$ , ожидаемому для плохого растворителя. Таким образом, результаты показывают, что межмолекулярные взаимодействия дендримеров в расплавах не приводят к существенному изменению размера по сравнению с дендримерами в изолированном состоянии, то есть молекула дендримера обладает способностью к организации в пространстве без потери как внутримолекулярной потенциальной энергии, так и энергии межмолекулярного взаимодействия. Полученные значения показателей степени  $\alpha$  в зависимости  $R_g \sim M^\alpha$  приведены в табл. 2.

Таблица 2. Показатели степени для степенной зависимости радиуса инерции  $R_g$  дендримеров разного типа от их молекулярной массы

$T$	Изолированные			Расплавы		
	150 К	350 К	600 К	300 К	350 К	600 К
S4		$0.322 \pm 0.001$	$0.3058 \pm 0.0006$		$0.2920 \pm 0.0020$	$0.2984 \pm 0.0005$
S	$0.3210 \pm 0.0040$		$0.3030 \pm 0.0040$	$0.3061 \pm 0.0006$		$0.3015 \pm 0.0006$
L	$0.3240 \pm 0.0002$		$0.3050 \pm 0.0003$	$0.3031 \pm 0.0006$		$0.3023 \pm 0.0006$

Для характеристики формы дендримеров в расплавах рассчитывались форм-факторы как соотношения  $R_2/R_1$  и  $R_3/R_1$  главных моментов тензора инерции. Пример зависимости от номера генерации показан на рис. 4. Форма молекул дендримеров в расплавах практически не отличается от формы одиночных дендримеров в вакууме, они кажутся лишь немного более асимметричными, но эта разница находится в пределах погрешности. Таким образом, общие тенденции остаются неизменными: более асимметричное состояние характерно для дендримеров низкой генерации, что определяется локальной химической структурой молекул (в частности, валентными углами, которые образуют связи, исходящие из центра дендримера), однако молекулярная асимметрия уменьшается с увеличением номера генерации и практически сферические конформации реализуются для дендримеров высокой генерации. Температура также влияет на форму, однако в целом дендримеры становятся более сферическими с повышением температуры.

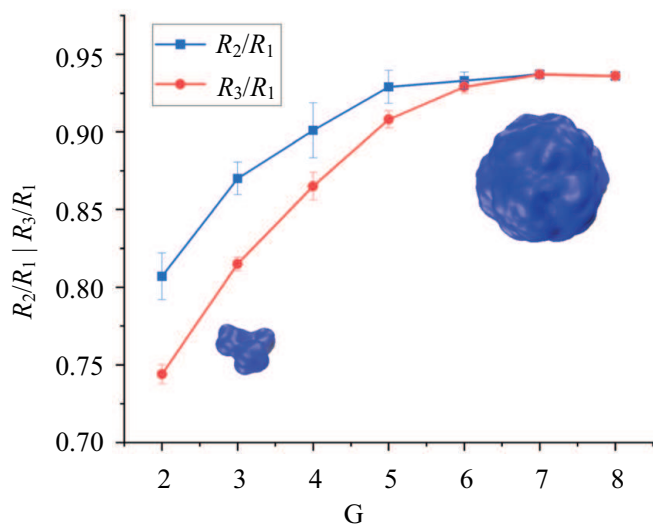


Рис. 4. Форм-фактор S-дендримеров в зависимости от генерации при 600 К. Вставленные изображения соответствуют мгновенным конформациям 2 и 8 генераций

### 2.3. Внутренняя структура дендримеров

Компьютерное моделирование позволяет проанализировать не только размер и форму макромо-

лекул, но и детальное распределение различных групп в объеме дендримеров. Для характеристики внутренней структуры молекул дендримеров строились распределения точек ветвления разных топологических слоев и концевых групп внутри дендримера. Топологические слои, обозначаемые как «ki», включают все атомы кремния на одинаковом топологическом расстоянии от центрального атома. Таким образом, для S- и L-дендримеров первый топологический слой содержит три атома кремния, второй содержит шесть атомов кремния и так далее, а для S4 первый слой содержит четыре атома кремния, второй восемь и так далее. На рис. 5, а показан пример такого распределения для L-дендримера шестой генерации в зависимости от расстояния до центрального атома кремния. Можно увидеть, что дендример имеет слоистую структуру, особенно выраженную в центральной области дендримера. Действительно, максимумы, соответствующие первым трем генерациям, хорошо пространственно разделены. Периферийные слои (с четвертого по шестой) лучше перемешаны из-за большего количества конечных сегментов и их более высокой подвижности. Также важно отметить, что для всех типов дендримеров с повышением номера генерации атомы кремния одинаковых топологических слоев располагаются все дальше от центра, при этом внутреннее пространство дендримеров заполняется за счет «заворачивания» веточек и проникновения концевых групп в центральную область макромолекулы. Таким образом, явление бэкфолдинга, обнаруженное на ранних стадиях изучения структуры дендримеров в рамках крупнозернистых подходов, характерно и для кремнийсодержащих дендримеров.

Интересно, что распределения атомов кремния в объеме дендримера практически совпадают для дендримеров в расплаве и изолированных молекул для всех генераций и типов дендримеров. Важно, что дендримеры в расплаве сохраняют свою ярко выраженную слоистую структуру. Наличие соседей и небольшое взаимопроникновение дендримеров друг в друга не изменяют даже распределение атомов кремния последнего слоя.

