



УДК 541.64:539.2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ БРОУНОВСКОЙ ДИНАМИКИ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ДЕНДРИМЕРАХ С АСИММЕТРИЧНЫМ ВЕТВЛЕНИЕМ

О.В. Шавыкин^a, Е.В. Попова^{b,c}, А.А. Даринский^{a,b}, И.М. Неелов^{a,b}, Ф. Леермакерс^d^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация^b Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация^c Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация^d Университет г. Вагенинген, г. Вагенинген, 6703 PB, Нидерланды

Адрес для переписки: i.neelov@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 31.05.16, принята к печати 07.07.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-893-902

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Шавыкин О.В., Попова Е.В., Даринский А.А., Неелов И.М., Леермакерс Ф. Компьютерное моделирование методом броуновской динамики локальной подвижности в дендримерах с асимметричным ветвлением // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 5. С. 893–902. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-893-902

Аннотация

Для дендримеров в хорошем растворителе методом броуновской динамики изучено влияние асимметрии ветвления на локальную ориентационную подвижность сегментов и связей. Рассмотрены «крупнозернистые» модели гибких дендримеров с различной симметрией ветвления, но одинаковой средней длиной сегментов. Рассчитаны частотные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядерно-магнитного резонанса $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ для сегментов и связей, по-разному удаленных от концов. Показано, что после исключения влияния вращения дендримера как целого положения максимумов частотных зависимостей $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ для сегментов одинаковой длины не зависят от их положения внутри дендримера как для фантомных моделей, так и для моделей с объемными взаимодействиями. Этот эффект не зависит от симметрии ветвления, но частотное положение максимума $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ определяется длиной сегмента. Для связей внутри сегментов положения максимумов $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ совпадают для всех рассматриваемых моделей. Таким образом, полученный ранее вывод о слабом влиянии объемных взаимодействий на локальную динамику в гибких дендримерах с симметричным ветвлением может быть обобщен и на случай дендримеров с асимметричным ветвлением.

Ключевые слова

асимметричные дендримеры, компьютерное моделирование, ЯМР-релаксация, локальная мобильность, эффект исключенного объема

Благодарности

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа выполнена при поддержке гранта Правительства РФ 074-U01 и грантов РФФИ 16-03-00775 и 15-33-20693mol_a_ved.

COMPUTER SIMULATION OF LOCAL MOBILITY IN DENDRIMERS WITH ASYMMETRIC BRANCHING BY BROWNIAN DYNAMICS METHOD

O.V. Shavykin^a, E.V. Popova^{b,c}, A.A. Darinskii^{a,b}, I.M. Neelov^{a,b}, F. Leermakers^d^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, i.neelov@mail.ru^b Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation;^c Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation^d Wageningen University, Wageningen, 6703 PB, The Netherlands

Corresponding author: i.neelov@mail.ru

Article info

Received 31.05.16, accepted 07.07.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-893-902

Article in Russian

For citation: Shavykin O.V., Popova E.V., Darinskii A.A., Neelov I.M., Leermakers F. Computer simulation of local mobility in dendrimers with asymmetric branching by brownian dynamics method. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 5, pp. 893–902. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-893-902

Abstract

The Brownian dynamics method has been used to study the effect of the branching asymmetry on the local orientational mobility of segments and bonds in dendrimers in good solvent. “Coarse-grained” models of flexible dendrimers with different branching symmetry but with the same average segment length were considered. The frequency dependences of the rate of the spin-lattice relaxation nuclear magnetic resonance (NMR) $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ for segments or bonds located at different distances from terminal monomers were calculated. After the exclusion of the contribution of the overall dendrimer rotation the position of the maxima of the frequency dependences $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ for different segments with the same length doesn't depend on their location inside a dendrimer both for phantom models and for models with excluded volume interactions. This effect doesn't depend also on the branching symmetry, but the position of the maximum $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ is determined by the segment length. For bonds inside segments the positions of the maximum $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ coincide for all models considered. Therefore, the obtained earlier conclusion about the weak influence of the excluded volume interactions on the local dynamics in the flexible symmetric dendrimers can be generalized for dendrimers with an asymmetric branching.

Keywords

asymmetric dendrimers, computer simulation, NMR relaxation, local mobility, excluded volume effect

Acknowledgements

The manuscript was prepared with the use of the supercomputer system resources of Lomonosov Moscow State University. This work was supported by the Russian Federation Government grant 074-U01, and 16-03-00775 and 15-33-20693mol_a_ved RFBR grants.

Введение

Дендримеры представляют собой класс разветвленных полимерных макромолекул, характеризующихся регулярной древовидной структурой. Впервые дендримеры были синтезированы в 70–80-х годах XX века [1–3]. Дендримеры обладают устойчивыми структурными характеристиками, поэтому их используют в качестве стандартов в различных видах спектроскопии [4]. В медицинских приложениях [4–8] ключевую роль играет использование внутреннего пространства дендримеров. Существуют и другие области применения дендримеров [9–12].

Имеется большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных равновесным свойствам дендримеров [4]. Динамические свойства дендримеров изучены менее широко. Понимание внутренней динамики является важным, в частности, для практического использования внутреннего пространства дендримеров.

Экспериментально динамика дендримеров исследуется с помощью методов диэлектрической релаксации [13], малоуглового нейтронного рассеивания [14], ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) [15, 16], поляризованной люминесценции [17]. В методе спин-решеточной ЯМР-релаксации измеряется скорость спин-решеточной релаксации $1/T_{1H}$ для ядра ^1H , на основе которой оценивают ориентационную подвижность ЯМР активной группы, включенной в дендример, и тем самым получают информацию о внутренней подвижности сегментов дендримера. Подвижность межъядерного вектора \mathbf{r} в группе, которая характеризует среднее время поворота этого вектора, определяется ориентационной автокорреляционной функцией второго порядка $P_2(t)$ [18],

$$P_2(t) = \frac{3}{2} \left\langle \frac{(\mathbf{r}(0)\mathbf{r}(t))^2}{|\mathbf{r}(0)|^2|\mathbf{r}(t)|^2} \right\rangle - \frac{1}{2}, \tag{1}$$

связанной с $1/T_{1H}(\omega_H)$ уравнениями (2) и (3), где $\langle \rangle$ обозначает усреднение по времени. Частотная зависимость $1/T_{1H}(\omega_H)$ диполь-дипольного взаимодействия определяется выражением [18]

$$\frac{1}{T_{1H}}(\omega_H) = A_0(H)[J(\omega_H) + 4J(2\omega_H)], \tag{2}$$

где (ω_H) – циклическая частота резонанса; $A_0(H)$ – постоянная, не зависящая от температуры и частоты; $J(\omega)$ – спектральная плотность, которая является результатом косинусного Фурье-преобразования автокорреляционной функции $P_2(t)$:

$$J(\omega) = 2 \int_0^\infty P_2(t) \cos(\omega t) dt. \tag{3}$$

Экспериментальные данные, полученные для разных дендримеров, показывают, что величины $1/T_{1H}(\omega_H)$ для групп, включенных во внутренние и концевые сегменты, различаются [19–23]. Различие между подвижностью концевых и внутренних групп в дендримерах было продемонстрировано также методом молекулярной динамики [24]. Отметим, что, как правило, в реальных ЯМР-экспериментах получают зависимость скорости спин-решеточной релаксации $1/T_{1H}$ от температуры при постоянной частоте, в то время как в теоретических исследованиях обычно рассматривают частотную зависимость $1/T_{1H}(\omega_H)$ при постоянной температуре. Часто для удобства рассматривают безразмерную скорость релаксации $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ (где квадратные скобки обозначают нормализацию), которая связана с $1/T_{1H}(\omega_H)$, получаемой в экспериментах:

$$\left[\frac{1}{T_{1H}(\omega_H)} \right] = \left(\frac{\omega_H}{A_0(H)} \right) \frac{1}{T_{1H}(\omega_H)}. \tag{4}$$

