

УДК 537.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-2-67–75

**М.М. Исаева<sup>1</sup>, М.А. Магомедов<sup>1, 2</sup>**

### **Исследование термодинамических параметров в модели магнитного дендримера алгоритмом Ванга–Ландау**

<sup>1</sup> *Институт физики ДФИЦ РАН; Россия, 367010, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94;*

<sup>2</sup> *Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; [madina.isaeva.92@mail.ru](mailto:madina.isaeva.92@mail.ru)*

Исследована модель магнитного дендримера алгоритмом Ванга–Ландау методом Монте-Карло. Алгоритм Ванга–Ландау позволяет вычислить плотность вероятности системы и на ее основе рассчитать температурные зависимости термодинамических параметров, таких, как свободная и внутренняя энергия, энтропии  $S$ , теплоемкости  $C$ , намагниченности  $\mu$ , восприимчивости  $\chi$  для различных линейных размеров. Показано, что в зависимости от соотношений параметров обменного взаимодействия  $J_1$  и  $J_2$  основное состояние системы может быть упорядоченным или фрустрированным, сильно вырожденным.

Ключевые слова: *модель дендримера, алгоритм Ванга–Ландау, метод Монте-Карло, адресная доставка лекарств, наноносители.*

### **Введение**

Компьютерное моделирование является важным инструментом при создании структур для адресной доставки лекарств и генов. Нет сомнений в том, что использование методов, основанных на компьютерном моделировании для разработки и оптимизации клинического потенциала лекарственных средств, является сложной и развивающейся областью, поскольку сам процесс разработки модели весьма трудоемкий и требует вычислительную платформу, способную рассчитать данные и получить адекватные результаты. В то же время моделирование позволяет сэкономить время и деньги, предоставляя платформу для интеграции всей информации, собранной о терапевтической модели.

Из множества исследованных наноносителей, таких, как фуллерены, малые и большие однослойные липосомы, многослойные липосомы, полимерные мицеллы, полиамидамин, полилизин и др., дендритные структуры доказали свои возможности в локальной и системной доставке препаратов, физической стабилизации и повышении абсорбции плохорастворимых лекарств. Ко всему прочему дендримеры можно использовать в качестве транспорта для доставки генов.

В начале 80-х годов внимание исследователей стало фокусироваться на разветвленных дендримерных структурах, строение которых напоминает дерево или кораллы [1, 2]. Свое название дендримеры получили от греческого слова *dendron* – дерево. Дендритные структуры представляют собой сверхразветвленные макромолекулы с центральносимметричной архитектурой (рис. 1). Дендримеры были открыты одновременно независимо двумя исследовательскими группами: под руководством D. Tomalia [3] и

G. Newkome [4]. Пространственное строение дендримера состоит из трех основных элементов: ядра, боковых дендронов (или ветвей) и концевых (терминальных) групп. В зависимости от степени разветвленности дендронов говорят о дендримерах первой, второй и более высоких степеней генераций.

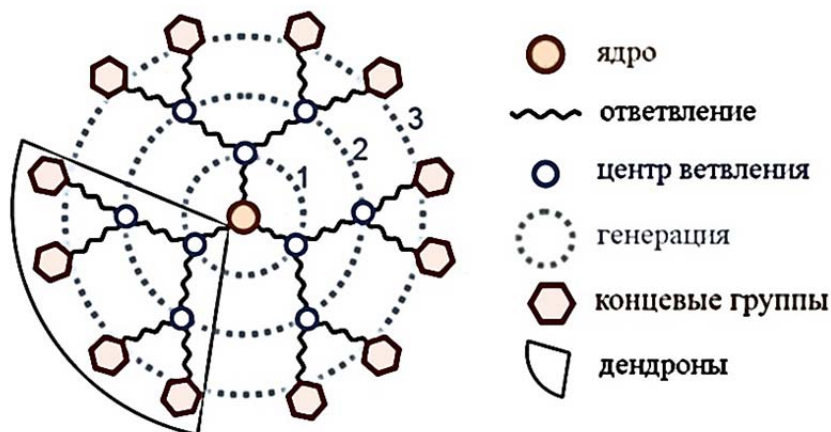


Рис. 1. Структура дендримера

Концевые группы на периферии в большинстве случаев являются химически активными и отвечают за химические и физические свойства дендримеров, например за агрегатное состояние, реактивность, стабильность и растворимость. Исследование данных объектов вызывает огромный интерес [5] благодаря возможности управления свойствами дендримера путем химической модификация концевых групп. Стоит отметить, что в основе большинства высокотехнологических областей потенциального применения дендримеров, лежат их молекулярная однородность, мультифункциональность поверхности и наличие внутридендримерных полостей.

