

УДК 541.64:539.19

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ РАЗМЕРАМИ И ТОПОЛОГИЧЕСКИМИ ИНДЕКСАМИ ДЛЯ РЯДА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

И.В. Михайлов¹, О.В. Шавыкин², А.А. Даринский^{1,2}, И.М. Неелов^{1,2}

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург

Рассмотрен класс сверхразветвленных полимеров, обладающих только трехфункциональными точками ветвления. В данном классе выделены дендримеры и гребнеобразные полимеры как макромолекулы, обладающие наименьшими и наибольшими размерами соответственно при одинаковой молекулярной массе. Методом Броуновской динамики с использованием крупнозернистых моделей определены размеры этих макромолекул при различных молекулярных массах. Предложено универсальное соотношение, пригодное как для дендримеров, так и для гребнеобразных полимеров, связывающее размеры, молекулярную массу и топологические индексы Винера и Шульца. Последние могут быть рассчитаны на основе графов макромолекул. Высказана гипотеза, что полученное соотношение применимо и к нерегулярным изомерам. Гипотеза проверена на двух группах нерегулярных топологических изомеров, имеющих одинаковую молекулярную массу и степень ветвления.

Ключевые слова: *сверхразветвленные полимеры, дендримеры, Броуновская динамика, топологические индексы, компьютерное моделирование.*

Сверхразветвленные полимеры привлекают все большее внимание благодаря своим уникальным свойствам и широким возможностям применения в различных областях науки и техники. Имеется огромное число работ, посвященных экспериментальному исследованию таких полимеров. Что касается теоретических исследований структуры и свойств, то они, как правило, посвящены регулярным и/или симметричным структурам. В то же время представляют большой интерес свойства нерегулярных сверхразветвленных полимеров, получение которых намного проще и дешевле, чем их регулярных аналогов. Однако число теоретических работ по изучению связи структура–свойство для таких полимеров невелико. Это обусловлено тем, что число возможных структур нерегулярно разветвленных макромолекул даже с относительно малой молекулярной массой является астрономическим и трудно поддается какой-либо классификации.

Тем не менее в ряде работ были предприняты довольно успешные попытки связать топологию нерегулярно ветвящихся макромолекул с их статистическими и динамическими свойствами.

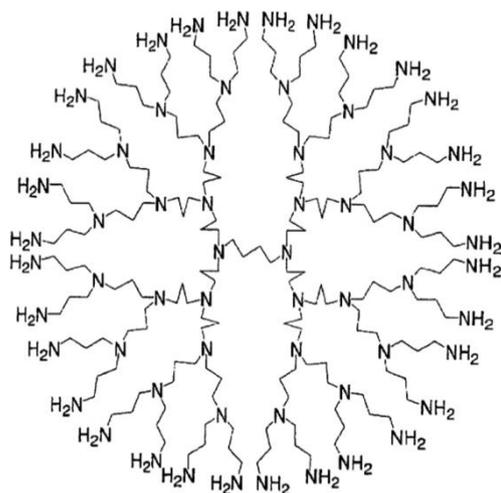
Авторы [1] были одними из первых, кто ввел классификацию разветвленных полимеров посредством топологических индексов. В [2] в рамках теории Флори на упрощенных фантомных моделях была показана корреляция между топологическими индексами и структурными свойствами большого класса разветвленных макромолекул. В [3] и [4] моделировались некоторые классы гиперразветвленных полимеров с исключенным объемом в условиях тета-растворителя.

В настоящей работе мы не будем рассматривать все возможные структуры разветвленных полимеров, а ограничимся определенным классом структур, которые возникают при синтезе дендримеров. Для таких систем мы попытаемся установить корреляцию топологическая структура – размер макромолекулы в условиях хорошего растворителя.

Мы будем рассматривать гибкоцепные дендримеры с трехфункциональными точками ветвления. Примером таких дендримеров являются дендримеры на основе полиамид-амина (ПАМАМ). Синтез этих популярных дендримеров хорошо разработан, и они широко применяются в различных областях современной нанотехнологии [5]. Химическая структура ПАМАМ дендримера третьего поколения представлена на рис.1. Синтез таких макромолекул, как правило, является многоступенчатым. Например, в дивергентном методе синтеза в первую очередь получают зародыш будущего дендримера, его ядро, которое в нашем случае обладает четырьмя функциональными группами. Далее с помощью повторения последовательных операций (очистка от низкомолекулярных остатков – активация терминальных групп – очистка от активирующих веществ – пришивка к каждой функциональной группе по два новых спейсера) можно добиться регулярной структуры синтезируемого полимера.

В идеальном случае все макромолекулы должны обладать одинаковыми размерами, структурой и молекулярной массой. Однако в реальных системах это не так. Выход любой химической реакции не может быть стопроцентным, и к тому же, особенно при большом числе поколений дендримера, некоторые его функциональные группы становятся стерически недоступными для реакционноспособных молекул. Поэтому на этих группах дальнейшее ветвление может обрываться. В результате синтеза возникает множество нерегулярных гиперразветвленных полимеров. Из этого множества можно выделить макромолекулы, обладающие одинаковой молекулярной массой и степенью ветвления [6], которые в дальнейшем будем называть топологическими изомерами или для краткости просто изомерами. Эти изомеры и будут объектом нашего исследования.

В силу различия структуры изомеры обладают различными пространственными характеристиками. С другой стороны каждому изомеру соответствует свой молекулярный граф. Любой граф характеризуется топологическими индексами. Возникает вопрос, можно ли однозначно связать размеры изомеров с топологическими индексами для соответствующих графов? При положительном ответе возникает возможность предсказывать размеры изомеров на основании информации об их графах, что намного проще, чем определять их с помощью экспериментальных методов или компьютерного моделирования. Именно поиску этой связи и посвящена данная работа.



Р и с . 1 . Химическая структура ПАМAM дендримера третьего поколения

Описание модели

Будем использовать крупнозернистую модель, в которой каждый элемент представляется в виде бусинки единичного диаметра σ . Бусинки соединены друг с другом связями единичной длины $l=\sigma$.

Рассмотрим случай, когда бусинки могут быть либо трехфункциональными (т.е. соединяются с тремя соседями), либо концевыми (рис.2). Кроме того, мы предполагаем отсутствие циклов.

Множество структур изомеров, отвечающих различным поколениям дендримеров, можно охарактеризовать с помощью топологических индексов. Остановимся на двух индексах, наиболее часто используемых для описания корреляции структуры и ван-дер-ваальсова объёма (а как следствие, и радиуса инерции) молекул [7]. Будем использовать топологический индекс Винера W [8; 9] и молекулярный топологический индекс Шульца S [10]. Способы расчета данных индексов по молекулярному графу приведены в прил. 1.