Время, характеризующее подвижность группы, можно определить по положению ω_{\max} максимума на частотной зависимости $1/T_{1H}(\omega_H)$ из соотношения

$$\tau \cong \frac{1}{\omega_{\max}}.$$

Теория ЯМР-релаксации в дендримерах была предложена в работах [25, 26] на основе гауссовой модели дендримера. В такой модели сегменты представляются как гауссовы субцепи. Объемные взаимодействия при этом не учитываются (фантомная модель). Теория предсказывает, что величина ω_{\max} практически не зависит от расположения сегмента внутри дендримера, т.е. характерные времена для концевых и внутренних ЯМР-групп близки. Несогласие этих выводов с экспериментальными данными связывалось с тем, что модель субцепей не учитывает корреляции между ориентациями сегментов в дендримерах [27]. Такие корреляции возникают при наличии ограничений на изменения углов между соседними сегментами, которые могут существовать в реальных дендримерах. При введении корреляций в модель гауссовых субцепей теория [27] предсказывает уменьшение подвижности внутренних сегментов по сравнению с концевыми в согласии с экспериментальными данными.

Обе эти модели не учитывают объемные взаимодействия, которые очень сильно влияют на структурные характеристики дендримера. В связи с этим размер и форма дендримера, а также распределение сегментов внутри дендримера, рассчитанные на основе фантомных моделей, качественно отличаются от результатов расчетов моделей, учитывающих объемные взаимодействия. В то же время, как показали результаты компьютерного моделирования [26], внутренняя локальная динамика практически нечувствительна к объемным взаимодействиям.

Отметим, что во всех вышеуказанных работах рассматривалась модель дендримера с симметричным ветвлением, т.е. из каждой точки ветвления выходили два одинаковых сегмента. Однако существуют дендримеры с асимметричным ветвлением, когда длины этих сегментов различаются. Асимметрия ветвления характерна для пептидных дендримеров, вообще, и, в частности, для лизиновых дендримеров [28–31].

В работе [32] было показано, что симметрия ветвления слабо влияет на структурные характеристики дендримеров. В то же время вопрос о ее влиянии на локальную динамику дендримеров остается открытым. В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования простой крупнозернистой модели дендримера с асимметричным ветвлением с учетом объемных взаимодействий. Полученные характеристики локальной динамики для этой модели сопоставляются с соответствующими характеристиками для модели дендримера с симметричным ветвлением.

Метод броуновской динамики

Метод броуновской динамики широко используется в настоящее время для крупномасштабного компьютерного моделирования сложных полимерных и биополимерных систем. Уравнения движения, используемые в методе броуновской динамики, являются частным случаем стохастических уравнений движения Ланжевена, описывающих движение частицы в растворителе как движение в сплошной вязкой среде. При этом частицы растворителя не учитываются явно (что позволяет уменьшить число степеней свободы в моделируемой системе и, соответственно, существенно увеличить скорость численных расчетов), а являются, с одной стороны, источником вязкого трения, а с другой стороны – источником случайных сил со стороны среды. В методе стохастической (ланжевенской) динамики уравнение движения содержит как инерционный вклад, так и вклад, пропорциональный вязкому трению. Метод броуновской динамики описывает движение в очень вязкой среде. В этом случае вклад, пропорциональный трению, намного больше инерционного вклада, поэтому последним можно пренебречь. Метод броуновской динамики был впервые применен в середине 50-х годов прошлого века для крупномасштабного моделирования раскручивания двойной спирали ДНК [33]. С начала 80-х годов и до настоящего времени этот метод активно применяется в работах по моделированию подвижности в линейных полимерных цепях (см., например, [34–36]). В последние 15 лет он также применялся для моделирования структуры и динамических свойств полимеров сложной архитектуры, включая дендримеры [37–41], полимерные щетки [42–45] и сверхразветвленные полимеры [46, 47].

Модель и метод расчета

Авторами рассмотрены модели дендримера, изображенные на рис. 1. Мономерные единицы (группы атомов) представляются бусинками, соединенными жесткими связями. Такая «крупнозернистая» модель широко используется в литературе для моделирования различных полимерных структур, в том числе дендримеров [37–41]. В симметричном случае каждый сегмент состоит из двух связей, а в асимметричном – из одной или трех связей. Таким образом, средняя длина сегментов в обеих моделях равна 2.

Связи представлены пружинками с потенциалом взаимодействия

$$U_b = \frac{k_{bond}}{2} (l - l_0)^2,$$

где константа $k_{bond} = 1000k_B T$ – коэффициент упругости связи, l_0 – равновесное значение длины связи, k_B – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура.

Объемные взаимодействия между валентно несвязанными частицами описываются эффективным потенциалом:

$$U_R(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, r_{ij} < \frac{\sigma}{2} \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 + \frac{1}{4} \right], \frac{\sigma}{2} \leq r_{ij} < \sigma\sqrt{2}, \\ 0, r_{ij} \geq \sigma\sqrt{2} \end{cases} \quad (5)$$

где ϵ, σ – параметры потенциала. Значения параметров $\epsilon=1,0, \sigma=0,8$ выбирались такие же, как и в работе [32]. Стандартный потенциал U_R , определенный формулой (5) и используемый во многих других работах по молекулярной и броуновской динамике, описывает объемные взаимодействия в условиях, при котором притяжение частиц полимера к растворителю сильнее, чем притяжение частиц полимера друг к другу. Потенциал U_R за счет его «обрезания» в минимуме (см. (5)) является чисто отталкивающим, что соответствует атермическому растворителю. Рассмотренная модель в случае линейных полимеров отвечает гибкой полимерной цепи в хорошем растворителе. Для выделения эффекта объемных взаимодействий рассматривались также фантомные модели с той же топологией.