Анализ общей потенциальной энергии одиночных дендримеров показал, что внутренние слои S-дендримеров высоких генераций напряжены, для них характерно увеличение средней длины валентных связей Si-O и O-Si (см. рис. 5, б) из-за стерических ограничений ввиду плотной структуры. Например, для седьмой генерации длина связей пер-



## Распределение атомов кремния

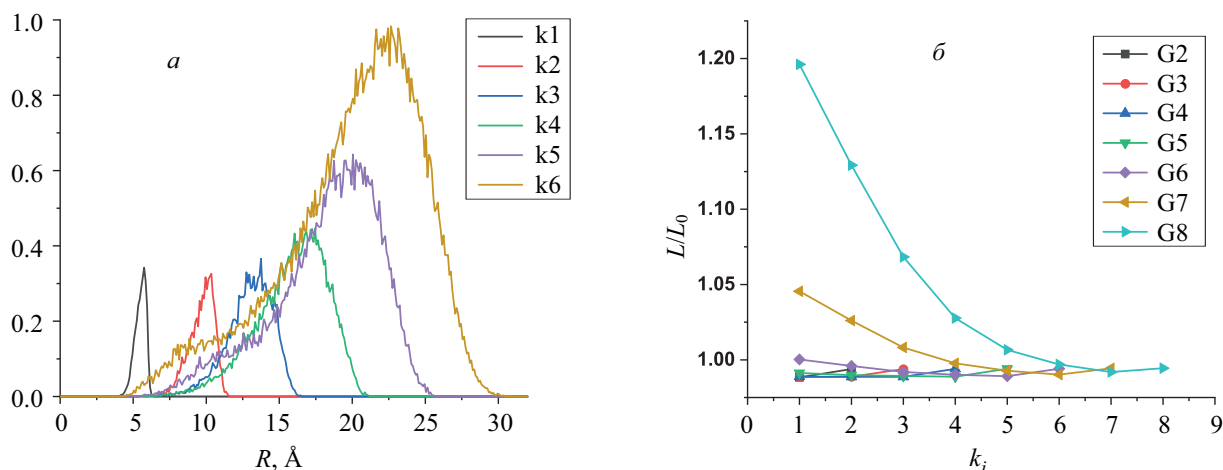


Рис. 5. *a* — Распределения точек ветвления (атомов кремния), принадлежащих различным топологическим слоям, для G6 L-дендримеров при  $T = 600$  K,  $k_i$  — номер разветвляющегося слоя; *б* — зависимость относительных средних значений длины связи от номера структурного слоя дендримеров различных поколений S-дендримеров при  $T = 350$  K

вого слоя превышает длину  $L_0$ , соответствующую минимуму энергии в потенциале связи на 5%, а для дендримеров восьмой генерации это удлинение достигает 20%. Энергия, соответствующая максимальной деформированной связи, в случае восьмой генерации S-дендримеров составляет 44 ккал/моль, что меньше энергии разрыва (101.5 ккал/моль). Ожидается, что восьмая генерация приближается к предельной генерации для S-дендримеров, после которой синтез без дефектов становится невозможным из-за стерических ограничений.

#### 2.4. Характер взаимопроникновения дендримеров в расплаве

Структура расплавов дендримеров была охарактеризована пространственными распределениями плотности различных компонентов системы. Рассматривались радиальные распределения плотности атомов одной молекулы ( $\rho_{in}$ ) и посторонних атомов ( $\rho_{out}$ ) относительно центра масс дендримера. Один из важных результатов заключается в том, что  $\rho_{in}(R)$ , рассчитанные для дендримеров в расплаве и в вакууме, практически идентичны для S-, L- и C4-дендримеров. Это означает, что наличие соседних молекул в расплаве практически не изменяет радиальные распределения плотности. Даже внутримолекулярная плотность в периферийном слое, где происходит проникновение посторонних атомов, остается неизменной. Это говорит о том, что ветви, как отмечалось выше, соседних дендримеров могут располагаться таким образом, чтобы не нарушать структуру дендримера.

Стоит отметить, что распределения плотности S-дендримеров характеризуются наличием нескольких максимумов и минимумов, соответствующих

положениям более тяжелых атомов Si и более легких атомов O соответственно. Похожие пики, связанные с внутримолекулярными положениями массивных центров ветвления Si, четко различимы на распределениях, рассчитанных для полибутилкарбосилановых дендримеров. В отличие от этого  $\rho_{in}(R)$  L-дендримеров более сглажены, вероятно, из-за более длинных спейсеров и более гибких связей Si-O по сравнению с связями Si-C в карбосиланах.

С повышением температуры дендримеры вытесняют посторонние атомы. Температурный эффект более выражен для L-дендримеров, чьи спейсеры длиннее и обладают большей конформационной свободой. Кроме того, S-дендримеры меньше проникают друг в друга по сравнению с L-дендримерами при любой температуре, что справедливо для всех исследованных поколений.

На основе анализа радиальных распределений плотности в расплаве было предложено внутреннюю часть дендримера разделить на две различные области: первая находится в центральной части молекулы и полностью недоступна для других дендримеров, вторая соответствует периферийному слою, где происходит взаимопроникновение дендримеров. Было проведено сравнение размеров этих двух областей в зависимости от поколения дендримера и температуры. Использовались следующие критерии:

1. внутренняя непроницаемая часть дендримера определяется как область, где плотность посторонних мономерных единиц не превышает  $\rho_{crit}$ , близкую к нулю. Длина  $L_1$  этой области — это радиальное расстояние от ядра дендримера до точки, где плотность посторонних дендримеров равна  $\rho_{crit}$ ;

2. длина  $L_2$  области взаимопроникновения — это разница между радиальным расстоянием, на котором плотность собственных мономерных единиц дендримера снижается до  $\rho_{crit}$ , и длиной внутренней части. Определение этих двух длин схематически показано на рис. 6, а.

На рис. 6, б показаны зависимости  $L_1$  и  $L_2$  от генерации дендримера при 600 К, рассчитанные для  $\rho_{crit} = 0.002 \text{ г/см}^3$ . Этот выбор  $\rho_{crit}$  устраняет статистические флуктуации, однако важно отметить, что нет качественной разницы в поведении  $L_1$  и  $L_2$ , если  $\rho_{crit}$  близка к нулю. Видно, что, начиная с определенной генерации, ядро начинает расти, а оболочка уменьшаться. Качественно это означает, что расплавы низкой генерации дендримеров можно рассматривать как систему маленьких непроницаемых частиц в большой мягкой полимерной матрице, в то время как расплавы дендримеров высокой генерации образуются крупными непроницаемыми частицами, окруженными тонким слоем матрицы. Это фундаментальное различие в структуре расплава может вызвать изменение механизма течения расплава дендримеров с увеличением их генерации (что, например, наблюдается экспериментально для расплавов С4-дендримеров [61]).