Главным отличием дендримеров от остальных объектов нанодиапазона является возможность контролировать их размер и молекулярную архитектуру в наноразмерной шкале [6].

Толчком для дальнейших исследований дендримеров послужили тщательно разработанные методы молекулярного моделирования. Дендроны могут выступать в качестве как строительных блоков, так и функциональных агентов. Их можно присоединять к центру ветвления, линии или поверхности, создавая дендримеры или дендронизированные полимеры и поверхности [8].

В настоящее время дендримеры активно используются в качестве стандартов в масс-спектрометрии, ультрафильтрации, электронной и атомной спектроскопии. Высокая степень функциональности дендримеров создает неограниченные возможности для конструирования на их основе новых материалов [7]. Многие лекарственные препараты, которые оказывают сильное терапевтическое воздействие на человеческий организм, не могут быть использованы в терапевтических целях, поскольку не растворяются в используемых в фармакологии растворителях. Дендронизация таких лекарственных молекул позволяет их адресно доставлять к больному органу и использовать в качестве терапевтических агентов. При использовании дендримеров в наномедицине

необходимо учитывать непредсказуемость поведения в живых организмах, биодоступность, биосовместимость, выбор терапевтической дозы и возможную токсичность [8–9].

### Модель и методика

В работе проводилось исследование модели магнитного дендримера с учетом всех его основных характеристик, было оценено взаимодействие как в самом ядре, так и первых и вторых ближайших соседей. Взаимодействие в ядре оценивается параметром обменного взаимодействия  $J_0$ , взаимодействие между спинами в разных подрешетках характеризует параметр  $J_1$ , а  $J_2$  учитывает взаимодействие между спинами в одной решетке. Построенная таким образом модель представлена на рис. 2.

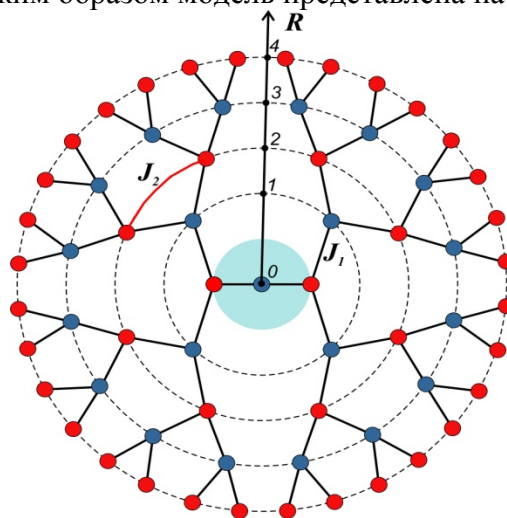


Рис. 2. Модель магнитного дендримера

С учетом всех параметров взаимодействия гамильтониан модели дендримера может быть записан в следующем виде:

$$H = -J_0 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j. \quad (1)$$

Для исследования дендримеров, как и для любой малой системы, наиболее эффективным является алгоритм Ванга–Ландау, который позволяет получить много дополнительной информации об исследуемой системе.

Более подробно алгоритм Ванга–Ландау изложен в работах [10–12]. Отличительной особенностью нашего подхода является возможность визуализации магнитных конфигураций.

Термодинамический параметр  $A(T)$  для любой температуры в алгоритме Ванга–Ландау может быть рассчитан по следующей формуле:

$$A(T) = \frac{\sum_E Ag(E)e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E)e^{-E/k_B T}}. \quad (2)$$

Такие термодинамические параметры системы, как внутренняя энергия  $U$ , намагниченность  $m$  и теплоемкость  $C$ , рассчитываются приведенными ниже формулами:

$$U(T) = \frac{\sum_E E g(E) e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E) e^{-E/k_B T}} \equiv \langle E \rangle_T, \quad (3)$$

$$m(T) = \frac{\sum_E \langle m \rangle_E g(E) e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E) e^{-E/k_B T}} \equiv \langle m \rangle_T, \quad (4)$$

$$C(T) = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (5)$$

### Результаты

На рис. 3 приведена магнитная структура основного состояния дендримера пятого поколения при различных значениях параметров обменных взаимодействий. В работе нами было принято  $J_0 = J_2$ .