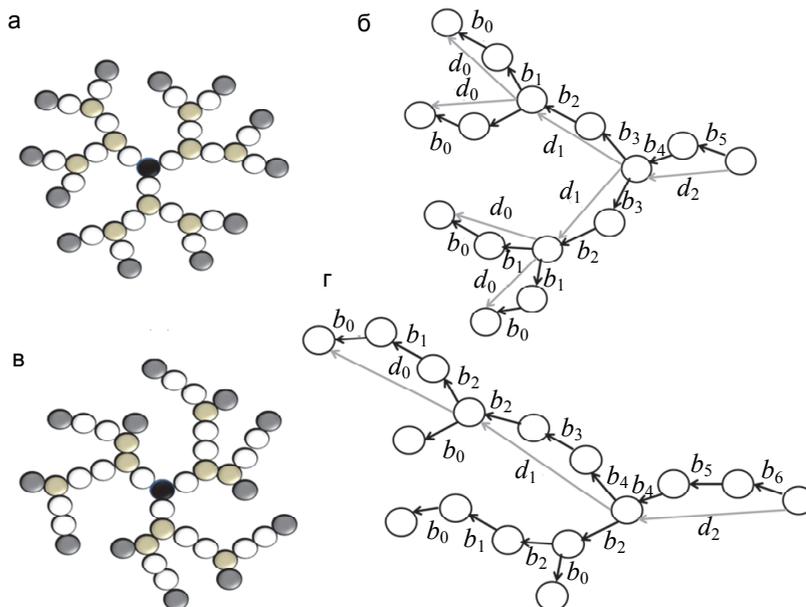


Рис. 1. Схематичное изображение моделей дендримеров (а), (в) и соответствующих им веток (б), (г). Показаны симметричный (а) и асимметричный (в) дендримеры 3-ей генерации ($G=3$, где G – номер генерации): черный, серый и темно-серый цвета изображают центральный мономер, точки ветвления и терминальные (концевые) мономеры соответственно. Первая генерация, представляющая ядро дендримера, содержит сегменты длиной в две связи, в последующих генерациях из каждой точки ветвления выходит два сегмента: длиной в две связи каждый (а), длиной в одну связь и длиной в три связи (в). Представлено схематичное изображение ветвей симметричного (б) и асимметричного (г) дендримеров. b_s – вектор, соединяющий связи в s -ом слое. d_m – вектор, соединяющий концы сегмента в m -ом слое. Нумерация слоев и субгенераций начинается с концевых групп

Моделирование проводилось методом броуновской динамики [33–40]. В этом методе, как уже отмечалось, предполагается, что движение всех частиц дендримера происходит в эффективной вязкой среде. Действие этой среды на частицу описывается силой сопротивления среды, пропорциональной скорости частицы (ξ – коэффициент сопротивления среды, также называемый коэффициентом трения частицы, измеряемый в кг/с), и случайными толчками, которые вводятся с помощью случайной нормально распределенной силы Γ .

Движения всех частиц в методе броуновской динамики описываются уравнением Ланжевена в случае большого трения, которое обычно достигается для всех полимерных систем. После пренебрежения инерциальными эффектами уравнение движения записывается следующим образом:

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{F(r_i) + \Gamma}{\xi}, \quad (6)$$

где $F(r_i)$ – сила, действующая на i -ю частицу со стороны других частиц дендримера. Для численного решения уравнений (6) использовалась схема, предложенная в работе [48]. Во всех расчетах использовались безразмерные единицы длины l/l_0 , энергии $U/k_B T$, времени t/τ_0 , где $\tau_0 = \xi l_0^2 / k_B T$. Шаг интегрирования Δt выбирался $0,00005\tau_0$. Полное время моделирования варьировалось от $10^4\tau_0$ (для дендримера с числом поколений $G=2$) до $16 \cdot 10^4\tau_0$ (для $G=5$). Все результаты, приведенные ниже, были получены усреднением по всему времени моделирования. Расчеты проводились на суперкомпьютерном комплексе МГУ имени М.В. Ломоносова [49].

Результаты и их обсуждение

Частотные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_m$ для сегментов, принадлежащих разным субгенерациям m , рассчитывались с помощью уравнений (1)–(4). Для этого по данным моделирования рассчитывались автокорреляционные функции второго порядка:

$$P_{2,s}(t, G, m) = \frac{3}{2} \left\langle \frac{(\mathbf{d}_{m,G}(0)\mathbf{d}_{m,G}(t))^2}{|\mathbf{d}_{m,G}(0)|^2 |\mathbf{d}_{m,G}(t)|^2} \right\rangle - \frac{1}{2}, \quad (7)$$

где $\mathbf{d}_{m,G}$ – вектор, направленный вдоль сегмента в субгенерации m в дендримере с числом поколений G , а $\langle \rangle$ означает, как обычно, усреднение по времени. Полученные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_m$ показаны на рис. 2. Динамические характеристики выражены через время ориентационной релаксации $\tau_b = \tau_0/4$ для отдельного сегмента, состоящего из двух частиц, соединенных жесткой связью.

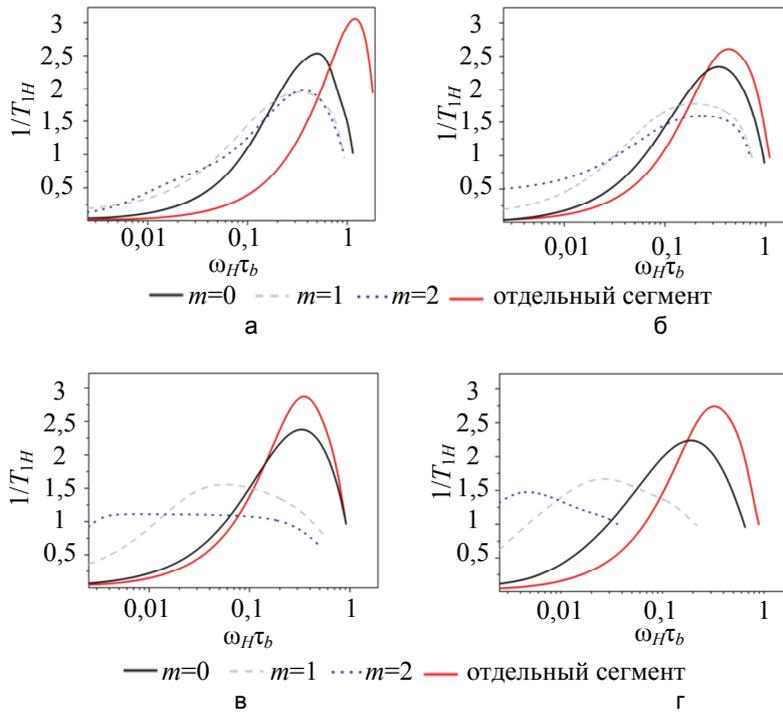


Рис. 2. Частотные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_m$ для сегментов, принадлежащих разным субгенерациям m для симметричной (а) и асимметричной (б) фантомной модели, симметричной (в) и асимметричной (г) модели с исключенным объемом ($G=5$). Для симметричных дендримеров показаны данные для сегментов из двух связей, для асимметричных – из трех связей (для асимметричного случая частотная зависимость сегментов длиной в одну связь показана на рис. 5). Для сравнения показаны результаты расчетов для не включенных в дендример сегментов из 2-х (а), (в) и 3-х связей (б), (г)