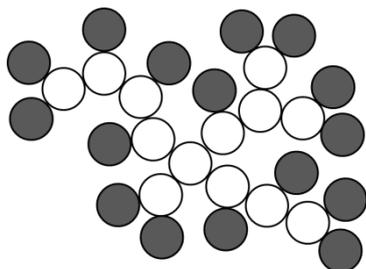


Рис. 2. Схематическое изображение произвольного изомера дендримера второй генерации: белые кружки – трехфункциональные точки ветвления; серые – концевые группы

Перебрать все возможные варианты изомеров невозможно за разумное расчетное время, поэтому рассмотрим два предельных случая. Очевидно, что при одной и той же молекулярной массе изомеры, обладающие наибольшим максимальным путем (максимальным числом связей, соединяющих концевые мономеры), будут обладать и наибольшими пространственными размерами. Такие изомеры будем называть в дальнейшем щетками ввиду специфики их строения (рис. 3). По той же логике наименьшими пространственными размерами при определенной молекулярной массе будут обладать дендримеры.

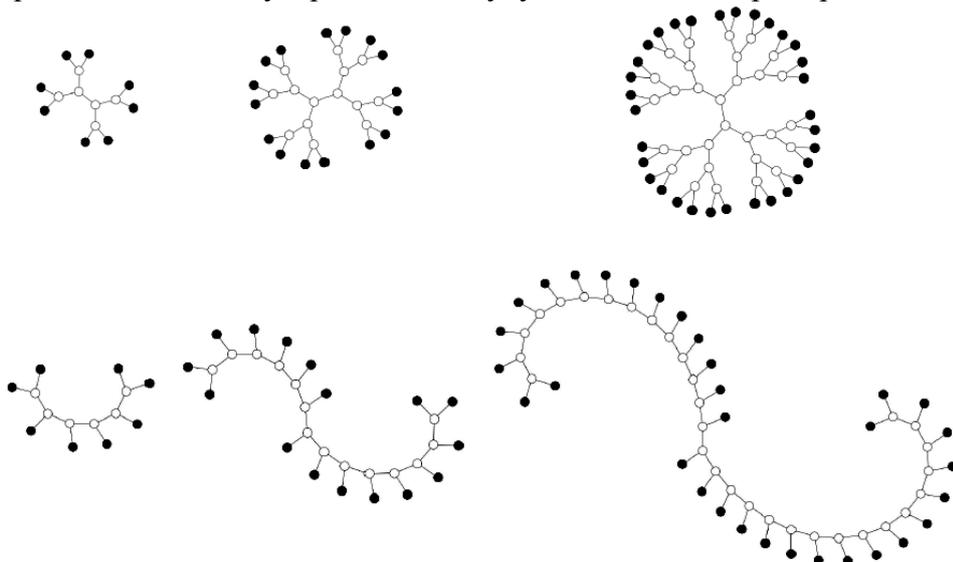


Рис. 3. Схематическое изображение молекулярных графов дендримеров 1-3 поколений и соответствующих им по молекулярной массе щеток

Следует отметить, что топологические индексы дендримеров отвечают минимальным индексам Винера и Шульца, а топологические индексы щёток, напротив, соответствуют максимальным индексам Винера и Шульца при фиксированной молекулярной массе. В частности, для индекса Винера это было математически доказано в

[11; 12]. Очевидно, что все индексы и размеры нерегулярных изомеров при фиксированном числе частиц лежат между индексами и размерами дендримеров и щёток.

Основная идея настоящей работы состоит в следующем. Мы попытаемся найти такие соотношения между размерами и топологическими индексами, которые будут являться универсальными как для дендримеров, так и для щеток. Тогда можно выдвинуть гипотезу, что данные соотношения справедливы и для нерегулярных изомеров, так как их размеры и топологические индексы заключены между соответствующими размерами и индексами дендримеров и щеток. Справедливость этой гипотезы частично можно проверить на случайно выбранных структурах из множества нерегулярных изомеров.

Описание метода моделирования

Свойства перечисленных выше разветвленных полимеров исследовались методом Броуновской динамики. В данном методе, чтобы получить изменение координат частиц на каждом временном шаге, используется классическое уравнение движения Ланжевена:

$$m \frac{dr}{d^2t} = -\zeta \frac{dr}{dt} + F(r) + \Gamma \quad (1)$$

Здесь m – масса частицы; r – ее координата; ζ – коэффициент вязкого трения частицы в среде; F – суммарная сила, действующая на данную частицу со стороны других частиц в системе; Γ – случайная сила, имитирующая воздействие молекул растворителя. Случайная сила представляет собой приближение белого шума с нулевым математическим ожиданием

$$\langle \Gamma_\alpha(t) \rangle = 0 \quad (2)$$

и статистической независимостью

$$\langle \Gamma_\alpha(t_1) \cdot \Gamma_\beta(t_2) \rangle = 2k_B T \zeta \delta_{\alpha\beta} \delta(t_1 - t_2), \quad (3)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю; индексы α и β нумеруют проекции случайной силы на оси координат; k_B – константа Больцмана; T – температура; $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера; $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака.

Разделив обе части уравнения (1) на ζ , получим:

$$\frac{m}{\zeta} \frac{dr}{d^2t} = -\frac{dr}{dt} + \frac{F(r) + \Gamma}{\zeta} \quad (4)$$

Отношение m/ζ для мономеров в водной среде – пренебрежимо малая величина. И при использовании достаточно большого шага интегрирования Δt левую часть уравнения (4) можно считать нулем. Тогда уравнение (4) переписется как

$$\frac{dr}{dt} = \frac{F(r) + \Gamma}{\zeta}. \quad (5)$$

Численное решение уравнения (5) строится следующим образом. Выбирается шаг моделирования Δt . Задаются начальные положения всех частиц системы и затем на каждом новом шаге рассчитываются новые координаты частиц:

$$\begin{aligned} x(t + \Delta t) &= x(t) + \frac{F_x \Delta t}{\zeta} + \sqrt{\frac{2k_B T \Delta t}{\zeta}} \cdot \Omega(0,1), \\ y(t + \Delta t) &= y(t) + \frac{F_y \Delta t}{\zeta} + \sqrt{\frac{2k_B T \Delta t}{\zeta}} \cdot \Omega(0,1), \\ z(t + \Delta t) &= z(t) + \frac{F_z \Delta t}{\zeta} + \sqrt{\frac{2k_B T \Delta t}{\zeta}} \cdot \Omega(0,1), \end{aligned} \quad (6)$$

где F_α ($\alpha=x,y,z$) – проекция внешней силы, а $\Omega(0,1)$ – нормально распределенная случайная величина с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией.