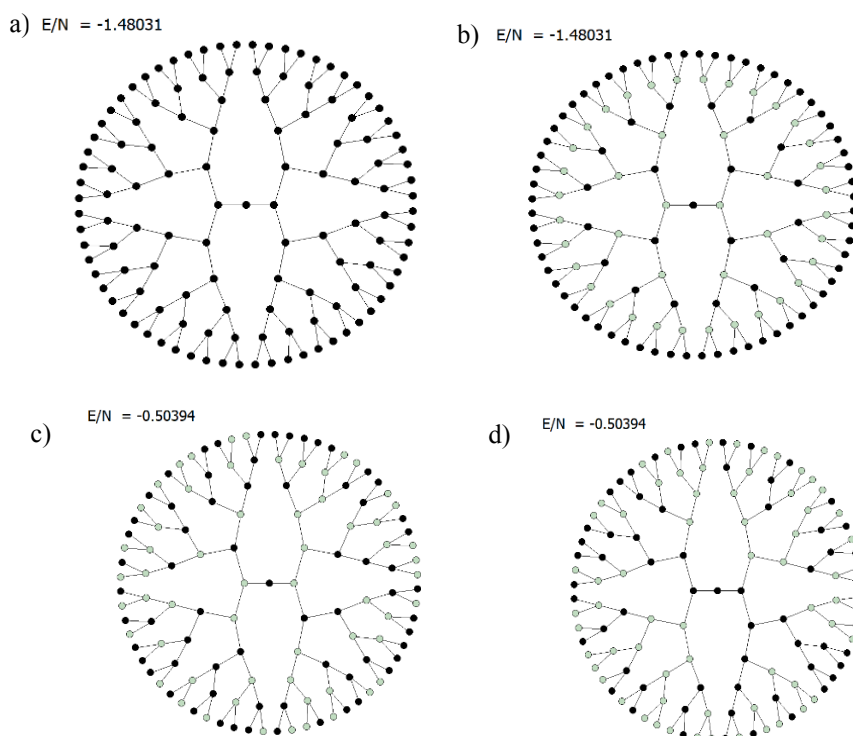


Рис. 3. Магнитная структура основного состояния для дендримера радиусом  $R = 5$  при значениях обменного взаимодействия: а)  $J_1 = 1; J_2 = 1$ ; б)  $J_1 = -1; J_2 = 1$ ; в)  $J_1 = -1; J_2 = -1$ ; д)  $J_1 = 1; J_2 = -1$

Анализируя модели на рис. 3, можно сказать, что в первых двух случаях (при положительном  $J_2$ ) в системе наблюдается упорядочение, в то время как в остальных случаях (при отрицательном  $J_2$ ) система является фрустрированной и основное состояние сильно вырождено.

Температурные зависимости термодинамических параметров для различных линейных размеров, рассчитанные из плотности состояний, приведены на рис. 5–9. Значение термодинамических параметров в алгоритме Ванга–Ландау можно определить для любой температуры, с любым шагом, при этом объем необходимых вычислений, в отличие от других классических алгоритмов метода Монте-Карло, вырастает незначительно.

На рис. 4–9 приведены результаты компьютерного моделирования дендримеров различных поколений при значениях обменных взаимодействий  $J_1 = -1$  и  $J_2 = 1$ . На рис. 4 приведена плотность  $G(E)$  состояний для систем с различными размерами. Размер системы задается радиусом дендримера (рис. 2). Как видно из рисунка, основное состояние системы не вырождено.