### 3. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА

Для изучения внутримолекулярной динамики дендримеров движение каждой точки ветвления было разделено на радиальное и угловое. Радиальное движение описывается смещениями атома от центра и к центру дендримера вдоль его радиуса (т.е. по эволюции расстояния  $R$  от конкретного Si атома до ядра дендримера). Угловое движение Si атомов описывается динамикой угла  $\Omega$  между двумя векторами, проведенными (i) от центрального атома к рассматриваемому атому и (ii) от центрального атома к центру масс дендрона (всей ветви, идущей от центра), к которому принадлежит атом. Этот метод был выбран для однозначного исключения эффекта возможного вращения всей молекулы дендримера. Следует отметить, что среднее значение угла  $\Omega$  и его дисперсия могут дать информацию о степени смешивания дендронов внутри молекул дендримера и позволить качественно сравнить взаимопроникновение дендронов в дендримерах разных генераций и структур. В частности, уменьшение значения  $\Omega$  вместе с его дисперсией указывает на более слабое перекрытие дендронов.

Было показано, что все молекулы дендримеров имеют некоторые сходства в динамическом поведении. В частности, дендроны растягиваются от центра и уменьшаются в телесном угле с увеличением генерации. Характерные времена релаксации как углового, так и радиального движений увеличиваются с увеличением генерации, при этом времена релаксации углового движения больше, чем радиального. Атомы разветвления в промежуточных

слоях релаксируют медленнее, чем те, которые находятся ближе к ядру и периферии молекулы дендримера. Кроме того, релаксация происходит быстрее с повышением температуры. Следует подчеркнуть, что распределение времени релаксации для большинства точек ветвления было очень широким с отклонением, сопоставимым со средним значением, то есть порядка нескольких наносекунд. Однако точки ветвления первых двух слоев, ближайших к ядру, лишь слегка колебались вокруг своих средних положений, а значительные радиальные и угловые смещения атомов кремния начинались с третьего топологического слоя, что приводило к загибанию ветвей дендримера.

Сравнение поведения всех изученных дендримеров позволило обнаружить некоторые различия: дендримеры семейства силоксанов релаксировали быстрее, чем молекулы карбосиланов. S-дендримеры были самыми компактными среди всех изученных дендримеров. Они имели наименьшую угловую подвижность и четко выраженные границы между своими дендронами. Увеличение длины спейсера силоксановых дендримеров приводило к увеличению свободы движения точек ветвления как в угловом, так и в радиальном направлениях, что лучше всего проявлялось для точек ветвления, принадлежащих одному-двум терминальным слоям. СЗ-дендримеры были несколько более компактными, но имели более высокую угловую подвижность, чем L-дендримеры, несмотря на сопоставимую длину спейсеров. Это могло быть вызвано присутствием двух метильных групп на атомах кремния силоксановых спейсеров. Однако времена релаксации как углового, так и радиального движений были больше для карбосиланов. Увеличение функциональности ядра делало атомы кремния С4-дендримеров менее подвижными; однако время релаксации их внутренних слоев уменьшалось.

Для характеристики конформационной подвижности связей были рассчитаны частоты переходов между транс- и гош-конформерами. Для каждого торсионного угла весь угловой диапазон был разделен на три равные области около энергетических минимумов. Из-за различий в природе связи в карбосилановом и силоксановом дендримерах вращательная динамика связей весьма различна для этих двух семейств дендримеров. У карбосиланов связи C-Si и Si-C были менее подвижны по сравнению со связями C-C, демонстрирующими более высокую частоту переходов между вращательными состояниями. Это подтверждается распределением углов вокруг связей Si-C и C-C, а также их временной эволюцией. Si-C-связи многократно переходили между состояниями транс- и гош-, но продолжительность пребывания в каждом состоянии была достаточно долгой. Напротив, связи C-C в основном находились в транс-конформации, но часто переходили в гош-конформацию; в результате функция распределения углов имела наибольший максимум при  $180^\circ$  и малый при около  $90^\circ$ . Переходы между транс-состояниями через гош-состо-

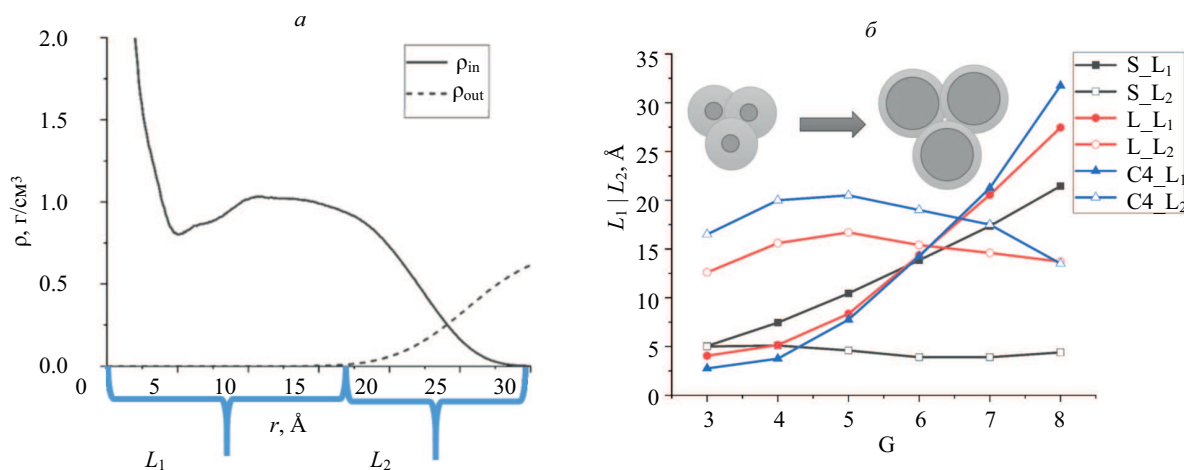


Рис. 6. *a* — Метод определения  $L_1$  и  $L_2$  на примере радиального распределения плотности собственных атомов дендримера,  $\rho_{in}$ , и посторонних атомов  $\rho_{out}$  расплава LG6; *b* — зависимость размера непроницаемой  $L_1$  и проницаемой  $L_2$  частей дендримеров от генерации

яние были очень редки, реализовывались только в 4% траекторий. Непосредственно с точки зрения конформации выходит, что загиб ветвей осуществляется в основном именно в точках ветвления, что можно посмотреть на примере одной выделенной линейной цепи дендримера, идущей от ядра к концевой группе (рис. 7, *a*).