В настоящей работе использовались безразмерные величины, выраженные в единицах связи l , энергии $k_B T$, вязкого трения ζ и времени:

$$\tau = \frac{\zeta l^2}{k_B T} \quad (7)$$

Безразмерный шаг интегрирования $\Delta t = 0.00005\tau$ был подобран так, чтобы отклонение величины связей не превышало 1% от равновесного.

Суммарная внешняя сила действующая на i -ю частицу со стороны остальных частиц находилась как

$$F_i = \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N (1 - \delta_{ij}) U_{VDW}(r_{ij}) + \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta_{ij} U_{bond}(r_{ij}) \right) \quad (8)$$

Здесь $\delta_{ij}=1$ в том случае, если i -я и j -я частицы связаны, в противном случае $\delta_{ij}=0$.

В качестве невалентных сил в системе присутствовали только короткодействующие силы отталкивания, что соответствует условиям атермического растворителя. Взаимодействия между i -м и j -м мономерными звеньями, не связанными между собой, задавались с помощью потенциала Вика – Чандлера – Андерсона [13]:

$$U_{VDW}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \varepsilon : \quad r_{ij} < 2^{\frac{1}{6}} \sigma, \quad (9)$$

$$U_{VDW}(r_{ij}) = 0 : \quad r_{ij} \geq 2^{\frac{1}{6}} \sigma,$$

где r_{ij} – расстояние между взаимодействующими частицами; $\sigma=l$ – диаметр бусинок; $\varepsilon=k_B T$ – энергетический параметр.

Для поддержания постоянства длин связей применялся гармонический потенциал:

$$U_{bond}(r_{ij}) = k(r_{ij} - l)^2, \quad (10)$$

где r_{ij} – расстояние между связанными частицами i и j ; k – коэффициент жесткости, обеспечивающий отклонения r_{ij} от величины связи l не более чем на 1%.

Для получения нормально распределенной случайной величины $\Omega(0,1)$ использовалось преобразование Бокса-Мюллера:

$$\begin{aligned} z_1 &= \cos(2\pi\varphi) \sqrt{-2\ln(r)} , \\ z_2 &= \sin(2\pi\varphi) \sqrt{-2\ln(r)} , \end{aligned} \quad (11)$$

где r и φ – независимые, равномерно распределенные на интервале $(0,1]$ величины, генерируемые датчиком случайных чисел; z_1 и z_2 – независимые нормально распределенные величины с нулевым математическим ожиданием и единичной дисперсией. Начальные положения атомов в стартовой системе генерировались случайным образом, без объемных перекрытий, с учетом длин связей в макромолекуле.

Для каждой конкретной системы проводилось по четыре серии расчетов. Расчетное время – около 50τ – отводилось на приведение моделируемого объекта в состояние энергетического равновесия, о котором судили по стабилизации средних значений радиуса инерции макромолекулы и потенциальной энергии системы. На протяжении последующего времени – 5000τ – через 0.1τ производилась запись координат траектории частиц, по которой затем рассчитывались равновесные характеристики макромолекул и усреднялись по всем четырем траекториям.

Метод Броуновской динамики был выбран из соображений минимизации вычислительных затрат. При его использовании можно не учитывать частицы растворителя, и, как следствие, при моделировании отдельной макромолекулы можно отказаться от периодических граничных условий, что значительно уменьшает время расчетов и открывает возможность записывать большие траектории моделируемых объектов для лучшего усреднения вычисляемых параметров по времени.

В качестве реализации расчетного алгоритма метода Броуновской динамики авторами использовалось собственное программное обеспечение, программный код, описание которого можно скачать по ссылке [14].

Результаты и обсуждение

В качестве характеристики размеров макромолекул использовались два параметра: среднеквадратичное расстояние от центра масс до концевых звеньев

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{1}{N_{term}} \sum_{i=1}^{N_{term}} (r_i - r_c)^2 \right)^{1/2} \quad (12)$$

и среднеквадратичный радиус инерции

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - r_c)^2 \right)^{1/2} \quad (13)$$

где N – полное число частиц в макромолекуле; N_{term} – число концевых звеньев; r_i – координата каждого концевого звена или каждой частицы соответственно; r_c – координата центра масс макромолекулы.

На рис. 4 представлены зависимости размеров от числа частиц для дендримеров от первого до пятого поколения и для равных им по молекулярной массе молекулярных щеток.

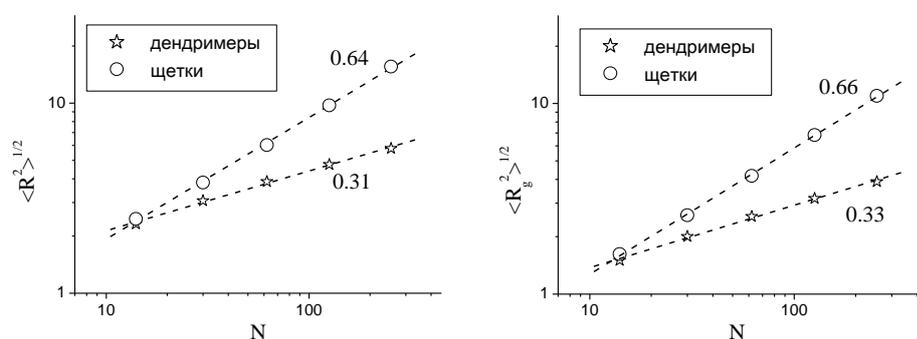


Рис. 4. Зависимости среднеквадратичного расстояния от центра масс полимера до концевых звеньев (слева) и среднеквадратичного радиуса инерции (справа) от молекулярной массы (числами на графиках обозначены тангенсы углов наклона в логарифмических координатах)

Графики демонстрируют следующие степенные зависимости:

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle^{1/2} &\sim N^\omega \\ \langle R_g^2 \rangle^{1/2} &\sim N^\mu \end{aligned} \quad (14)$$

где $\omega=0.64$, $\mu=0.66$ для ряда щеток и $\omega=0.31$, $\mu=0.33$ для ряда дендримеров.

Аналогичные степенные зависимости для дендримеров схожей архитектуры были получены ранее Klos et al. [15] на решёточной модели методом Монте-Карло.

