

УДК 537.9

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

М.М. Исаева¹, М.А. Магомедов^{1, 2}

Исследование термодинамических параметров в модели магнитного дендримера алгоритмом Ванга–Ландау

¹ Институт физики ДФИЦ РАН; Россия, 367010, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94;

² Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45; 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 μ , восприимчивости χ 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, полиамидоамин, полилизин и др., дендритные структуры доказали свои возможности в локальной и системной доставке препаратов, физической стабилизации и повышении абсорбции плохо растворимых 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.

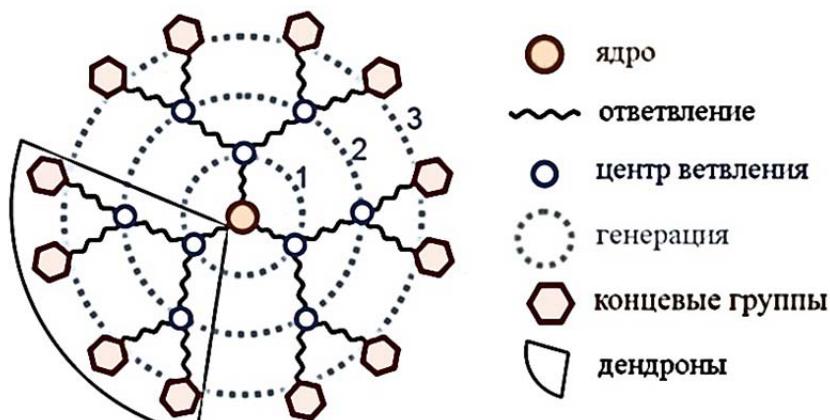


Рис. 1. Структура дендримера

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 модификации 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 кциальному 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.

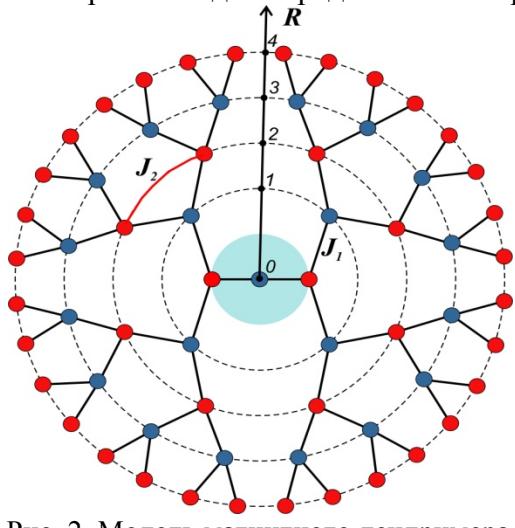


Рис. 2. Модель магнитного дендримера

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:

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

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 $J_0 = J_2$.

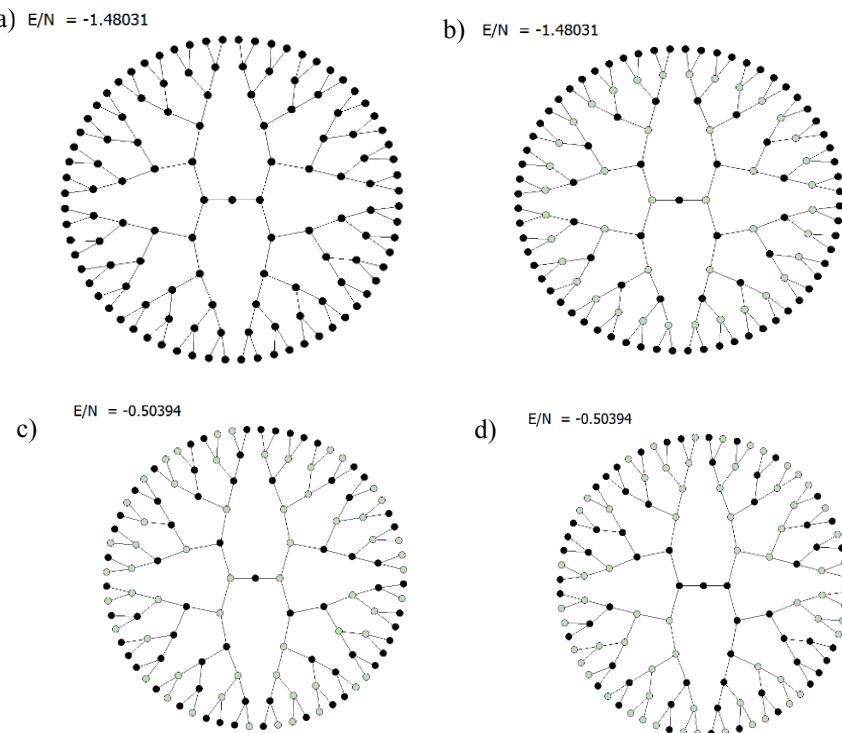


Рис. 3. Магнитная структура основного состояния для дендримера радиусом $R = 5$ при значениях обменного взаимодействия: a) $J_1 = 1; J_2 = 1$; b) $J_1 = -1; J_2 = 1$; c) $J_1 = -1; J_2 = -1$; d) $J_1 = 1; J_2 = -1$

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 генераций 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.