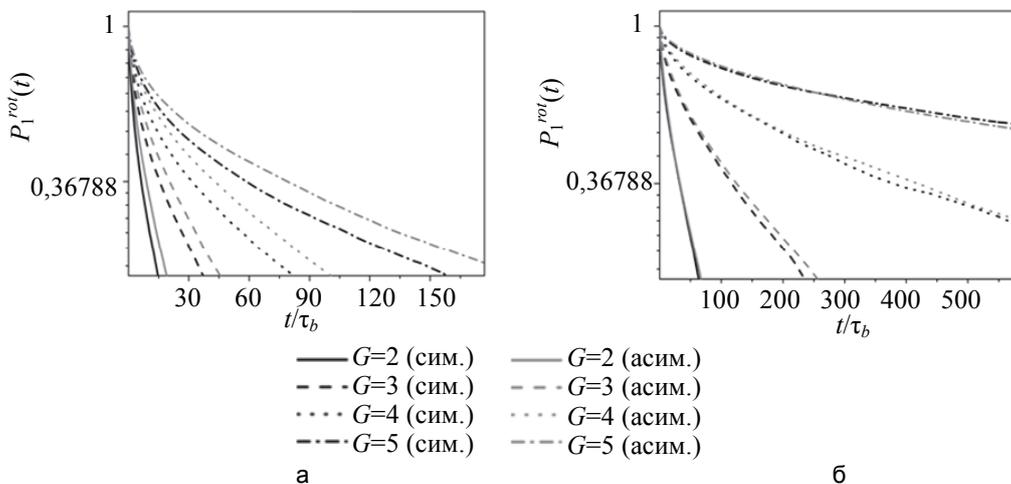


Рис. 3. Временная зависимость автокорреляционной функции $P_1^{rot}(t)$ для фантомной модели (а) и модели с исключенным объемом (б)

Для оценки величины этого вклада рассчитывалась автокорреляционная функция первого порядка:

$$P_1^{rot}(t) = \langle \mathbf{e}_g(0)\mathbf{e}_g(t) \rangle, \tag{8}$$

где $\mathbf{e}_g(t) = \mathbf{Q}_g/|\mathbf{Q}_g|$ – единичный вектор, направленный вдоль вектора \mathbf{Q}_g , соединяющего центр дендримера и одну из концевых частиц. Усреднение в (8) проведено по времени счета и по всем концевым частицам. Соответствующие зависимости представлены на рис. 3.

Следуя [26] аппроксимировались $P_1^{rot}(t)$ двумя экспонентами:

$$P_1^{rot}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_{int}}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rot}}\right),$$

где наибольшее время релаксации соответствует $\tau_{rot}(G)$. Полученные значения представлены в таблице.

Система	G=2	G=3	G=4	G=5
Симметричные фантомные модели	10	23	54	115
Асимметричные фантомные модели	12	27	62	127
Симметричные модели с исключенным объемом	24	89	498	1209
Асимметричные модели с исключенным объемом	24	90	498	1208

Таблица. Времена $\tau_{rot}(G)$ вращения дендримера как целого для фантомных моделей (ф.м.) и моделей с исключенным объемом (и.о.)

Видно, что времена $\tau_{rot}(G)$ близки для дендримеров с объемными взаимодействиями с одним и тем же G , но различающихся симметрией ветвления. Этого следовало ожидать, поскольку вращение как целого определяется размером дендримера, который не зависит от симметрии ветвления при той же средней длине сегмента [29].

Для выделения вклада вращения как целого из корреляционных функций (7) была применена та же процедура, как и в работе [26]. В результате были получены автокорреляционные функции $P_{z,s}^{int}(t, m)$, учитывающие вклад в переориентацию сегментов только внутренних движений. На их основе с помощью уравнений (1)–(4) были построены новые частотные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_m$ (рис. 4).

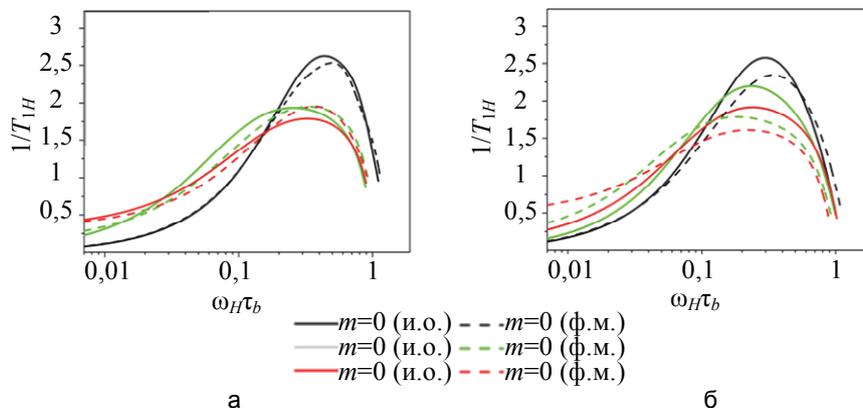


Рис. 4. Частотные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_m$, полученные после выделения вращения как целого, для сегментов, принадлежащих разным субгенерациям m , для симметричных (а) и асимметричных (б) фантомных моделей (ф.м.) и моделей с исключенным объемом (и.о.) ($G=5$)

Видно, что в этом случае максимумы частотных зависимостей $[1/T_{1H}(\omega_H)]$ для сегментов одной и той же длины, но принадлежащих разным субгенерациям m , практически совпадают. Причем эти максимумы находятся в одних и тех же местах для фантомной и «объемной» моделей. Однако положение максимумов в симметричной и асимметричной модели разные, так как относятся к сегментам разной длины (две и три связи соответственно).

Кроме динамики сегментов исследовали, используя тот же подход, динамику отдельных связей, принадлежащих разным сегментам в дендримере. Каждой связи можно приписать номер s , указывающий на ее близость к концу дендримера ($s=0$), от которого начинается нумерация (рис. 1).

Как и ранее, рассчитывались частотные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_s$ для связей с номером s в дендримере, состоящем из G поколений с помощью уравнений (1)–(4), используя автокорреляционные функции второго порядка для векторов связей $\mathbf{b}_{s,G}$:

$$P_{2,b}(t, G, s) = \frac{3}{2} \left\langle \frac{(\mathbf{b}_{s,G}(0)\mathbf{b}_{s,G}(t))^2}{|\mathbf{b}_{s,G}(0)|^2 |\mathbf{b}_{s,G}(t)|^2} \right\rangle - \frac{1}{2}.$$

Анализ полученных результатов показывает, что, в отличие от сегментов, частотные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_s$ для связей внутри дендримера слабо зависят от числа поколений в дендримере. Это означает, что вращение дендримера как целого практически не влияет на проявления ориентационной подвижности связей в ЯМР-релаксации. На рис. 5 показаны частотные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_s$ для дендримеров с $G=5$. Видно, что положения максимумов $[1/T_{1H}(\omega_H)]_s$ практически совпадают для разных s и близки к положению максимума для отдельной связи, не включенной в дендример. Таким образом, асимметрия ветвления не сказывается также и на динамике отдельных связей в дендримере. Полученные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_s$ близки для фантомных моделей и моделей с исключенным объемом, что говорит о нечувствительности локальной динамик связей к объемным взаимодействиям.