Можно показать, что зависимости размеров макромолекул от выбранных нами топологических индексов также являются степенными (рис. 5). При этом примечательно, что показатели данных зависимостей являются одинаковыми для индексов Винера и Шульца.

Зависимости топологических индексов от N можно представить в виде аналитических формул (вывод которых можно посмотреть в

прил. 2). В частности, для ряда дендримеров индекс Винера рассчитывается по формуле

$$W_{dendrimer} = (4 \log_2(N + 2) - 13) \left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 + 12 \left(\frac{N}{2} + 1\right) - 3 \quad (15)$$

а для ряда щеток имеет вид:

$$W_{brush} = \frac{N^3 + 6N^2 - 16N + 12}{12} \quad (16)$$

При этом для нашего класса макромолекул существует связь между индексами Шульца и Винера [16]:

$$S = 4W - N^2 + 6N - 8 \quad (17)$$

Для наглядности зависимости значений топологических индексов от молекулярной массы для ряда дендримеров и щеток приведены на рис. 6.

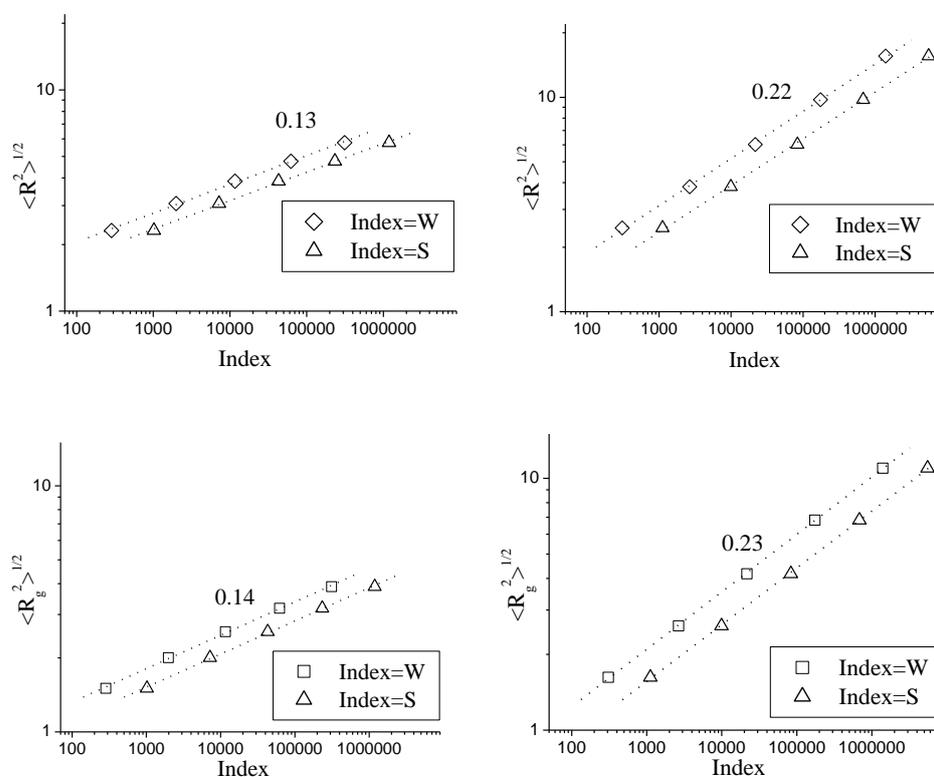


Рис. 5. Степенные зависимости размеров дендримеров (слева) и молекулярных щеток (справа) от топологических индексов Винера W и Шульца S (числами на графиках показаны тангенсы углов наклона зависимостей в логарифмических координатах)

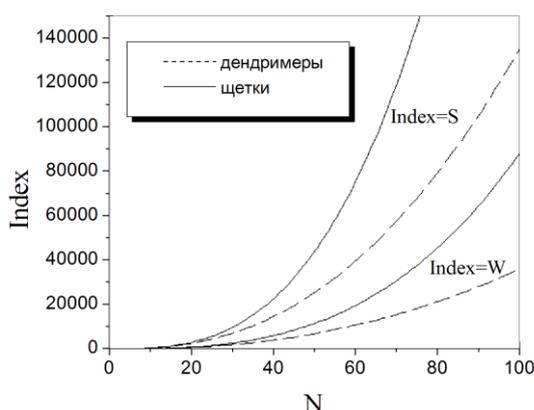


Рис. 6. Зависимости значений топологических индексов от молекулярной массы рассматриваемых макромолекул

Очевидно, что если существуют две степенные функции $R(f) \sim f^a$ и $R(g) \sim g^b$, то из этого следует бесконечное множество функций вида $R(f,g) \sim f^{ka} g^{mb}$, где k и m – любые действительные числа, удовлетворяющие равенству $k+m=1$. В нашем случае, имеем два рода степенных зависимостей размеров: от числа частиц N и от топологических индексов I . Таким образом возникают две бесконечные последовательности таких зависимостей для дендримеров и молекулярных щёток. Мы поставили задачу найти пересечение этих последовательностей, чтобы получить общие формулы, описывающие зависимости размеров от числа частиц и топологических индексов как для дендримеров, так и для молекулярных щёток:

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = k I^\alpha N^\beta \quad (18)$$

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = k_g I^\gamma N^\theta \quad (19)$$

Здесь символом I обозначается один из топологических индексов ($I=W, S$).

Таблица 1

Параметры, используемые в формулах (18,19) для разных топологических индексов

	k	α	β	ϵ	k_G	γ	θ	ϵ_G
W	1.58	0.66	-1.28	0.073	1.04	0.70	-1.37	0.086
S	0.71	0.64	-1.24	0.067	0.44	0.68	-1.32	0.055

Используя метод наименьших квадратов, нам удалось подобрать значения параметров k , k_G , α , β , γ и θ (табл. 1), при которых формулы становятся универсальными для описания размеров дендримеров и молекулярных щёток, т.е совокупность размеров рассматриваемых молекулярных структур начинает подчиняться одной и той же

зависимости от N и выбранного топологического индекса. Причем для каждого топологического индекса существует собственный набор таких параметров. На рис. 7 проведено сравнение размеров дендримеров и щеток, полученных при моделировании с размерами, рассчитанными по формулам (18,19).