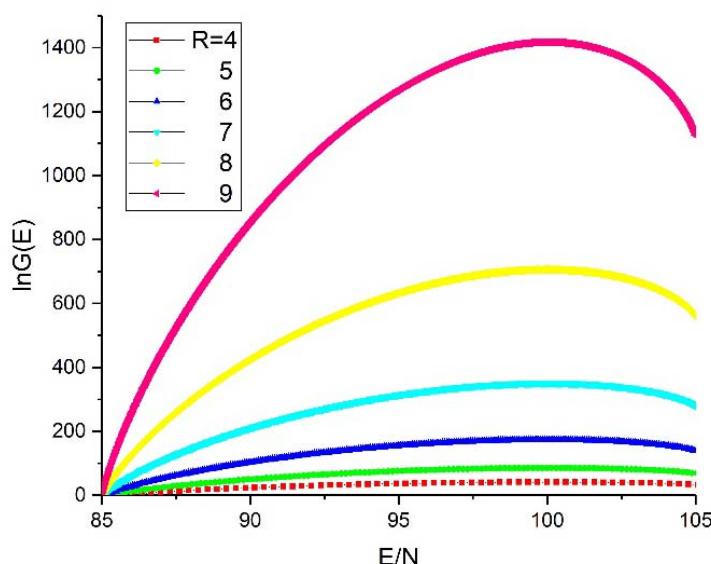


Рис. 4. Плотность состояний $G(E)$ магнитных дендримеров различных генераций при $J_1 = -1$; $J_2 = 1$

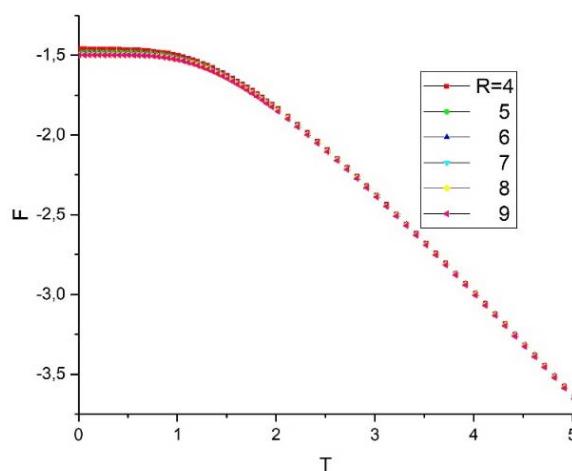


Рис. 5. Температурная зависимость свободной энергии F магнитных дендримеров различных генераций при $J_1 = -1$; $J_2 = 1$

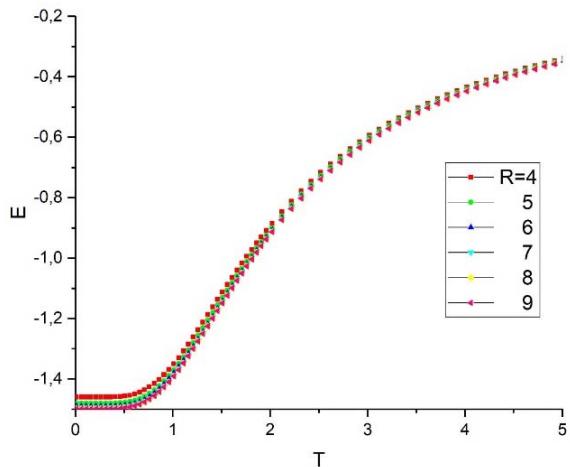


Рис. 6. Температурная зависимость внутренней энергии E магнитных дендримеров различных генераций при $J_1 = -1; J_2 = 1$