Следует также отметить, что подвижность внутренних связей оставалась практически постоянной, тогда как терминальные сегменты оказались гораздо более подвижными. Частота конформационных переходов резко возросла для двух связей C–C в метиленовых концевых сегментах.

Касательно подвижности силоксановых дендримеров, их вращательные углы были не так хорошо различимы, как в карбосиланах, фактически атом кислорода осуществляет постоянное вращение вокруг оси, соединяющей два атома кремния (рис. 7, *b*), поэтому для изучения их вращательной подвижности была рассчитана частота переходов через  $120^\circ$ . Частота переходов была значительно выше для L-дендримеров. Как и в C3-дендримерах, связи, относящиеся к точкам ветвления, показали меньшую частоту конформационных переходов, чем те, что находятся в спейсерах.

Внутренняя часть дендримеров G6–G7 S-дендримеров имела значительно подавленную вращательную подвижность, возможно, из-за растяжения первых слоев. Частота транс-гош-переходов для связей периферийных слоев была столь же высокой, как и в L-дендримерах. Наибольшая подвижность наблюдалась в дендримерах G4 S-дендримеров; она быстро увеличивалась от ядра к терминальным сегментам.

#### 4. АДсорбция ОДИНОЧНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

Было проведено полномасштабное молекулярно-динамическое моделирование адсорбции кремний-

содержащих дендримеров на плоскую поверхность. Адсорбция атомов дендримеров моделировалась с использованием притягивающего потенциала типа Леннарда-Джонса, имитирующего ван-дер-ваальсовы взаимодействия с переменным энергетическим параметром для охвата режимов как слабой, так и сильной адсорбции. Исследованы, как и ранее, четыре различных гомологических ряда: два типа карбосилановых дендримеров, различающихся по функциональности ядра, и два типа силоксановых дендримеров с различной длиной спейсеров. Сравнительный анализ адсорбционного поведения четырех различных гомологических рядов дендримеров позволил выявить общие тенденции, а также влияние специфики дендримеров, таких как генерация дендримера, функциональность ядра, длина спейсеров и химический состав.

Среди общих тенденций следует отметить увеличение степени адсорбции с уменьшением числа генераций и увеличением силы притяжения к поверхности (рис. 8). Несмотря на эти общие тенденции, характерные для всех типов дендримеров и совпадающие с теоретическими моделями и крупнозернистыми симуляциями, точные границы между слабо адсорбированными и сильно адсорбированными состояниями сильно зависят от структуры дендримеров.

Было показано, что сценарий адсорбции силоксановых дендримеров с самым коротким спейсером, состоящим только из одного атома кислорода, отличается от других дендримеров. Очень плотная молекулярная структура этого дендримера предотвращает значительные деформации во время адсорбции в исследуемом диапазоне энергий адсорбции, когда взаимодействия дендримера с поверхностью не вызывают значительного напряжения в связях и валентных углах. Таким образом, этот дендример имеет минимальное количество как абсолютных, так и относительных контактов с поверхностью по сравнению с другими дендримерами при

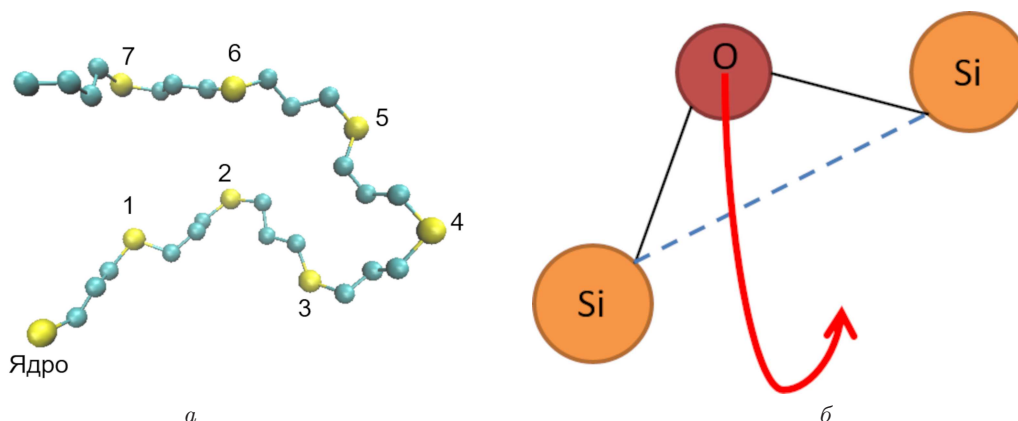


Рис. 7. *а* — Мгновенная конформация одной выделенной ветви карбосиланового дендримера 7-й генерации; *б* — схематичное изображение ротационной динамики Si–O–Si связи в силоксановых дендримерах

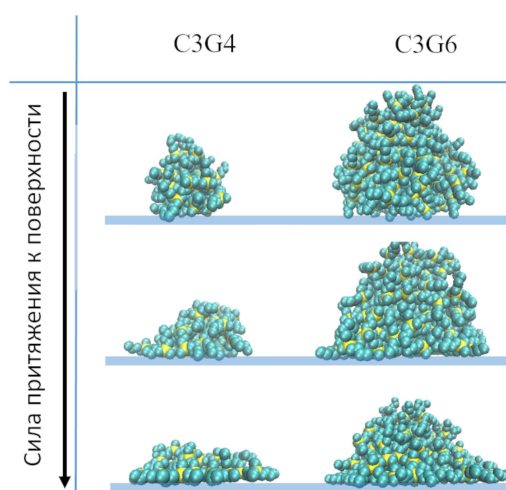


Рис. 8. Изменение формы дендримеров с увеличением адсорбционной силы для четвертой и шестой генераций C3-дендримеров

любой генерации и любой силе адсорбции.