Оценить погрешность отклонения значений размеров макромолекул от значений, полученных при моделировании, можно с помощью параметра невязки:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n (\langle R^2 \rangle_i^{1/2} - kI^\alpha N^\beta)^2 \quad (20)$$

для среднеквадратичных расстояний от центра масс до концевых звеньев и

$$\varepsilon_G = \sum_{i=1}^n (\langle R_g^2 \rangle_i^{1/2} - k_G I^\gamma N^\theta)^2 \quad (21)$$

для среднеквадратичных радиусов инерции, где n – общее число рассматриваемых дендримеров и щеток (в нашем случае $n=10$). В табл. 1 приведены значения ε и ε_G для разных топологических индексов.

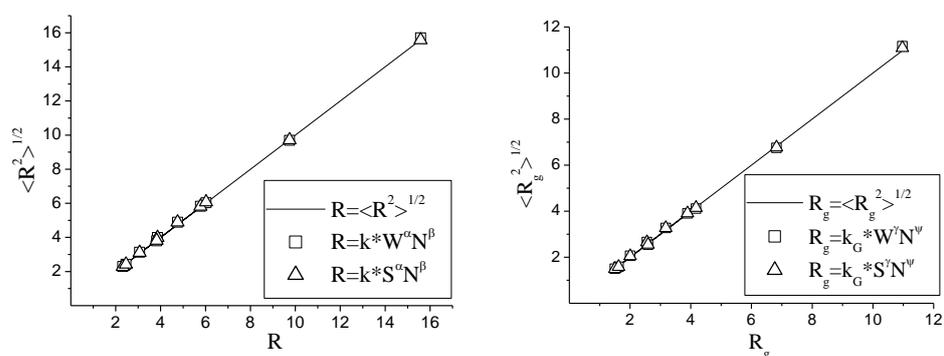


Рис. 7. Графики, демонстрирующие отклонения размеров дендримеров и щеток, рассчитанных по общим формулам (18,19), от размеров (набор символов), полученных в ходе моделирования (прямая линия) при использовании различных топологических индексов

Проведенный анализ показывает, что лидирующее положение занимает индекс Шульца, расчеты размеров с применением данного индекса дают наименьшее отклонение от результатов моделирования.

Как уже говорилось, мы предлагаем гипотезу, что всё множество нерегулярных изомеров рассматриваемого класса будет также описываться зависимостями (18,19).

Для частичного подтверждения выдвинутой гипотезы мы провели расчеты размеров для двух наборов случайно выбранных изомеров с одной и той же молекулярной массой ($N=62$), чьи индексы Шульца лежат в промежутке от 43100 (что соответствует дендримеру)

до 83324 (что соответствует щетке). Рассматривались следующие, случайным образом сгенерированные наборы макромолекул:

- 1) изомеры с разной структурой, но одинаковыми топологическими индексами ($W, S = \text{const}$) (рис. 8):

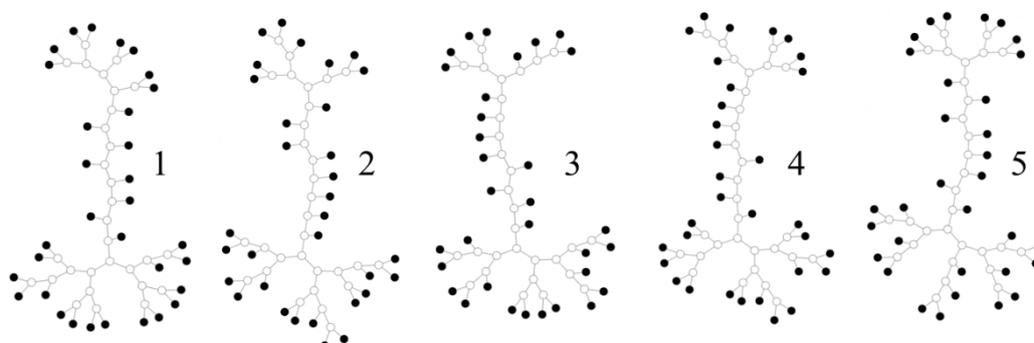


Рис. 8. Изомерные структуры с молекулярной массой $N=62$ и одинаковыми топологическими индексами $W=15897, S=60108$

- 2) изомеры, обладающие разными индексами Винера и Шульца (рис. 9):

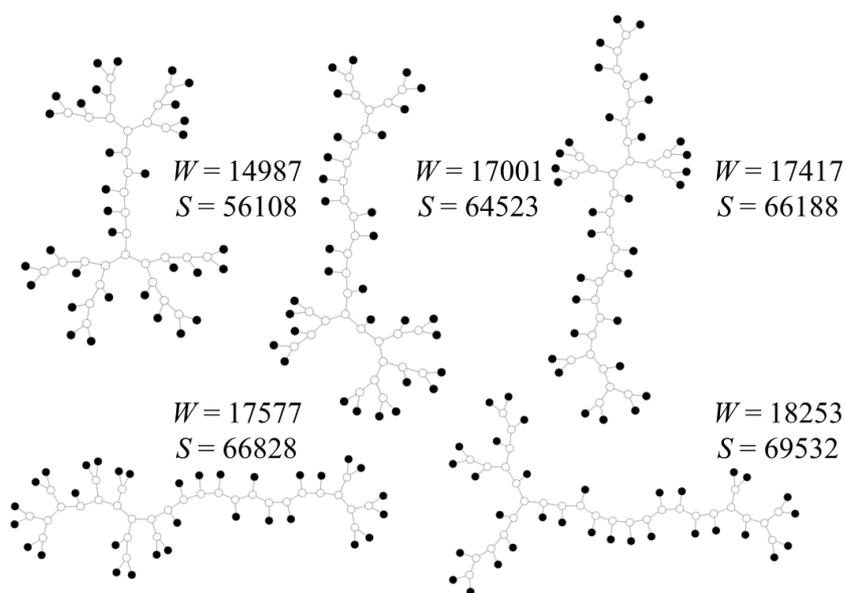


Рис. 9. Изомеры с $N=62$, но разными топологическими индексами (индексы Винера W и Шульца S указаны справа от соответствующей структуры)

Табл. 2 и 3 показывают, что размеры изомеров, полученные в результате моделирования, удовлетворительно подчиняются найденной нами зависимости (18,19).

Конечно, приведенных примеров недостаточно, чтобы говорить об универсальности предложенного соотношения (18,19). Тем не менее, если это соотношение будет подтверждено на большем числе примеров, оно может служить одним из реперов при исследовании связи размеров нерегулярных сверхразветвленных полимеров с их топологическими индексами.

