

Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України
Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КАЛЮЖНИЙ Остап Юрійович

УДК 536.77, 539.19, 544.01, 544.77

ДИСЕРТАЦІЯ

УНІВЕРСАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИ МЕЗОСКОПІЧНОГО
ПОЛІМЕРНОГО ЛАНЦЮГА, ПОЛІМЕРНОЇ ЗІРКИ ТА ЇХ АГРЕГАТИВ

01.04.24 — фізика колоїдних систем

(104 — фізика та астрономія)

10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О. Ю. Калюжний

Науковий керівник Ільницький Ярослав Миколайович, доктор фіз.-мат. наук,
старший науковий співробітник

Львів — 2021

АНОТАЦІЯ

Калюжний О. Ю. Універсальні характеристики форми мезоскопічного полімерного ланцюга, полімерної зірки та їх агрегатів. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступення кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.24 “Фізика колоїдних систем” (104 — Фізика та астрономія). — Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2021.

В цій роботі досліджуються характеристики форми полімерних макромолекул різної архітектури (ланцюгові, зіркові полімери та їх агрегати) методом дисипативної динаміки.

У якості першого кроку наших досліджень ми розглянули характеристики форми мезоскопічної континуальної (не ґраткової) моделі лінійного полімерного ланцюга в доброму розчиннику, який враховується явно. З метою перевірки універсальності властивостей моделі, які не пов’язані безпосередньо із законами скейлінгу, ми провели аналіз характеристик форми, які є аналогами універсальних коефіцієнтів амплітуди в критичних явищах. При цьому було показано, що ефективні середні розміри та характеристики форми мезоскопічного полімерного ланцюга у доброму розчиннику виходять на скейлінговий та універсальний режим поведінки при довжині $N \geq 10$. Окрім того, був проведений аналіз розподілів ймовірностей для відстані початок-кінець полімерного ланцюга та його радіусу ґірації. У першому випадку були відтворені відомі аналітичні асимптотики де Клуазо-де Жена, тоді як для другого випадку були запропоновані аналітичні вирази, які ґрунтуються на використанні відомої форми Люлье та на використанні узагальненого розподілу Гауса для симетричних розподілів. Проводилось порівняння наших результатів з відповідними наявними теоретичними результатами та результатами Монте-Карло для ґраткових моделей як для скейлінгових властивостей віддалі початок-кінець ланцюга та його радіусу ґірації, так і для середніх значень властивостей форми і їх розподілів ймовірностей. У всіх випадках

було отримано їх добре узгодження, що вказує на коректність та ефективність використання огрубленої мезоскопічної моделі полімерів з м'яким відштовхуванням в рамках методу дисипативної динаміки для опису полімерного ланцюга з самоуніканням.

В подальшому розвинуті та апробовані вище методи використовуються для дослідження властивості форми полімерів з більш складною топологією, а саме: зіркових полімерів різної функціональності. Зокрема проводиться дослідження впливу якості розчинника на форму полімеру. Зіркові полімери можуть бути прикладом найпростішого випадку розгалужених полімерів, які складаються з f лінійних ланцюжків, з'єднаних з центральним ядром. Розглянуто п'ять різних моделей зіркових полімерів: одну модель гомогенної полімерної зірки та чотири варіанти гетерогенних моделей. У всіх п'яти випадках молекулярна вага полімерів є однаковою. Ми провели аналіз характеристик форм огрублених моделей гомогенних та гетерогенних зіркових полімерів в залежності від якості розчинника, використовуючи метод дисипативної динаміки. Гетерогенні зірки характеризуються різною сольвофобністю своїх гілок. Якість розчинника змінювалася за рахунок зміни параметру взаємодії a_{CS} для відштовхувальної консервативної сили гілок із змінною сольвофобністю. Для гомогенних та для чотирьох гетерогенних зіркових полімерів радіус гірації зменшується із збільшенням відштовхувального параметру a_{CS} , відображаючи наявність колапсованого стану для частини або всіх гілок полімеру. Упаковка системи ϕ при $a_{CS} = 30$ є близькою до упаковки гексагонально упакованих твердих сфер. Ми показали наявність цікавого ефекту у поведінці асферичності гомогенної зірки при зміні властивості розчинника: її асферичність досягає свого максимального значення, коли розчинник є близько коло θ -точки. Цей ефект пояснюється конкуренцією між ентальпійним та ентропійним вкладами у вільну енергію системи. Зокрема, в умовах θ -точки, вклад від ентальпії є нульовий і конформація гілок полімеру визначається лише вкладом від ентропії. Це забезпечує умови для ширшого спектру можливих конформаційних станів: від колапсованого стану до стану клубка. Ми перевірили це пояснення аналізуючи асферичність індивідуальних гілок полімеру. Їх розподіл в околі