Сравнение адсорбционного поведения дендримеров с почти одинаковой длиной спейсеров, а именно карбосилановых C3- и C4-дендримеров и силоксановых L-дендримеров, показало, что доля адсорбированных атомов этих дендримеров зависит от типа дендримера для дендримеров пятой и шестой генераций, но становится почти одинаковой для G7-дендримеров, когда плотная структура высокой генерации играет главную роль в конформационных изменениях во время адсорбции. G4 реализует наибольшее количество контактов с поверхностью, которое уменьшается с увеличением генерации при фиксированной силе адсорбции.

Обнаружены значительные различия в конформационном поведении карбосилановых и L-дендримеров. В то время как карбосилановые дендримеры взаимодействуют с поверхностью в основном атомами периферийных структурных слоев, расположенных на большом топологическом расстоянии от ядра Si, L-дендримеры до G6 взаимодейству-

ют преимущественно с атомами внутренних слоев, скручивая свои внешние ветви наружу от поверхности. Это поведение проявляется в профилях плотности, перпендикулярных плоскости: G4–G6 L-дендримеры расплазуются по плоскости, принимая форму блина при большой силе адсорбции, в отличие от других типов дендримеров, сохраняющих свою внутреннюю часть не нарушенной и адсорбирующихся через «шляпные» конформации.

Сравнение различных генераций карбосилановых дендримеров с разной функциональностью ядра показало, что C3-дендримеры лучше адсорбируются в относительных единицах. Кроме того, при одинаковой генерации C3-дендримеры имеют меньшую ненарушенную внутреннюю часть по сравнению с C4-дендримерами, вероятно, из-за стерических ограничений, вызванных присутствием дополнительного дендрона у последних. Ненарушенная внутренняя часть увеличивается с увеличением генерации дендримера при фиксированной силе адсорбции.

Выявленные особенности адсорбции дендримеров в зависимости от их химического состава и архитектуры дают более глубокое понимание общего эффекта гибкости связей и важны для разработки новых структур и материалов на основе дендримеров, содержащих кремний.

## 5. ОДИНОЧНЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ В ПЛОСКИХ ЩЕЛЯХ

В работе [65] было проведено моделирование одиночных полибутилкарбосилановых дендримеров между двумя непроницаемыми плоскими поверхностями. Расстояние  $D$  между поверхностями варьировалось в широком диапазоне, так что степень сжатия дендримера менялась от слабого ( $D/2R \sim 1$ , где  $R$  — эффективный радиус дендримера) до сильного ( $D/2R \ll 1$ ). Равновесные конформации дендримеров были получены при каждом значении  $D/2R$ . Исследовались дендримеры с функциональностью ядра, равной 4, принад-

лежащие двум гомологическим рядам, различающимся по функциональности точек ветвления (3, представленные выше С4-дендримеры, и 4, для определенности введем обозначения С43 и С44). С44-дендримеры моделировались от 3-й до 5-й генерации, а для серии С43 генерация варьировалась от 4-й до 7-й. Сравнительный анализ поведения дендримеров при сжатии позволил выявить влияние номера генерации и функциональности точек ветвления на эластичность и степень доступных деформаций внутренней структуры полибутилкарбосилановых дендримеров.

Была определена критическая степень сжатия дендримеров, при которой возникают значительные напряжения в химических связях и валентных углах. Дендримеры серии 4–3 могут быть сжаты до 60–70% от их первоначального размера без внутренней деформации. В то же время химическая структура более плотных дендримеров серии 4–4 более чувствительна к деформации. Даже самый маленький дендример 3-й генерации испытывает напряжения при сжатии менее 60%, тогда как дендример 5-й генерации может деформироваться только на 10% без нарушения равновесия связей и валентных углов. Также было показано, что при экстремальном сжатии ( $D/2R < 0.5$ ) напряжение локализуется в структурном центре дендримера (рис. 9).

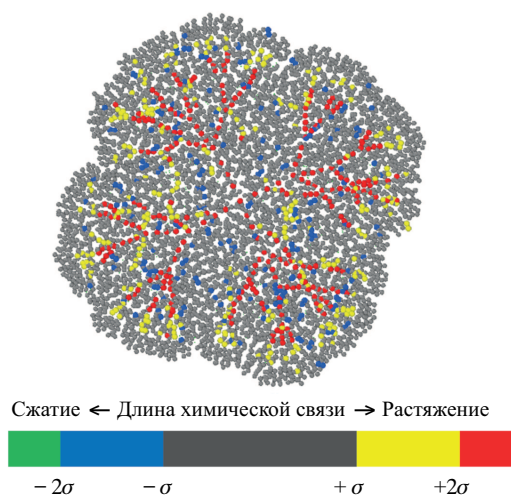


Рис. 9. Мгновенный снимок конформации дендримера С44G5 в сильно деформированном состоянии при  $D/2R = 0.38$ . Различными цветами показана степень деформации в соответствии с распределением длины химических связей, которое аппроксимируется гауссовым распределением со стандартным отклонением  $\sigma$

При малых сжатиях только периферийный слой дендримеров взаимодействует со стенками. Уменьшение расстояния между стенками вызывает увеличение числа контактов внутренних слоев дендримеров с поверхностями. При критических сжатиях для серии С43 атомы почти всех слоев взаимодействуют со стенками. Напротив, внутренние слои дендримеров С44G4 и С44G5 недоступны для внешнего взаимодействия.