Таблица 2

Размеры макромолекул, изображенных на рис. 8 (теоретические значения, рассчитанные по формуле (18,19) с использованием индекса Шульца:

$$R^{(S)}=4.87, R_g^{(S)}=3.37$$

номер изомера	1	2	3	4	5
$\langle R^2 \rangle^{1/2}$	4.89	4.82	4.84	4.84	4.82
$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$	3.41	3.36	3.37	3.37	3.35

Таблица 3

Среднеквадратичные расстояния от центра масс до концевых звеньев $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ и радиусы инерции $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ произвольных изомеров (рис. 9), полученные в моделировании, и соответствующие им предсказанные значения $R^{(S)}$ и $R_g^{(S)}$, рассчитанные по формулам (18,19) с использованием индекса Шульца

S	56108	64524	66188	66828	69532
$R^{(S)}$	4.71	5.16	5.24	5.27	5.41
$\langle R^2 \rangle^{1/2}$	4.69	5.19	5.33	5.37	5.44
$R_g^{(S)}$	3.17	3.49	3.55	3.57	3.67
$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$	3.18	3.55	3.65	3.69	3.74

Приложение 1.

Расчет топологических индексов

Любую молекулу можно представить в виде двумерного графа. Введем некоторые понятия.

Под графом с n вершинами будем понимать совокупность двух множеств:

- 1) $V = \{v_i\}_{i=1}^n$ – множество вершин графа;
- 2) $E = \{(v_i, v_j) \mid v_i, v_j \in V\}$ – множество ребер графа.

Каждому изомеру из n мономеров можно поставить в соответствие граф с n вершинами следующим образом:

- 1) точкам ветвления и концевым мономерам макромолекулы соотносится множество вершин;
- 2) каждой паре соседних связанных мономеров соотносится ребро графа.

Ребро $e_j=(v_1, v_2)$ инцидентно вершине v_i , если $v_i=v_1$ или $v_i=v_2$. Число инцидентных ребер вершины v_i называется степенью вершины

$deg(v_i)$. Вектор $v=(deg(v_1), \dots, deg(v_n))$ называется вектором степеней вершин.

Расстоянием $d_{ij}=d(v_i, v_j)$ между двумя вершинами v_i и v_j будем называть минимальное число рёбер, соединяющих эти вершины.

Граф можно охарактеризовать с помощью двух матриц: матрицы смежности и матрицы расстояний. Матрица смежности A имеет на i, j позиции 1, если вершины v_i и v_j связаны, и 0 в противном случае. Матрица расстояний D на i, j позиции содержит d_{ij} , где d_{ij} – расстояние между вершинами v_i и v_j .

С учётом введённых понятий опишем топологические индексы, используемые в работе:

1) индекс Винера [9]:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N d_{ij} \quad (22)$$

где d_{ij} – расстояние между i -й и j -й вершиной; N – число вершин.

2) молекулярный топологический индекс Шульца [10]:

$$S = \sum_{i=1}^N [v(A + D)]_i \quad (23)$$

где v – вектор степеней вершин; A – матрица смежности; D – матрица расстояний.

Приведём, как рассчитываются данные топологические индексы, на конкретном примере. Для этого рассмотрим произвольно пронумерованный граф (рис. 10).

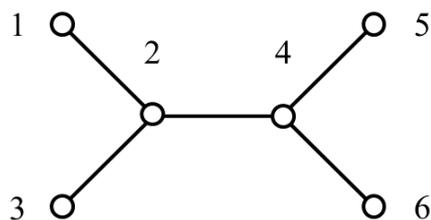


Рис. 10. Граф произвольной молекулы

Для вычисления топологических индексов данного графа мы должны рассчитать ряд его характеристик.

Вектор степеней вершин: $v = (1 \ 3 \ 1 \ 3 \ 1 \ 1)$.

Матрицу смежности A и матрицу расстояний D :

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, D = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 2 & 3 & 3 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 2 & 2 \\ 2 & 1 & 0 & 2 & 3 & 3 \\ 2 & 1 & 2 & 0 & 1 & 1 \\ 3 & 2 & 3 & 1 & 0 & 2 \\ 3 & 2 & 3 & 1 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

После чего становится возможным нахождение индекса Винера, как полусуммы всех элементов матрицы D :

$$W = \frac{1}{2} (0 + 1 + 2 + 2 + 3 + 3 + 1 + 0 + 1 + 1 + 2 + 2 + 2 + 1 + 0 + 2 + 3 + 3 + 2 + 1 + 2 + 0 + 1 + 1 + 3 + 2 + 3 + 1 + 0 + 2 + 3 + 2 + 3 + 1 + 2 + 0) = 29$$

А также индекса Шульца $S = \sum_{i=1}^N [v(A + D)]_i$:

$$v(A + D) = (1 \ 3 \ 1 \ 3 \ 1 \ 1) \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 & 2 & 3 & 3 \\ 2 & 0 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 2 & 2 & 0 & 2 & 3 & 3 \\ 2 & 2 & 2 & 0 & 2 & 2 \\ 3 & 2 & 3 & 2 & 0 & 2 \\ 3 & 2 & 3 & 2 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$= ([0 + 6 + 2 + 6 + 3 + 3] \ [2 + 0 + 2 + 6 + 2 + 2] \ [2 + 6 + 0 + 6 + 3 + 3] \ [2 + 6 + 2 + 0 + 2 + 2] \ [3 + 6 + 3 + 6 + 0 + 2] \ [3 + 6 + 3 + 6 + 2 + 0]) = (20 \ 14 \ 20 \ 14 \ 20 \ 20)$$

$$S = 20 + 14 + 20 + 14 + 20 + 20 = 108.$$

Приложение 2.

Вывод формул зависимостей максимального и минимального индекса Винера от числа вершин в молекулярном графе

Перед выводом зависимостей индекса Винера от числа вершин в молекулярном графе дадим ряд важных определений.

Под петлей в графе будем понимать ребро $e_i = (v_j, v_j)$, т. е. такой случай, когда вершина соединена сама с собой. Отметим, что среди множества рёбер графа могут встречаться повторяющиеся рёбра. Такие рёбра называются кратными.

Под маршрутом в графе будем понимать последовательность рёбер e_1, \dots, e_k . Пусть $e_i = (v'_i, v'_{i+1})$, где v'_i, v'_{i+1} – некоторые вершины. Тогда v'_1 назовём начальной точкой маршрута, а v'_{k+1} – конечной точкой маршрута. В этом случае между вершинами v'_1 и v'_{k+1} существует маршрут. Если между любой парой вершин в графе существует маршрут, то граф называется связанным.

Маршрут, в котором конечная и начальная точки совпадают, называется замкнутым.