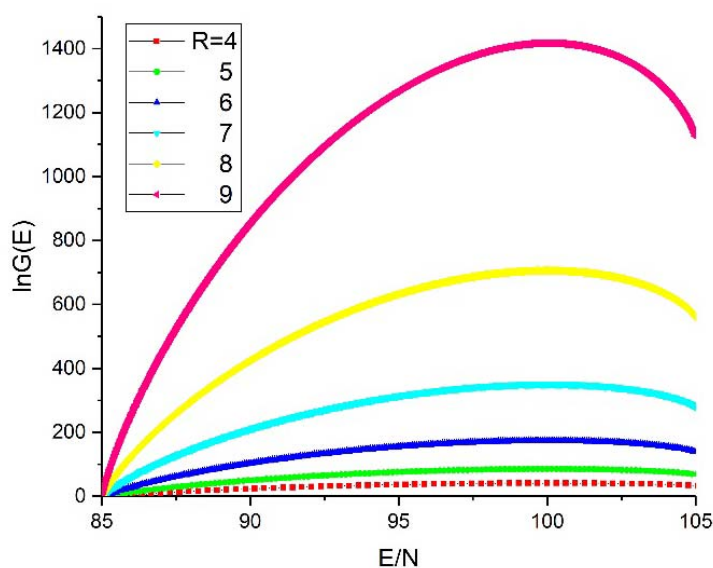


Рис. 4. Плотность состояний  $G(E)$  магнитных дендримеров различных поколений при  $J_1 = -1$ ;  $J_2 = 1$

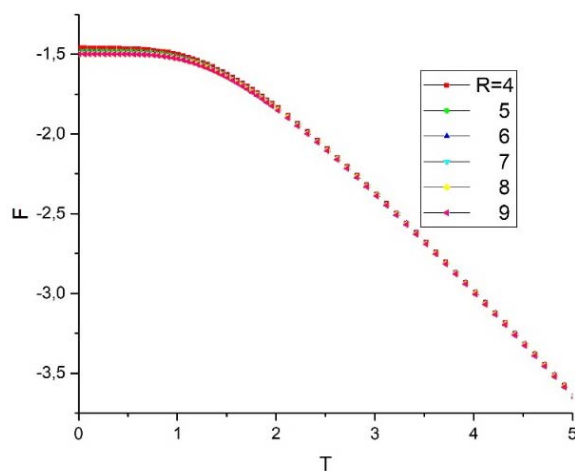


Рис. 5. Температурная зависимость свободной энергии  $F$  магнитных дендримеров различных поколений при  $J_1 = -1$ ;  $J_2 = 1$

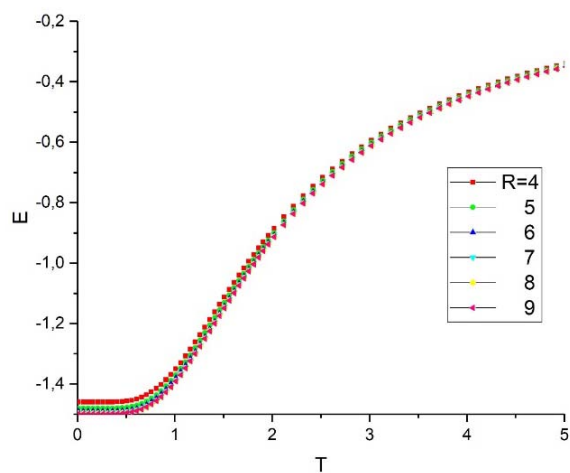


Рис. 6. Температурная зависимость внутренней энергии  $E$  магнитных дендримеров различных поколений при  $J_1 = -1$ ;  $J_2 = 1$

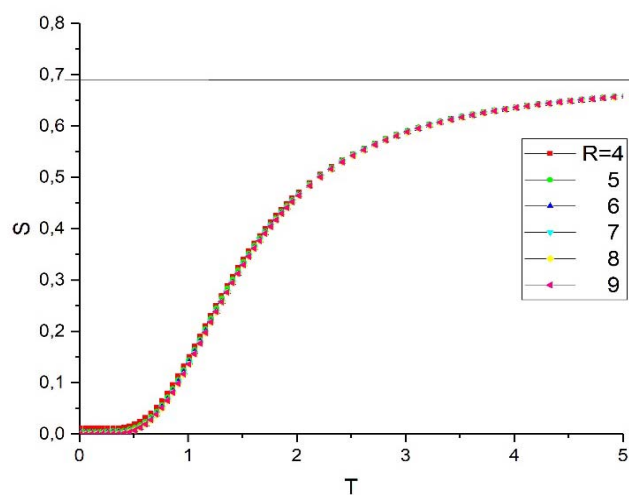


Рис. 7. Температурная зависимость энтропии  $S$  магнитных дендримеров различных поколений при  $J_1 = -1$ ;  $J_2 = 1$