Упругий отклик всех исследованных дендриме-

ров сильно нелинеен. Было показано, что более высокая плотность молекулярной структуры, реализованная для серии С44 благодаря более высокой функциональности точек ветвления, приводит к значительно большим значениям эффективной эластической постоянной  $k$  этих дендримеров по сравнению с серией С43 и огромному росту  $k$  с увеличением генерации. В частности, для серии С43 наблюдается лишь четырехкратное увеличение эффективного коэффициента от генерации G4 до G7. В то же время значение  $k$  для дендримеров 5-й генерации серии С44 более чем на порядок выше, чем для дендримеров 3-й генерации, и на порядок выше, чем модуль упругости крупнейших дендримеров С43G7. Эффект упрочнения при деформации очень выражен для всех дендримеров, он проявляется при деформации в увеличении эффективной эластической постоянной почти на три порядка.

Было установлено, что эффект ограничения на конформации дендримеров начинает проявляться при расстояниях между плоскостями сжатия, превышающих размер дендримера. Чем ниже генерация дендримера, тем больше отклонение его формы от сферической при  $D/2R = 1$ . При большем сжатии дендримеры принимают форму диска. Значение параметра сферичности хорошо коррелирует с жесткостью дендримера: более мягкие дендримеры сильнее распластаются по поверхности при сжатии. Параметр сферичности периферийного слоя повторяет поведение для всего дендримера, тогда как форма ядра дендримера сильно колеблется, принимая как вытянутые, так и уплощенные конформации при малых сжатиях.

Показано, что профиль плотности меняется от стандартного колоколообразного с максимумом в центре щели до профиля, характеризующегося почти постоянным значением, уменьшающимся до нуля у стенок. Было продемонстрировано, что избыточные напряжения при высоких сжатиях концентрируются в структурном центре дендримера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение дендримеров, в частности полибутилкарбосилановых и силоксановых рядов, с использованием методов молекулярной динамики, предоставляет значительные сведения об их структурных и динамических свойствах. Надежность разработанных атомистических моделей и их способность адекватно описывать свойства реальных систем была подтверждена хорошим согласием полученных результатов с экспериментальными данными. Это касается, в частности, слабой зависимости плотности расплава от генерации дендримеров и значений коэффициентов теплового расширения, рассчитанных для расплавов полибутилкарбосилановых дендримеров разных генераций.

Сравнительный анализ конформационного поведения кремнийсодержащих дендримеров разных гомологических рядов, изолированных и в распла-

ве, показал, что межмолекулярные взаимодействия в расплаве слабо влияют на внутримолекулярную структуру дендримеров, их форму и размер. Изучение подвижности отдельных элементов данных регулярных макромолекул позволила оценить характерные времена различных релаксационных процессов в системе. Следует отметить, что характерные времена релаксации радиального и углового движения точек ветвления на порядки больше времен релаксации формы и размера дендримера как целого, достигают нескольких наносекунд, что требует значительных ресурсов для получения достаточно длинных траекторий. При этом дендримеры семейства силоксанов релаксируют быстрее карбосиланов за счет высокой вращательной подвижности Si–O связей.

Моделирование сжатия дендримеров между непроницаемыми поверхностями дало детальное представление об их деформационном поведении и упругом отклике, который должен играть существенную роль в плотных дендримерных системах, например концентрированных растворах, расплавах и тонких пленках, при приложении внешней нагрузки. Была определена критическая степень сжатия, при которой начинают возникать значительные напряжения в химических связях и валентных углах, кроме того, было найдено, что при высоких степенях сжатия избыточные напряжения концентрируются в центральной части дендримера, что может приводить к разрывам связей и разрушению макромолекул. Было найдено, что при малых сжатиях только периферийный слой дендримеров взаимодействует с ограничивающими стенками. При этом упругая реакция дендримеров сильно нелинейна: эффективная константа упругости быстро растет с увеличением степени сжатия дендримеров, кроме того, высокая плотность структуры для наиболее разветвленных карбосилановых дендримеров с четырехфункциональным ядром и ветвлениями приводит к значительно большему значению эффективной упругой константы по сравнению с серией С43 и быстрому росту этой константы с увеличением номера генерации дендримера.

Исследование адсорбционного поведения кремнийсодержащих дендримеров разного типа на границе раздела воздух/твердое тело также расширяет наши представления о возможных деформа-

циях структуры без нарушения химических связей в макромолекулах. При адсорбции на твердую плоскую поверхность силоксановые дендримеры с длинными спейсерами вплоть до седьмой генерации распластываются по поверхности, взаимодействуя с ней значительной частью атомов внутренних структурных слоев, в отличие от других типов дендримеров, которые взаимодействуют с поверхностью преимущественно атомами периферийного слоя.

Проведенные исследования закладывают основу для более глубокого понимания фундаментального влияния регулярности и разветвленности дендримеров на их равновесные свойства и особенности динамического поведения расплавов различных генераций, а также роли химической природы и особенностей структуры дендримеров на межмолекулярные взаимодействия и конформационные преобразования в процессе адсорбции. Полученные результаты важны для направленного синтеза кремнийсодержащих дендримеров с заданными свойствами и могут быть использованы для разработки направленной функционализации дендримеров и получения новых материалов на их основе. В частности, одним из актуальных и перспективных направлений развития данной области является получение и исследование кремнийсодержащих амфифильных дендримеров, проявляющих высокую поверхностную активность. Введение гидрофильных сегментов в концевые группы гидрофобных карбосилановых дендримеров должно приводить к эффективной адсорбции данных макромолекул на границе раздела гидрофобной и гидрофильной сред, при этом древовидная структура может служить важным фактором управления их поверхностно-активными свойствами и самоорганизацией в растворах и на межфазных границах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00158) с использованием оборудования Центров коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и ИПМ имени М.В. Келдыша РАН.