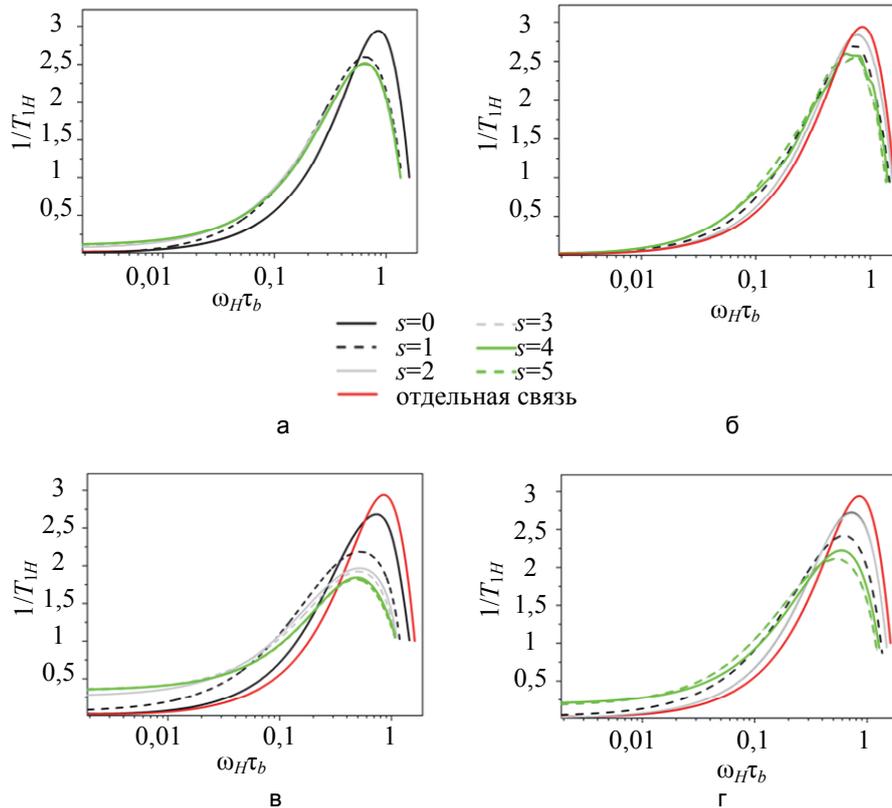


Рис. 5. Частотные зависимости $[1/T_{1H}(\omega_H)]_s$ для связей, по-разному удаленных от конечных связей в дендримере для симметричной (а) и асимметричной (б) фантомной модели и симметричной (в) и асимметричной (г) модели с исключенным объемом ($G=5$). Показана также частотная зависимость для модели отдельного сегмента из двух частиц, соединенных жесткой связью

Заключение

Для дендримеров в хорошем растворителе изучено влияние асимметрии ветвления на проявления в спин-решеточной релаксации ядерно-магнитного резонанса локальной ориентационной подвижности сегментов и связей. Для моделирования динамики дендримеров с различной симметрией ветвления использовался метод броуновской динамики. Рассчитывались частотные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядерно-магнитного резонанса $[1/T_{1H}]$ для сегментов и связей, по-разному удаленных от концов. После исключения влияния вращения дендримера как целого положения максимумов частотных зависимостей для сегментов одинаковой длины, но принадлежащих разным субгенерациям, совпадают как для моделей с объемными взаимодействиями, так и для фантомных моделей. Этот эффект не зависит от симметрии ветвления, но частотное положение максимумов зависит от длины сегмента. Для отдельных связей максимумы частотных зависимостей совпадают для всех рассматриваемых моделей. Таким образом, полученный ранее вывод о слабом влиянии объемных взаимодействий на локальную динамику в гибких дендримерах с симметричным ветвлением может быть обобщен и на случай дендримеров с асимметричным ветвлением.

Литература

- Buhleier E., Wehner E., Vogtle F. Cascade-chain-like and nonskid-chainlike syntheses of molecular cavity topologies // *Synthesis*. 1978. V. 78. P. 155–158.
- Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules // *Polymer Journal*. 1985. V. 17. P. 117–132. doi: 10.1295/polymj.17.117
- Newkome G.R., Yao Z.-Q., Baker G.R., Gupta V.K. Cascade molecules: a new approach to micelles // *Journal of Organic Chemistry*. 1985. V. 50. P. 2003–2004.
- Dendrimers and Other Dendritic Polymer* / Eds. M.J. Frechet, D.A. Tomalia. Wiley, 2001. doi: 10.1002/0470845821
- Dendrimers in Biomedical Applications* / Eds. B. Klajnert, L. Peng, V. Cena. RSC Publishing, 2013. 204 p.
- Dendrimer-Based Drug Delivery Systems: From Theory to Practice* / Eds. Y. Cheng, D.A. Tomalia. Wiley, 2012. 542 p.
- Polymers and Nanomaterials for Gene Therapy* / Ed. R. Narain. Woodhead Publishing, 2016.
- Patri A.K., Majoros I.J., Baker Jr. J.R. Dendritic polymer macromolecular carriers for drug delivery // *Current Opinion in Chemical Biology*. 2002. V. 6. N 1. P. 466–471. doi: 10.1016/S1367-5931(02)00347-2
- Balzani V., Ceroni P., Maestri M., Saudan C., Vicinelli V. Luminescent dendrimers. Recent advances // In: *Dendrimers V*. Springer, 2003. V. 228. P. 159–191. doi: 10.1007/b11010
- Helms B., Frechet J.M.J. The dendrimer effect in homogeneous catalysis // *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2006. V. 348. P. 1125–1148. doi: 10.1002/adsc.200606095
- Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110. N 4. P. 1857–1959. doi: 10.1021/cr900327d
- Dong R., Zhou Y., Zhu X. Supramolecular dendritic polymers: from synthesis to applications // *Accounts of Chemical Research*. 2014. V. 47. N 7. P. 2006–2016. doi: 10.1021/ar500057e
- Stark B., Stuhn B., Frey H., Lach C., Lorenz K., Frick B. Segmental dynamics in dendrimers with perfluorinated end groups: a study using quasielastic neutron scattering // *Macromolecules*. 1998. V. 31. N 16. P. 5415–5423.
- Emran S.K., Newkome G.R., Weis C.D., Harmon J.P. Molecular relaxations in ester-terminated, amide-based dendrimers // *Journal of Polymer Science, Part B*. 1999. V. 37. P. 2025–2038.
- Meltzer A.D., Tirrell D.A., Jones A.A., Inglefield P.T., Hedstrand D.M., Tomalia D.A. Chain dynamics in poly(amido amine) dendrimers. A study of ¹³C NMR relaxation parameters // *Macromolecules*. 1992. V. 25. N 18. P. 4541–4548.
- Meltzer A.D., Tirrell D.A., Jones A.A., Inglefield P.T. Chain dynamics in poly(amido amine) dendrimers. A study of ²H NMR relaxation parameters // *Macromolecules*. 1992. V. 25. N 18. P. 4549–4552.
- Aumanen J., Kesti T., Sundstro V., Teobaldi G., Zerbetto F., Werner N., Richardt G., van Heyst J., Vogtle F., Korppi-Tommola J. Internal dynamics and energy transfer in dansylated POPAM dendrimers and their eosin complexes // *Journal of Physical Chemistry B*. 2010. V. 114. N 4. P. 1548–1558. doi: 10.1021/jp902906q
- Wittebort R.J., Szabo A. Theory of NMR relaxation in macromolecules: restricted diffusion and jump models for multiple internal rotation in amino acid side chains // *Journal of Chemical Physics*. 1978. V. 69. N 4. P. 1722–1736.
- Malveau C., Baille W.E., Zhu X.X., Ford W.T. Molecular dynamics of hydrophilic poly(propylene imine) dendrimers in aqueous solutions by ¹H NMR relaxation // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2003. V. 41. N 22. P. 2969–2975. doi: 10.1002/polb.10584
- Markelov D.A., Matveev V.V., Ingman P., Lahderanta E., Boiko N.I. Average relaxation time of internal spectrum for carbosilane dendrimers: nuclear magnetic resonance studies // *Journal of Chemical Physics*. 2011. V. 135. N 12. Art. 124901. doi: 10.1063/1.3638177