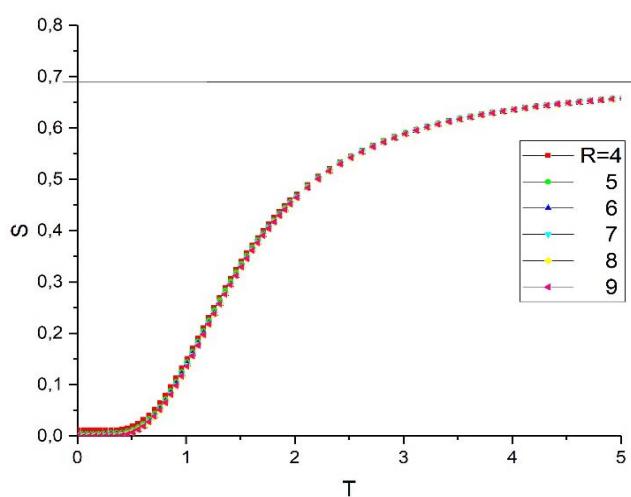


Рис. 7. Температурная зависимость энтропии S магнитных дендримеров различных генераций при $J_1 = -1; J_2 = 1$

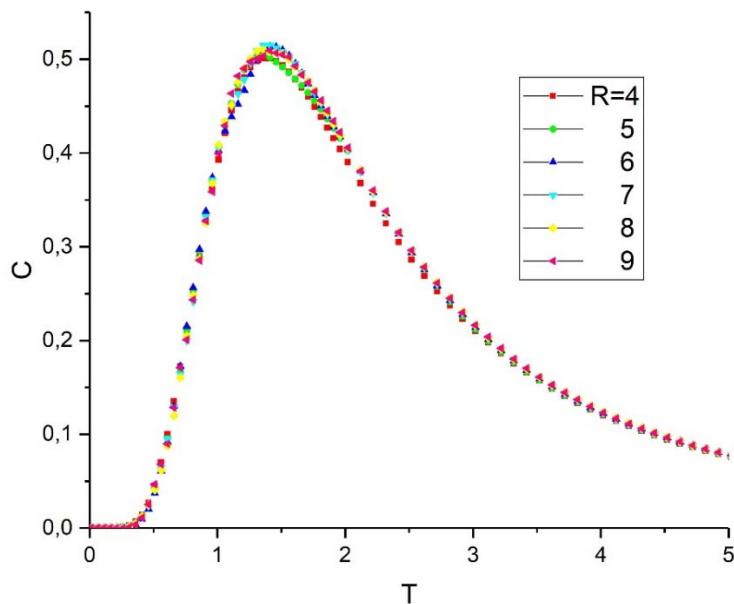


Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости C магнитных дендримеров различных генераций при $J_1 = -1; J_2 = 1$

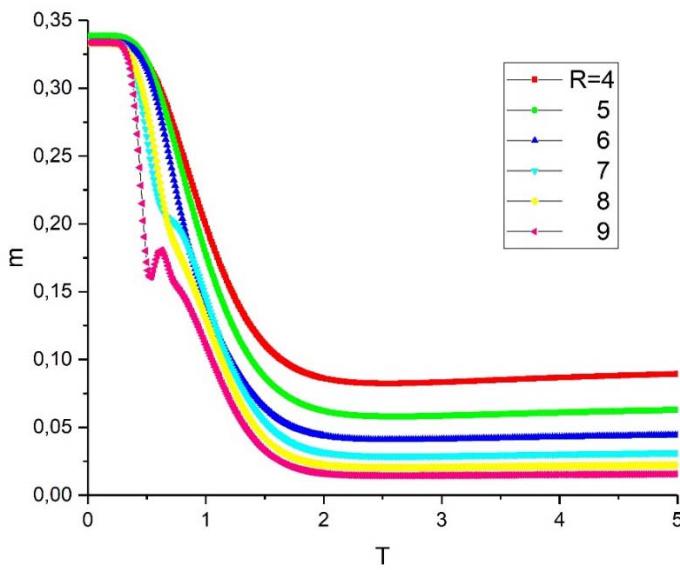


Рис. 9. Температурная зависимость намагниченности μ магнитных дендримеров различных генераций при $J_1 = -1; J_2 = 1$

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 μ приведена на рис. 9. Как видно из рисунка, система, несмотря на антиферромагнитное взаимодействие, обладает

слабым магнитным моментом, т. е. является ферримагнетиком. 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 all.* 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 all.* Iron(II) spin-transition complexes with dendritic ligands, part II // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 2010. – P. 3930–3941.
8. *Krajnert 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 Кагоме // Вестник ДГУ. – 2018. – Т. 33. – С. 57–66.
11. *Магомедов М.А., Муртазаев А.К., Исаева М.М.* Термодинамика модели Изинга на решетке Кагоме // 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. Isaeva¹, M.A. Magomedov^{1,2}

¹ Institute of Physics, DFRC RAS; Russia, 367015, Makhachkala, M. Yaragskiy st., 94;

² Dagestan Federal Research Center of RAS; Russia, 367032, Makhachkala,
M. Gadzhiev st., 45; 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 μ , and susceptibility χ for various linear sizes. The study has shown that depending on the ratios of the exchange interaction parameters J1 and J2, 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