- [1] *Buhleier E.W., Wehner W., Vogtle F. // Synthesis. 155 (1978).*
- [2] *Burchard W., Kajiwara K., Nerger D. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 20, № 2. 157 (1982).*
- [3] *Tomalia D.A. et al. // Macromolecules. 19, N 9. 2466 (1986).*
- [4] *Padias A.B. et al. // J. Org. Chem. 52, N 24. 5305 (1987).*
- [5] *Tomalia D.A. et al. // Macromolecules. 20, N 5. 1164 (1987).*
- [6] *Tomalia D.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 111, N 6. 2339 (1989).*
- [7] *Fana M. et al. // International journal of nanomedicine. 2789 (2020).*
- [8] *Najafi F., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H. // Journal of the Iranian Chemical Society. 18, N 3. 503 (2021).*
- [9] *Baig T. et al. // International Journal of Advances in Pharmacy, Biology and Chemistry. 4, N 1. 44 (2015).*
- [10] *Boas U., Heegaard P.M.H. // Chem. Soc. Rev. 33, N 2004. 43 (2004).*
- [11] *Tanaka N. et al. // Chem. Lett. 21, N 6. 95 (1992).*

- [12] Xu Z., Moore J.S. // *Acta Polym.* **45**. 83 (1994).
- [13] Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Surin N.M. et al. // *Chem. Mater.* **21**. 447 (2009).
- [14] Shcherbina M.A., Borshchev O.V., Pleshkova A.P. et al. // *Nanoscale.* **11**. 4463 (2019).
- [15] Soler M., Newkome G.R. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*. In *Supramolecular Dendrimer Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2012.
- [16] Crooks R.M., Lemon B.I., Sun, L. *Dendrimer-Encapsulated Metals and Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications*. In *Dendrimers III. Topics in Current Chemistry*. Springer: Berlin, Heidelberg, 2001.
- [17] de Gennes P.-G., Hervet H. // *J. Phys., Lett.* **44**. 351 (1983).
- [18] Mansfield M.L., Klushin L.I. // *Macromolecules.* **26**. 4262 (1993).
- [19] Mansfield M.L. // *Polymer.* **35**. 1827 (1994).
- [20] Murat M., Grest G.S. // *Macromolecules.* **29**. 1278 (1996).
- [21] Boris D., Rubinstein M.A. // *Macromolecules.* **29**. 7251 (1996).
- [22] Scherrenberg R., Coussens B., van Vliet P. et al. // *Macromolecules.* **31**. 456 (1998).
- [23] Lescanec R.L., Muthukumar M. // *Macromolecules.* **23**. 2280 (1990).
- [24] Lyulin A.V., Davies G.R., Adolf D.B. // *Macromolecules.* **33**. 3294 (2000).
- [25] Giupponi G., Buzza D.M.A., Adolf D.B. // *Macromolecules.* **40**, N 16. 5959 (2007).
- [26] Klos J.S., Sommer J.U. // *Macromolecules.* **43**, N 9. 4418 (2010).
- [27] Nisato G., Ivkov R., Amis E.J. // *Macromolecules.* **32**, N 18. 5895 (1999).
- [28] Karatasos K., Adolf D.B., Davies G.R. // *J. Chem. Phys.* **115**. 5310 (2001).
- [29] Klos J.S., Sommer J.U. // *Polym. Sci., Ser. C.* **55**. 125 (2013).
- [30] Badalkhani-Khamseh F., Ebrahim-Habibi A., Hadipour N.L. // *Journal of computer-aided molecular design.* **31**. 1097 (2017).
- [31] Yang L., da Rocha S.R.P. // *Molecular pharmaceuticals.* **11**, N 5. 1459 (2014).
- [32] Gorman C.B., Smith J.C. // *Polymer.* **41**, N 2. 675 (2000).
- [33] England R.M. et al. // *Polymer Chemistry.* **13**, N 18. 2626 (2022).
- [34] Ballauff M., Likos C.N. // *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**. 2998 (2004).
- [35] Klos J.S., Sommer J.U. // *Polym. Sci. Ser. C.* **55**. 125 (2013).
- [36] Sheiko S.S., Muzafarov A.M., Winkler R.G. et al. // *Langmuir.* **13**. 4172 (1997).
- [37] Shumilkina N.A., Myakushev V.D., Tatarinova E.A. et al. // *Doklady Chem.* **402**. 155 (2005).
- [38] Kuklin A.I., Ignat'eva G.M., Ozerina L.A. et al. // *Polym. Sci. Ser. A.* **44**. 1273. (2002).
- [39] Kuklin A.I., Ozerin A.N., Islamov A.K. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* **36**. 679 (2003).
- [40] Ozerin A.N., Muzafarov A.M., Kuklin A.I. et al. // *Dokl. Chem.* **395**. 59 (2004).
- [41] Dolgushev M., Markelov D.A., Lähderanta E. // *Macromolecules.* **52**. 2542 (2019).
- [42] Carbone P., Negri F., Mueller-Plathe F. // *Macromolecules.* **40**. 7044 (2007).
- [43] Karatasos K. // *Macromolecules.* **38**. 4472 (2005).
- [44] Zacharopoulos N., Economou I.G. // *Macromolecules.* **35** 1814. (2002).
- [45] Klos J.S., Sommer J.-U. // *Soft Matter.* **12**. 9007 (2016).
- [46] Shishkin A.N., Markelov D.A., Matveev V.V. // *Izv. Akad. Nauk.* **1**. 67 (2016).
- [47] Mironova M.V., Semakov A.V., Tereshchenko A.S. et al. // *Polym. Sci., Ser. A.* **52**. 1156 (2010).
- [48] Vasilev V.G., Kramarenko E.Yu., Tatarinova E.A. et al. // *Polymer.* **146**. 1 (2018).
- [49] Matveev V.V., Markelov D.A., Dvinskikh S.V. et al. // *Sci. Rep.* **7**. 13710 (2017).
- [50] Bakirov A.V., Tatarinova E.A., Milenin S.A. et al. // *Soft Matter.* **14**. 9755 (2018).
- [51] Kaur D., Jain K., Mehra N.K. et al. // *J. Nanopart. Res.* **18**. 146 (2016).
- [52] Esfand R., Tomalia D.A. // *Drug Discovery Today.* **6**. 427 (2001).
- [53] Maiti P.K., Çağrı T., Wang T.C., Goddard W.A. // *Macromolecules.* **37**. 6236 (2004).
- [54] Maiti P.K., Çağrı T., Lin S., Goddard W.A. // *Macromolecules.* **38**. 979 (2005).
- [55] Beezer A.E., King A.S.H., Martin I.K. et al. // *Tetrahedron.* **59**. 3873 (2003).
- [56] Pavan G.M., Barducci A., Albertazzi L., Parrinello M. // *Soft Matter.* **9**. 2593 (2013).
- [57] van Dongen M.A., Vaidyanathan S., Banaszak Holl M.M. // *Soft Matter.* **9**. 11188 (2013).
- [58] Boldyrev K., Tatarinova E., Meshkov I. et al. // *Polymer.* **174**. 159 (2019).
- [59] Tatarinova E.A., Rebrov E.A., Myakushev V.D. et al. // *Russ. Chem. Bull.* **53**. 2591 (2004).
- [60] Milenin S.A., Selezneva E.V., Tikhonov P.A. et al. // *Polymers.* **13**. 606 (2021).
- [61] Vasil'ev V.G., Kramarenko E.Y., Tatarinova E.A. et al. // *Polymer.* **146**. 1 (2018).
- [62] Boldyrev K. et al. // *Soft Matter.* **16**, N 42. 9712 (2020).
- [63] Sologubov S.S. et al. // *J. Chem. Thermodyn.* **153**. 106318 (2021).
- [64] Kurbatov A.O., Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Yu. // *Journal of Chemical Physics.* **148**(1). 014902 (2018).
- [65] Kurbatov A.O., Balabaev N.K., Litvin K.A., Kramarenko E.Yu. // *Polymers.* **1520**. 4040 (2023).
- [66] Kurbatov A.O., Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Yu. // *Polymers.* **10**. 838 (2018).
- [67] Kurbatov A.O., Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Yu. // *Soft Matter.* **16**. 3792 (2020).
- [68] Kurbatov A.O., Balabaev N.K., Mazo M.A., Kramarenko E.Yu. // *Polymers.* **13**(4). 552 (2021).
- [69] Balabaev N.K., Mazo A.M., Kramarenko E.Yu. // *Macromolecules.* **50**. 432 (2017).
- [70] Weiner S.J., Kollman A., Case D.A. et al. // *Journal of the American Chemical Society.* **106**. 765 (1984).
- [71] Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W. et al. // *Journal of Computational Chemistry.* **25**. 1157 (2004).
- [72] Hill J.R., Sauer J.J. // *Phys. Chem.* **99**. 9536 (1995).
- [73] Glyakina A.V., Balabaev N.K., Galzitskaya O.V. // *Journal of Chemical Physics.* **131**. 045102 (2009).
- [74] Lyulin A.V., Balabaev N.K., Michels M.A.J. // *Macromolecules.* **35**. 9595 (2002).
- [75] Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al. // *SoftwareX.* **1**. 19 (2015).
- [76] Pall S., Abraham M.J., Kutzner C. et al. In *Lecture Notes in Computer Science (Including Subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and*