References

- Buhleier E., Wehner E., Vogtle F. Cascade-chain-like and nonskid-chainlike syntheses of molecular cavity topologies. *Synthesis*, 1978, vol. 78, pp. 155–158.
- Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. *Polymer Journal*, 1985, vol. 17, pp. 117–132. doi: 10.1295/polymj.17.117
- Newkome G.R., Yao Z.-Q., Baker G.R., Gupta V.K. Cascade molecules: a new approach to micelles. *Journal of Organic Chemistry*, 1985, vol. 50, pp. 2003–2004.
- Dendrimers and Other Dendritic Polymer*. Eds. M.J. Frechet, D.A. Tomalia. Wiley, 2001. doi: 10.1002/0470845821
- Dendrimers in Biomedical Applications*. Eds. B. Klajnert, L. Peng, V. Cena. RSC Publishing, 2013, 204 p.
- Dendrimer-Based Drug Delivery Systems: From Theory to Practice*. Eds. Y. Cheng, D.A. Tomalia. Wiley, 2012, 542 p.
- Polymers and Nanomaterials for Gene Therapy*. Ed. R. Narain. Woodhead Publishing, 2016.
- Patri A.K., Majoros I.J., Baker Jr. J.R. Dendritic polymer macromolecular carriers for drug delivery. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2002, vol. 6, no. 1, pp. 466–471. doi: 10.1016/S1367-5931(02)00347-2
- Balzani V., Ceroni P., Maestri M., Saudan C., Vicinelli V. Luminescent dendrimers. Recent advances. In: *Dendrimers V*. Springer, 2003, vol. 228, pp. 159–191. doi: 10.1007/b11010
- Helms B., Frechet J.M.J. The dendrimer effect in homogeneous catalysis. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2006, vol. 348, pp. 1125–1148. doi: 10.1002/adsc.200606095
- Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, no. 4, pp. 1857–1959. doi: 10.1021/cr900327d
- Dong R., Zhou Y., Zhu X. Supramolecular dendritic polymers: from synthesis to applications. *Accounts of Chemical Research*, 2014, vol. 47, no. 7, pp. 2006–2016. doi: 10.1021/ar500057e
- Stark B., Stuhn B., Frey H., Lach C., Lorenz K., Frick B. Segmental dynamics in dendrimers with perfluorinated end groups: a study using quasielastic neutron scattering. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, no. 16, pp. 5415–5423.
- Emran S.K., Newkome G.R., Weis C.D., Harmon J.P. Molecular relaxations in ester-terminated, amide-based dendrimers. *Journal of Polymer Science, Part B*, 1999, vol. 37, pp. 2025–2038.
- Meltzer A.D., Tirrell D.A., Jones A.A., Inglefield P.T., Hedstrand D.M., Tomalia D.A. Chain dynamics in poly(amido amine) dendrimers. A study of ¹³C NMR relaxation parameters. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, no. 18, pp. 4541–4548.
- Meltzer A.D., Tirrell D.A., Jones A.A., Inglefield P.T. Chain dynamics in poly(amido amine) dendrimers. A study of ²H NMR relaxation parameters. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, no. 18, pp. 4549–4552.
- Aumanen J., Kesti T., Sundstro V., Teobaldi G., Zerbetto F., Werner N., Richardt G., van Heyst J., Vogtle F., Korppi-Tommola J. Internal dynamics and energy transfer in dansylated POPAM dendrimers and their eosin complexes. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol. 114, no. 4, pp. 1548–1558. doi: 10.1021/jp902906q
- Wittebort R.J., Szabo A. Theory of NMR relaxation in macromolecules: restricted diffusion and jump models for multiple internal rotation in amino acid side chains. *Journal of Chemical Physics*, 1978, vol. 69, no. 4, pp. 1722–1736.
- Malveau C., Baille W.E., Zhu X.X., Ford W.T. Molecular dynamics of hydrophilic poly(propylene imine) dendrimers in aqueous solutions by ¹H NMR relaxation. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2003, vol. 41, no. 22, pp. 2969–2975. doi: 10.1002/polb.10584
- Markelov D.A., Matveev V.V., Ingman P., Lahderanta E., Boiko N.I. Average relaxation time of internal spectrum for carbosilane dendrimers: nuclear magnetic resonance studies. *Journal of Chemical Physics*, 2011, vol. 135, no. 12, art.