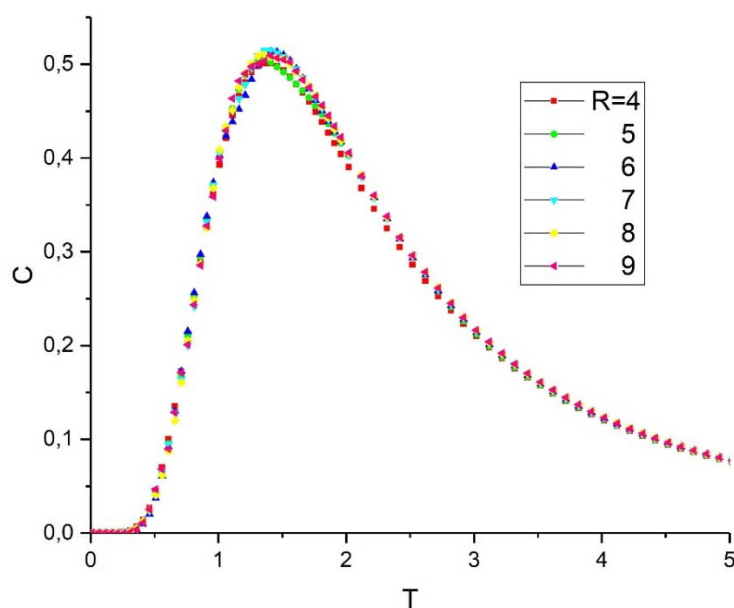


Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости  $C$  магнитных дендримеров различных поколений при  $J_1 = -1$ ;  $J_2 = 1$

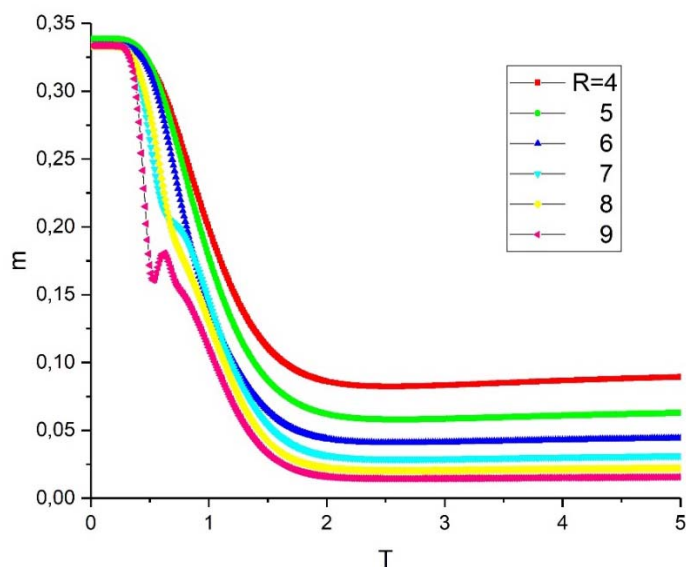


Рис. 9. Температурная зависимость намагниченности  $\mu$  магнитных дендримеров различных поколений при  $J_1 = -1$ ;  $J_2 = 1$

Температурная зависимость внутренней энергии  $E$  приведена на рис. 5, а свободной энергии  $F$  – на рис. 6.

Температурная зависимость энтропии  $S$  представлена на рис. 7. Как видно из рисунка, энтропия основного состояния близка к нулю, а при повышении температуры стремится к теоретическому значению  $\ln 2 = 0.693$ .

Температурная зависимость теплоемкости  $C$  приведена на рис. 8. Как видно из графика, в системе слабовыраженный максимум теплоемкости.

Температурная зависимость намагниченности системы  $m$  приведена на рис. 9. Как видно из рисунка, система, несмотря на антиферромагнитное взаимодействие, обладает

слабым магнитным моментом, т. е. является ферромагнетиком. Связано это с тем, что количество узлов в одной подрешетке примерно в два раза больше, чем в другой.