Цикл – это замкнутый маршрут, в котором каждое ребро повторяется один раз.

Эксцентриситет вершины $ecc(v_i) = \max_{v_j \in V} d(v_i, v_j)$. Вершина, обладающая минимальным эксцентриситетом, называется центроидом графа.

Связанный граф без циклов, кратных рёбер и петель называется деревом. В [17] доказывается, что в деревьях может быть не больше

двух центроидов. При этом легко показать, что молекулярный граф, соответствующий любому изомеру, есть дерево.

Найдём индекс Винера W_{chain} для цепи из n мономеров. Если пронумеровать мономеры от одного конца к другому, то мы получим следующую матрицу расстояний (см. прил. 1):

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & \dots & n-2 & n-1 \\ 1 & 0 & 1 & \dots & n-3 & n-2 \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ n-2 & n-3 & n-4 & \dots & 0 & 1 \\ n-1 & n-2 & n-3 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Данная матрица симметричная, поэтому нам достаточно найти сумму чисел выше диагонали:

$$W_{chain} = \frac{1}{2} 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} j = \frac{n(n-1)(n+1)}{6} = \frac{n^3-n}{6}$$

Найдём индекс Винера для щётки с числом элементов N . Представим щётку в виде молекулярного графа. Разделим вершины данного графа на вершины главной цепи и боковые вершины, как это показано на рис.11. Заметим, что в главной цепи щетки содержится $n = \frac{N}{2} + 1$ вершин.

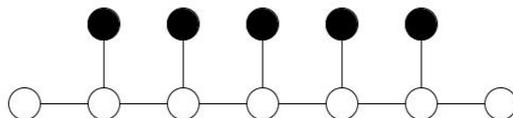


Рис. 11. Граф щетки при $N=12$ (белым цветом показаны вершины главной цепи, черным – боковые вершины)

Разобьём индекс Винера на три подындкса:

- 1) $W_{backbone}$ – индекс Винера по матрице расстояний между вершинами в главной цепи;
- 2) $W_{backbone,branch}$ – сумма всех расстояний $d(v_i, v_j)$, где v_i – вершина главной цепи; v_j – боковая вершина;
- 3) W_{branch} – индекс Винера по матрице расстояний между боковыми вершинами.

Из приведенных выше выкладок следует $W_{backbone} = \frac{n^3-n}{6}$.

Матрица расстояний между вершинами главной цепи и боковыми размерности $(n-2) \times n$ будет иметь вид:

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 & \dots & n-2 & n-1 \\ 3 & 2 & 1 & \dots & n-3 & n-2 \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ n-2 & n-3 & n-4 & \dots & 2 & 3 \\ n-1 & n-2 & n-3 & \dots & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

Сумма элементов такой матрицы – это удвоенная сумма всех элементов выше диагонали единиц плюс сумма из $(n-2)$ единиц. Получаем:

$$W_{backbone,branch} = 2 \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=2}^{n-i} j + (n-2) = \frac{(n-1)(n-2)(n+3)}{6} + (n-2) .$$

Матрица расстояний между боковыми вершинами размера $(n-2) \times (n-2)$:

$$\begin{pmatrix} 0 & 3 & 4 & \dots & n-2 & n-1 \\ 3 & 0 & 3 & \dots & n-3 & n-2 \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ n-2 & n-3 & n-4 & \dots & 0 & 3 \\ n-1 & n-2 & n-3 & \dots & 3 & 0 \end{pmatrix}$$

Тогда $W_{branch} = \frac{1}{2} 2 \sum_{i=1}^{n-3} \sum_{j=3}^{n-i} j = \frac{(n-3)(n-3)(n+5)}{6}$

Из вышеизложенного получаем индекс Винера для щётки:

$$W_{brush} = W_{backbone} + W_{backbone,branch} + W_{branch} = \frac{n^3-n}{6} + \frac{(n-1)(n-2)(n+3)}{6} + (n-2) + \frac{(n-3)(n-3)(n+5)}{6} = \frac{4n^3-28n+30}{6} = \frac{4(\frac{N}{2}+1)^3 - 28(\frac{N}{2}+1) + 30}{6} = \frac{N^3+6N^2-16N+12}{12} .$$

Проведём некоторую серию итераций: на нулевом шаге возьмём вершину и построим выходящие из неё два ребра. Получим дерево с тремя вершинами. На каждом последующем шаге к вершинам со степенью один добавим по два ребра. Если мы провели k таких шагов, то получившееся дерево будем называть веткой уровня $(k+1)$ (рис. 12). Индекс Винера для ветки уровня $(k+1)$ обозначим W_{branch}^k .

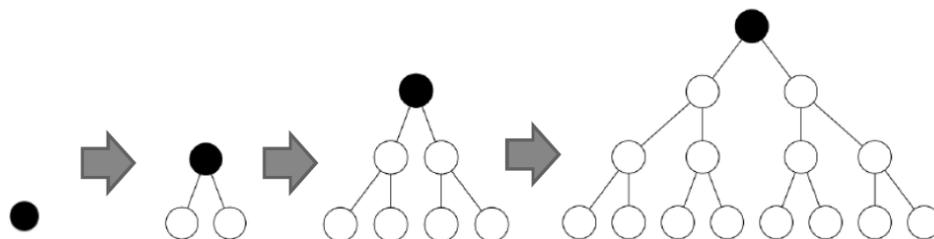


Рис. 12. Пример итеративного построения ветвей: одиночная вершина – ветвь первого уровня – ветвь второго уровня – ветвь третьего уровня

Введем следующие обозначения. Пусть G – некоторый граф. Обозначим $W(G)$ индекс Винера данного графа G . Пусть G_1 и G_2 – некоторые непересекающиеся части этого графа и x – одна из его вершин. Тогда

$$W(x, G_1) = \sum_{u \in G_1} d(x, u) ,$$

$$W(G_1, G_2) = \sum_{u \in G_1, w \in G_2} d(u, w) .$$

Будем понимать теперь под G граф некоторой ветви. Мы можем разбить ветвь G на следующие части: вершина x , с которой начиналось построение ветви, и две подветви G_1 и G_2 , выходящие из вершины x . Согласно [11], можно вывести следующий результат:

$$W(G) = W(G_1) + W(G_2) + W(x, G_1) + W(x, G_2) + W(G_1, G_2) ,$$

$$W(G) = 2(W(G_1) + W(x, G_1) + |G_1|W(x, G_1)) ,$$

где $|G_l|$ – число вершин в G_l . Заметим, что подветвь G_l – это ветвь уровня k . Тогда $|G_l| = \sum_{l=1}^{k+1} 2^{l-1}$ и $W(G_l) = W_{branch}^{k-1}$, а $W(x, G_1) = \sum_{m=1}^{k+1} m 2^{m+1}$. Таким образом, получаем:

$$W_{branch}^k = 2 \left(W_{branch}^{k-1} + \sum_{m=1}^{k+1} m 2^{m+1} + \sum_{l=1}^{k+1} 2^{l-1} \sum_{m=1}^{k+1} m 2^{m+1} \right),$$

$$W_{branch}^k = 2 \sum_{n=0}^k 2^{k-n} \left(\sum_{m=1}^{n+1} m 2^{m+1} + \sum_{l=1}^{n+1} 2^{l-1} \sum_{m=1}^{n+1} m 2^{m+1} \right).$$