- Lecture Notes in Bioinformatics). Springer Cham, Switzerland, 2015.
- [77] Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R. // *Computational Physics Communications*. **91**. 43 (1995).
- [78] Bekker H., Berendsen H., Dijkstra E. et al. // *Phys. Comput.* **92**. 25 (1993).
- [79] Chvalun S.N. 9th International Workshop on Silicon-Based Polymers. Moscow, September 22-25, 2013.
- [80] Klos J.S., Sommer J.U. // *Polym. Sci., Ser. C*. **55**. 125 (2013).
- [81] Khohlov A.R., Grosberg A.Yu., Pande V.S. *Statistical Physics of Macromolecules*. American Institute of Physics Melville, NY, USA, 2002.
- [82] Klos J.S., Sommer J.U. // *Macromolecules*. **42**. 487 (2009).
- [83] Giupponi G., Buzza D.M.A. // *Journal of Chemical Physics*. **120**. 10290 (2004).

## Computer Modelling of Silicon-Containing Dendrimers as an Effective Method for Studying the Effect of Dendritic Macromolecular Structure on Their Behaviour in Solutions, Melts, and at Interfaces

A. O. Kurbatov, N. K. Balabaev, E. Yu. Kramarenko<sup>a</sup>

*Department of Physics of Polymers and Crystals, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University  
Moscow 119991, Russia*

*E-mail: <sup>a</sup>kram@polly.phys.msu.ru*

Dendrimers, hyperbranched molecules with a regular tree-like structure, are a relatively new class of polymeric materials. They are attracting increasing interest because of the unique properties determined by their structural features. To date, a complete fundamental understanding of the relationship between structure and properties of these unusual objects has not been achieved. Computer simulation, based on the molecular dynamics method using an atomistic approach, is an effective research method that allows one to obtain detailed information about the intramolecular structure of dendrimers, the nature of intermolecular interactions, and the response to external influences. The article provides an overview of advances in the theoretical and experimental study of the conformational behavior of dendrimers. The focus is on approaches to computer modeling of dendrimers and the results obtained from our studies of silicon-containing dendrimers, namely polybutylcarbosilane and polysiloxane, in solutions, melts, and at interfacial boundaries. The choice of these objects is due to the absence of groups with specific interactions in their structure, which makes them promising model systems for identifying the general patterns of influence of the regular tree structure of dendrimers on their equilibrium and dynamic properties. The results obtained can be used for the targeted development of new materials based on dendrimers.

PACS: 36.20.Ey.

*Keywords:* silicon-containing dendrimers, computer modeling, molecular dynamics, dendrimer melts.

*Received 20 July 2024.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2024. **79**, No. 6. Pp. .

### Сведения об авторах

1. Курбатов Андрей Олегович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-40-13, e-mail: [kurbatov@polly.phys.msu.ru](mailto:kurbatov@polly.phys.msu.ru).
2. Балабаев Николай Кириллович — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-40-13, e-mail: [balabaevnk@gmail.com](mailto:balabaevnk@gmail.com).
3. Крамаренко Елена Юльевна — доктор физ.-мат. наук, профессор, доцент; тел.: (495) 939-40-13, e-mail: [kram@polly.phys.msu.ru](mailto:kram@polly.phys.msu.ru).