### Заключение

В работе исследована модель магнитного дендримера различных генераций алгоритмом Ванга–Ландау методом Монте-Карло с учетом обменных взаимодействий в ядре и между спинами в разных подрешетках, а также с учетом взаимодействия между спинами в одной решетке. Рассчитаны температурные зависимости различных термодинамических параметров. Изучение свойств нанообъектов дендритной структурой имеет значительный потенциал для фармакологии и физики конденсированного состояния и, как следствие, большого технологического скачка в адресной доставке лекарств.

### Литература

1. Carlmark A., Hawker C., Hult A., Malkoch M. New methodologies in the construction of dendritic materials // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – Vol. 38. – P. 352–362.
2. Frauenrath H. Dendronized polymers – Building a new bridge from molecules to nanoscopic objects // *Prog. Polym. Sci.* – 2005. – Vol. 30, № 3–4. – P. 325–384.
3. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J. et al. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules // *Polym. J.* – 1985. – Vol. 17, № 1. – P. 117–132.
4. Newkome G.R., Yao Z., Baker G.R., Gupta V.K. Micelles. Part 1. Cascade Molecules: A New Approach to Micelles. // *J. Org. Chem.* – 1985. – Vol. 50, № 11. – P. 2003–2004.
5. Семчиков Ю.Д. Дендримеры – новый класс полимеров // *Соросовский образовательный журнал.* – 1998. – Т. 12. – С. 45–51.
6. Kröger M., Peleg O., Halperin A. From dendrimers to dendronized polymers and forests: Scaling theory and its limitations // *Macromolecules.* – 2010. – Vol. 43, № 14. – P. 6213–6224.
7. Wei Y., Sonar P., Grunert M. et al. Iron(II) spin-transition complexes with dendritic ligands, part II // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 2010. – P. 3930–3941.
8. Klajnert B., Bryszewska M. Dendrimers: properties and applications // *Acta Biochim. Pol.* – 2001. – Vol. 48, № 1. – P. 199–208.
9. Paez J.I., Martinelli M., Brunetti V., Strumia M.C. Dendronization: A useful synthetic strategy to prepare multifunctional materials // *Polymers.* – 2012. – Vol. 4, № 1. – P. 355–395.
10. Магомедов М.А., Муртазаев А.К., Магомедова Л.К., Исаева М.М. Фазовая диаграмма и структура основного состояния модели Изинга на решетке КагOME // *Вестник ДГУ.* – 2018. – Т. 33. – С. 57–66.
11. Магомедов М.А., Муртазаев А.К., Исаева М.М. Термодинамика модели Изинга на решетке КагOME // *Вестник ДГУ.* – 2017. – Т. 32. – С. 19–28.
12. Ramazanov M.K., Murtazaev A.K., Magomedov M.A. Thermodynamic, critical properties and phase transitions of the Ising model on a square lattice with competing interactions // *Solid State Communications.* – 2016. – V. 233. – P. 35–40.

Поступила в редакцию 29 ноября 2019 г.



UDC 537.9

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-2-67-75

**Investigation of Thermodynamic Properties of Magnetic Dendrimer  
by the Wang–Landau Algorithm.**

***M.M. Isaeva<sup>1</sup>, M.A. Magomedov<sup>1,2</sup>***

<sup>1</sup> *Institute of Physics, DFRC RAS; Russia, 367015, Makhachkala, M. Yaragskiy st., 94;*

<sup>2</sup> *Dagestan Federal Research Center of RAS; Russia, 367032, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45; [madina.isaeva.92@mail.ru](mailto:madina.isaeva.92@mail.ru)*

The magnetic dendrimer model is investigated by high-performance Wang–Landau algorithm of the Monte Carlo method. The Wang–Landau algorithm allows to calculate the probability density of a system and the temperature dependences of thermodynamic parameters such as free and internal energy, entropy  $S$ , the heat capacity  $C$ , magnetization  $\mu$ , and susceptibility  $\chi$  for various linear sizes. The study has shown that depending on the ratios of the exchange interaction parameters  $J_1$  and  $J_2$ , the ground state of the system can be ordered or frustrated, highly degenerate.

Keywords: *dendrimer model, Wang–Landau algorithm, Monte Carlo method, targeted drug delivery, nanocarriers.*

*Received 29 November 2019*