21. Pinto F., Correa J., Martin-Pastor M., Riguera R., Fernandez-Megia E. The dynamics of dendrimers by NMR relaxation: interpretation pitfalls // *Journal of American Chemical Society*. 2013. V. 135. N 5. P. 1972–1977. doi: 10.1021/ja311908n
22. Neelov I.M., Markelov D.A., Falkovich S.G., Ilyash M.Yu., Okrugin B.M., Darinskii A.A. Mathematical simulation of lysine dendrimers: temperature dependences // *Polymer Science, Series C*. 2013. V. 55. N 1. P. 154–161. doi: 10.1134/S1811238213050032
23. Markelov D.A., Falkovich S.G., Neelov I.M., Ilyash M.Yu., Matveev V.V., Lahderanta E., Ingman P., Darinskii A.A. Molecular dynamics simulation of spin-lattice NMR relaxation in poly-L-lysine dendrimers. Manifestation of the semiflexibility effect // *Physical Chemistry and Chemical Physics*. 2015. V. 17. P. 3214–3226. doi: 10.1039/c4cp04825c
24. Mazo M.A., Shamaev M.Y., Balabaev N.K., Darinskii A.A., Neelov I.M. Conformational mobility of carbosilane dendrimer: molecular dynamics simulation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004. V. 6. N 6. P. 1285–1289.
25. Gurtovenko A.A., Blumen A. Generalized gaussian structures: models for polymer systems with complex topologies // *Advances in Polymer Science*. 2005. V. 182. P. 171–282. doi: 10.1007/b135561
26. Markelov D.A., Lyulin S.V., Gotlib Y.Y., Lyulin A.V., Matveev V.V., Lahderanta E., Darinskii A.A. Orientational mobility and relaxation spectra of dendrimers: theory and computer simulation // *Journal of Chemical Physics*. 2009. V. 130. N 4. Art. 044907. doi: 10.1063/1.3063116
27. Markelov D.A., Dolgushev M., Gotlib Y.Y., Blumen A. NMR relaxation of the orientation of single segments in semiflexible dendrimers // *Journal of Chemical Physics*. 2014. V. 140. N 24. Art. 244904. doi: 10.1063/1.4884024
28. Roberts B.P., Scanlon M.J., Krippner G.Y., Chalmers D.K. Molecular dynamics of Poly(L-lysine) dendrimers with naphthalene disulfonate caps // *Macromolecules*. 2009. V. 42. N 7. P. 2775–2783. doi: 10.1021/ma802154e
29. Neelov I., Falkovich S., Markelov D., Paci E., Darinskii A., Tenhu H. Molecular dynamics of lysine dendrimers. Computer simulation and NMR // In: *Dendrimers in Biomedical Applications*. London, Royal Society of Chemistry, 2013. P. 99–114. doi: 10.1039/9781849737296-00099
30. Neelov I.M., Janaszewska A., Klajnert B., Bryszewska M., Makova N., Hicks D., Pearson H., Vlasov G.P., Ilyash M.Yu., Vasilev D.S., Dubrovskaya N.M., Tumanova N.L., Zhuravin I.A., Turner A.J., Nalivaeva N.N. Molecular properties of lysine dendrimers and their interactions with $\alpha\beta$ -peptides and neuronal cells // *Current Medical Chemistry*. 2013. V. 20. N 1. P. 134–143. doi: 10.2174/09298673130113
31. Falkovich S., Markelov D., Neelov I., Darinskii A. Are structural properties of dendrimers sensitive to the symmetry of branching? Computer simulation of lysine dendrimers // *Journal of Chemical Physics*. 2013. V. 139. N 7. Art. 064903. doi: 10.1063/1.4817337
32. Михайлов И.В., Даринский А.А. Влияет ли симметрия ветвления на свойства дендримеров? // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2014. Т. 56. № 4. С. 452–463.
33. Simon E.M., Zimm B.H. A computer simulation of the unwinding of a DNA-like helix // *Journal of Statistical Physics*. 1969. V. 1. N 1. P. 41–55. doi: 10.1007/BF01007240
34. Darinskii A.A., Gotlib Yu.Ya., Lyulin A.V., Neelov I.M. Computer simulation of local dynamics of polymer chain in the orienting field of the LC type // *Vysokomolekulyanye Soedineniya, Seriya A*. 1991. V. 33. N 6. P. 1211–1220.
35. Darinskii A.A., Lyulin A., Neelov I. Computer simulations of molecular motion in liquid crystals by the method of Brownian dynamics // *Macromolecular Theory and Simulations*. 1993. V. 2. P. 523–530. doi: 10.1002/mats.1993.040020402
36. Neelov I.M., Adolf D.B., Lyulin A.V., Davies G.R. Brownian dynamics simulation of linear polymers under elongational flow: bead-rod model with hydrodynamic interactions // *Journal of Chemical Physics*. 2002. V. 117. N 8. P. 4030–4041. doi: 10.1063/1.1493187
37. Lyulin A.V., Davies G.R., Adolf D.B. Location of terminal groups of dendrimers: brownian dynamics simulation // *Macromolecules*. 2000. V. 33. N 18. P. 6899–6900. doi: 124901. doi: 10.1063/1.3638177
21. Pinto F., Correa J., Martin-Pastor M., Riguera R., Fernandez-Megia E. The dynamics of dendrimers by NMR relaxation: interpretation pitfalls. *Journal of American Chemical Society*, 2013, vol. 135, no. 5, pp. 1972–1977. doi: 10.1021/ja311908n
22. Neelov I.M., Markelov D.A., Falkovich S.G., Ilyash M.Yu., Okrugin B.M., Darinskii A.A. Mathematical simulation of lysine dendrimers: temperature dependences. *Polymer Science, Series C*, 2013, vol. 55, no. 1, pp. 154–161. doi: 10.1134/S1811238213050032
23. Markelov D.A., Falkovich S.G., Neelov I.M., Ilyash M.Yu., Matveev V.V., Lahderanta E., Ingman P., Darinskii A.A. Molecular dynamics simulation of spin-lattice NMR relaxation in poly-L-lysine dendrimers. Manifestation of the semiflexibility effect. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 2015, vol. 17, pp. 3214–3226. doi: 10.1039/c4cp04825c
24. Mazo M.A., Shamaev M.Y., Balabaev N.K., Darinskii A.A., Neelov I.M. Conformational mobility of carbosilane dendrimer: molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, vol. 6, no. 6, pp. 1285–1289.
25. Gurtovenko A.A., Blumen A. Generalized gaussian structures: models for polymer systems with complex topologies. *Advances in Polymer Science*, 2005, vol. 182, pp. 171–282. doi: 10.1007/b135561
26. Markelov D.A., Lyulin S.V., Gotlib Y.Y., Lyulin A.V., Matveev V.V., Lahderanta E., Darinskii A.A. Orientational mobility and relaxation spectra of dendrimers: theory and computer simulation. *Journal of Chemical Physics*, 2009, vol. 130, no. 4, art. 044907. doi: 10.1063/1.3063116
27. Markelov D.A., Dolgushev M., Gotlib Y.Y., Blumen A. NMR relaxation of the orientation of single segments in semiflexible dendrimers. *Journal of Chemical Physics*, 2014, vol. 140, no. 24, art. 244904. doi: 10.1063/1.4884024
28. Roberts B.P., Scanlon M.J., Krippner G.Y., Chalmers D.K. Molecular dynamics of Poly(L-lysine) dendrimers with naphthalene disulfonate caps. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, no. 7, pp. 2775–2783. doi: 10.1021/ma802154e
29. Neelov I., Falkovich S., Markelov D., Paci E., Darinskii A., Tenhu H. Molecular dynamics of lysine dendrimers. Computer simulation and NMR. In: *Dendrimers in Biomedical Applications*. London, Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 99–114. doi: 10.1039/9781849737296-00099
30. Neelov I.M., Janaszewska A., Klajnert B., Bryszewska M., Makova N., Hicks D., Pearson H., Vlasov G.P., Ilyash M.Yu., Vasilev D.S., Dubrovskaya N.M., Tumanova N.L., Zhuravin I.A., Turner A.J., Nalivaeva N.N. Molecular properties of lysine dendrimers and their interactions with $\alpha\beta$ -peptides and neuronal cells. *Current Medical Chemistry*, 2013, vol. 20, no. 1, pp. 134–143. doi: 10.2174/09298673130113
31. Falkovich S., Markelov D., Neelov I., Darinskii A. Are structural properties of dendrimers sensitive to the symmetry of branching? Computer simulation of lysine dendrimers. *Journal of Chemical Physics*, 2013, vol. 139, no. 7, art. 064903. doi: 10.1063/1.4817337
32. Mikhailov I.V., Darinskii A.A. Does symmetry of branching affect the properties of dendrimers? *Polymer Science. Series A*, 2014, vol. 56, no. 4, pp. 534–544. doi: 10.1134/S0965545X14040105
33. Simon E.M., Zimm B.H. A computer simulation of the unwinding of a DNA-like helix. *Journal of Statistical Physics*, 1969, vol. 1, no. 1, pp. 41–55. doi: 10.1007/BF01007240
34. Darinskii A.A., Gotlib Yu.Ya., Lyulin A.V., Neelov I.M. Computer simulation of local dynamics of polymer chain in the orienting field of the LC type. *Vysokomolekulyanye Soedineniya, Seriya A*, 1991, vol. 33, no. 6, pp. 1211–1220.
35. Darinskii A.A., Lyulin A., Neelov I. Computer simulations of molecular motion in liquid crystals by the method of Brownian dynamics. *Macromolecular Theory and Simulations*, 1993, vol. 2, pp. 523–530. doi: 10.1002/mats.1993.040020402
36. Neelov I.M., Adolf D.B., Lyulin A.V., Davies G.R. Brownian dynamics simulation of linear polymers under elongational flow: bead-rod model with hydrodynamic interactions. *Journal of Chemical Physics*, 2002, vol. 117, no. 8, pp. 4030–4041. doi: 10.1063/1.1493187