После некоторых преобразований (которые мы здесь опустили) можно получить:

$$W_{branch}^k = 2^{k+2} \left((k-1) 2^{k+2} + k + 5 \right).$$

В нашем случае дендример – это дерево с двумя центроидами. Обозначим центроиды x и y . Заметим, что дендример генерации g – это совокупность двух ветвей уровня $(g+1)$, которые построены из центроидов. Обозначим эти ветви G^x и G^y соответственно. Тогда, согласно [11], справедливо выражение

$$W_{dendrimer} = W(G^x) + W(G^y) + |G^y| W(x, G^x) + |G^x| |G^y| + |G^x| W(y, G^y).$$

При этом G^x и G^y являются одинаковыми и $W(G^x) = W_{branch}^g$, $|G^x| = 2^{g+2} - 1$. Можно также показать, что $W(x, G^x) = 2(g 2^{g+1} + 1)$. Тогда $W_{dendrimer} = 2 \cdot 2^{g+2} \left((g-1) 2^{g+2} + g + 5 \right) + 2(2^{g+2} - 1) 2(g 2^{g+1} + 1) + (2g+2-1) 2 = (4g-1) 4g + 2 + 12 2g + 2 - 3$

Число мономеров N , содержащихся в дендримере генерации g можно рассчитать по формуле:

$$N = 2^{g+3} - 2.$$

Так как $g = \log_2(N + 2) - 3$, индекс Винера легко можно выразить в виде зависимости от N :

$$W_{dendrimer} = (4 \log_2(N + 2) - 13) \left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 + 12 \left(\frac{N}{2} + 1 \right) - 3.$$

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№13-03-00524 и №13-03-00728) и гранта правительства Российской Федерации 074-U01 с использованием вычислительного кластера ЛОМОНОСОВ.

Список литературы

1. Widmann A.H., Davies G. R. // Comput. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. P. 191.
2. Bonchev D., Markel E.J., Dekmezian A.H. // Polymer. 2002. V. 43. P. 203.
3. Sheridan P.F., Adolf D.B., Lyulin A.V., Neelov I., Davies G.R. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P 7802.
4. Tu C. Le, Todd B.D., Davis P. J., Uhlherr A. // Journal of Chemical Physics. 2009. V. 131. P. 16490.
5. Liu M.J., Frechet M.J. // Pharm. Sci. Technol. Today. 1999. V. 2. P. 393.

6. Halter D., Burgath A., Frey H. // Acta Polym. 1997. V. 48. P. 30.
7. Motoc I., Balaban A. // Rev. Roum. Chim. 1981. V. 26. P. 593.
8. Wiener H. // J, Am Chem Soc. 1947. V. 69. P. 17.
9. Hosoya H. // Bull Chem Soc Jpn. 1971. V. 44. P. 2332.
10. Schultz H.P. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1989. V. 29. P. 227.
11. Shu-Chung Liu, Li-Da Tong, Yeong-Nan Yeh // International Journal of Quantum Chemistry. 2000. V. 78. P. 331.
12. Hong Lin // MATCH Commun. Math. Comput. Chem. 2014. V. 72. P. 311.
13. Weeks J.D., Chandler D., Anderson H.C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 5237.
14. [https://cloud.mail.ru/public/5HnugRk5dTGM/BrownianDynamic\(Release\)](https://cloud.mail.ru/public/5HnugRk5dTGM/BrownianDynamic(Release))
15. Klos J.S., Sommer J.U. // Macromol. 2010. V. 43. № 9. P. 4418.
16. Klein D.J., Mihalic Z., Plavsic D., Trinajstic N. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1992. V. 32. P. 304.
17. Харари Ф. Теория графов. М.: Мир, 1973. 296 с.

CORRELATION BETWEEN THE SIZE AND TOPOLOGICAL INDICES OF THE HYPERBRANCHED POLYMERS SERIES

I.V. Mikhailov¹, O.V. Shavykin², A.A. Darinskii^{1,2}, I.M. Neelov^{1,2}

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Science, St. Petersburg

²ITMO University, St. Petersburg

A class of hyperbranched polymers having exclusively trifunctional branch points was considered. In this class dendrimers and comb-like polymers were allocated as the macromolecules having the smallest and largest sizes, respectively, on condition the same molecular weight. Brownian dynamics with using coarse-grained models determined the size of these macromolecules with different molecular weights. The universal ratio, wich bind dimensions, molecular weight and topological indices Wiener and Schultz and wich suitable as a dendrimer and for comb polymers was obtained. The latter can estimate from graphs of macromolecules. A hypothesis about the applicability this ratio to irregular isomers was put forward. This hypothesis was tested for two groups of irregular isomers.

Keywords: *hyperbranched polymers, dendrimers, Brownian dynamic, topological indices, computer simulation.*

Об авторах:

МИХАЙЛОВ Иван Викторович – аспирант, ст. лаборант лаборатории теории и моделирования полимерных систем ИВС РАН, e-mail: georg_om@mail.ru

ШАВЫКИН Олег Валерьевич – аспирант инженерно-физического факультета кафедры информационных технологий топливно-энергетического комплекса НИУ ИТМО (Университет ИТМО), e-mail: kupala-89@mail.ru

ДАРИНСКИЙ Анатолий Анатольевич – доктор физико-математических наук,

главный научный сотрудник лаборатории теории и моделирования полимерных систем ИВС РАН, e-mail: a.darinskii@mail.ru

НЕЕЛОВ Игорь Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор инженерно-физического факультета кафедры информационных технологий топливно-энергетического комплекса НИУ ИТМО (Университет ИТМО), ведущий научный сотрудник. ИВС РАН, e-mail: i.neelov@mail.ru