- 10.1021/ma0003811
38. Karatasos K., Adolf D.B., Davies G.R. Statics and dynamics of model dendrimers as studied by molecular dynamics simulations // *Journal of Chemical Physics*. 2001. V. 115. N 11. P. 5310–5318. doi: 10.1063/1.1394207
 39. Neelov I.M., Adolf D.B. Brownian dynamics simulations of dendrimers under elongational flow: bead-rod model with hydrodynamic interactions // *Macromolecules*. 2003. V. 36. N 18. P. 6914–6924. doi: 10.1021/ma030088b
 40. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А. Моделирование заряженных дендримеров методом броуновской динамики. Динамические свойства // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2004. Т.46. № 2. С. 330–342.
 41. Karatasos K., Lyulin A.V. Local polymer dynamics under strong connectivity constraints: the dendrimer case // *Journal of Chemical Physics*. 2006. V. 125. N 18. Art. 184907. doi: 10.1063/1.2386155
 42. Neelov I.M., Binder K. Brownian dynamics of grafted polymer brushes // *Macromolecular Theory and Simulations*. 1995. V. 4. N 1. P. 119–136. doi: 10.1002/mats.1995.040040108
 43. Neelov I.M., Binder K. Brownian dynamics of grafted polymer chains: time dependent properties // *Macromolecular Theory and Simulations*. 1995. V. 4. N 6. P. 1063–1084. doi: 10.1002/mats.1995.040040605
 44. Neelov I.M., Borisov O.V., Binder K. Stochastic dynamics simulation of grafted polymer brushes under shear deformation // *Macromolecular Theory and Simulations*. 1998. V. 7. N 1. P. 141–156.
 45. Neelov I.M., Borisov O.V., Binder K. Shear deformation of two interpenetrating polymer brushes // *Journal of Chemical Physics*. 1998. V. 108. N 16. P. 6973–6988.
 46. Sheridan P.F., Adolf D.B., Lyulin A.V., Neelov I.M., Davies G.R. Computer simulation of hyperbranched polymers: the influence of the Wiener index on the intrinsic viscosity and radius of gyration // *Journal of Chemical Physics*. 2002. V. 117. N 16. P. 7802–7812.
 47. Neelov I.M., Adolf D.B. Brownian dynamics simulation of hyperbranched polymers under elongational flow // *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. N 10. P. 7627–7636. doi: 10.1021/jp030994q
 48. Ermak D.L., McCammon J.A. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions // *Journal of Chemical Physics*. 1978. V. 69. N 4. P. 1352–1360.
 49. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // *Открытые системы. СУБД*. 2012. № 7. С. 36–39.
 37. Lyulin A.V., Davies G.R., Adolf D.B. Location of terminal groups of dendrimers: brownian dynamics simulation. *Macromolecules*, 2000, vol. 33, no. 18, pp. 6899–6900. doi: 10.1021/ma0003811
 38. Karatasos K., Adolf D.B., Davies G.R. Statics and dynamics of model dendrimers as studied by molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 115, no. 11, pp. 5310–5318. doi: 10.1063/1.1394207
 39. Neelov I.M., Adolf D.B. Brownian dynamics simulations of dendrimers under elongational flow: bead-rod model with hydrodynamic interactions. *Macromolecules*, 2003, vol. 36, no. 18, pp. 6914–6924. doi: 10.1021/ma030088b
 40. Lyulin S.V., Lyulin A.V., Darinskii A.A. Brownian dynamics simulation of charged dendrimers: dynamic properties. *Polymer Science. Series A*, 2004, vol. 46, no. 2, pp. 196–206.
 41. Karatasos K., Lyulin A.V. Local polymer dynamics under strong connectivity constraints: the dendrimer case. *Journal of Chemical Physics*, 2006, vol. 125, no. 18, art. 184907. doi: 10.1063/1.2386155
 42. Neelov I.M., Binder K. Brownian dynamics of grafted polymer brushes. *Macromolecular Theory and Simulations*, 1995, vol. 4, no. 1, pp. 119–136. doi: 10.1002/mats.1995.040040108
 43. Neelov I.M., Binder K. Brownian dynamics of grafted polymer chains: time dependent properties. *Macromolecular Theory and Simulations*, 1995, vol. 4, no. 6, pp. 1063–1084. doi: 10.1002/mats.1995.040040605
 44. Neelov I.M., Borisov O.V., Binder K. Stochastic dynamics simulation of grafted polymer brushes under shear deformation. *Macromolecular Theory and Simulations*, 1998, vol. 7, no. 1, pp. 141–156.
 45. Neelov I.M., Borisov O.V., Binder K. Shear deformation of two interpenetrating polymer brushes. *Journal of Chemical Physics*, 1998, vol. 108, no. 16, pp. 6973–6988.
 46. Sheridan P.F., Adolf D.B., Lyulin A.V., Neelov I.M., Davies G.R. Computer simulation of hyperbranched polymers: the influence of the Wiener index on the intrinsic viscosity and radius of gyration. *Journal of Chemical Physics*, 2002, vol. 117, no. 16, pp. 7802–7812.
 47. Neelov I.M., Adolf D.B. Brownian dynamics simulation of hyperbranched polymers under elongational flow. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, no. 10, pp. 7627–7636. doi: 10.1021/jp030994q
 48. Ermak D.L., McCammon J.A. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *Journal of Chemical Physics*, 1978, vol. 69, no. 4, pp. 1352–1360.
 49. Voevodin V.I., Zhumatii S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin V.I. Praktika superkomp'yutera "Lomonosov". *Otkrytye Sistemy. SUBD*, 2012, no. 7, pp. 36–39.

Авторы

Шавыкин Олег Валерьевич – аспирант, инженер-исследователь, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, kupala-89@mail.ru

Попова Елена Викторовна – аспирант, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация; инженер, Политехнический университет, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация, arabka2008@mail.ru

Даринский Анатолий Анатольевич – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; главный научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация, a.darinskii@mail.ru

Неелов Игорь Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; ведущий научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация, i.neelov@mail.ru

Леермакерс Франц А.М. – профессор, Университет г. Вагенинген, г. Вагенинген, 6703 PB, Нидерланды, frans.leermakers@wur.nl

Authors

Oleg V. Shavykin – postgraduate, research engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, kupala-89@mail.ru

Elena V. Popova – postgraduate, Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation; engineer, Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation, arabka2008@mail.ru

Anatoly A. Darinskii – D.Sc., Professor, Principal researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation; Principal researcher, Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation, a.darinskii@mail.ru

Igor M. Neelov – D.Sc., Professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation; leading scientific researcher, Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation, i.neelov@mail.ru

Frans M.A. Leermakers – PhD, Professor, Wageningen University, Wageningen, 6703 PB, The Netherlands, frans.leermakers@wur.nl