θ -стану має два максимуми, які можуть бути добре відтворені подвійним розподілом Гауса. Це підтверджує одночасне співіснування двох типів конформації, а саме: ближчою до конформації клубка та ближчою до конформації колапсованого стану. Окрім того, ми провели аналіз набору параметрів, які дозволяють характеризувати вплив ефектів локального краудінга, викликаного структурою зіркового полімера з f гілками, на особливості просторового витягування однієї гілки полімеру. Ми розглянули характеристики, які є специфічними для індивідуальної гілки всередині зірки, такі, як середня віддаль центр-кінець $\langle r_{e,f}^2 \rangle$, середній радіус гірації $\langle r_{g,f}^2 \rangle$ та асферичність окремої гілки всередині зірки $\langle a_f \rangle$. Введені відповідні універсальні параметри $p_e(f)$, $p_g(f)$ і $p_a(f)$. Ці величини введені з метою їх порівняння з відповідними величинами для вільного полімерного лінійного ланцюга з такою ж молекулярною масою. Зауважимо, що ці величини не залежать від деталей хімічної структури молекул і їх поведінка визначається лише глобальними параметрами, такими, як розмірністю простору d або функціональністю f . Наші результати, отримані за допомогою методу дисипативної динаміки, добре узгоджуються з результатами, отриманими методами Монте Карло та молекулярною динамікою. Зауважимо, що зростання всіх характеристик форми відбувається за рахунок ефектів виключеного об'єму та краудінгу від гілок зірки. Отримані результати показали, що метод дисипативної динаміки, який використовує потенціал м'якого відштовхування, адекватно описує ефекти виключеного об'єму у випадку густої зірки з відносно великою кількістю гілок.

І наостанок, ми дослідили ефекти молекулярної архітектури амфифільних зіркових полімерів на форму агрегатів, які вони формують у воді. При цьому полімери та їх агрегати описуються на мезоскопічному рівні, використовуючи метод дисипативної динаміки. Ми розглянули такі молекулярні архітектури: (а) чотири роз'єднані лінійні диблоки, (b) асиметричні міктоармові полімери, (c) диблочні зірки 1 (гідрофільні частини направлені назовні), і (d) диблочні зірки 2 (гідрофільні частини є поряд з центральним мономером), усі з однаковою композицією та молекулярною масою. Початкова конфігурація була вибрана у вигляді густого клубка із N_a молекул, поміщених у воду. В рівноважному стані формується агре-

гат, характеристики форми якого досліджується при різних значеннях N_a . У всіх випадках із збільшенням агрегаційного числа була отримана однакова послідовність форм, а саме: сферичні міцели, асферичні міцели і сферичні везикули. Було знайдено, що “фазові границі” між ними залежать від деталей молекулярної архітектури. Для випадків (а)-(с) перехід між сферичною та асферичною міцелами відбувається поступово, при цьому перехід від асферичної міцели до сферичної везикули є у формі раптового переходу. У випадку (b) асферична міцела є менш стабільною і перехід до везикули відбувається при меншому значенні агрегаційного числа. Випадок (d) характеризується поступовими переходами між усіма формами. Гістограми для розподілу імовірності дескриптора форми є відносно вузькими, як для сферичної міцели, так і для сферичної везикули, проте стають ширшими при підході до переходу міцела-везикула, що вказує на можливість існування широкої області різних форм. Було відмічено, що форма агрегатів осцилює між стержнеподібною, дископодібною та сферичною з періодом осциляцій, які сильно залежать від молекулярної архітектури. Спостерігалися ефекти, як сповільнення, так і прискорення цих осциляцій. Результати досліджень, виконаних нами, можуть бути використані для опису утворення агрегатів, заповнених нерозчинними у воді агентами. Такі агрегати можуть використовуватися для цільової доставки ліків у живих організмах.

Ключові слова: універсальність, характеристики форми, полімерний ланцюг, полімерна зірка, агрегація, метод дисипативної динаміки, амфифільність, міцели, везикули, θ - розчин.

ABSTRACT

Kalyuzhnyi O.Y. Universal shape properties of a mesoscopic polymer chain, polymer star and their aggregates. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Sciences in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.24 “physics of colloid systems” (104 — Physics and Astronomy). — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2021.

In this work shape characteristics for the polymer macromolecules of different architecture (chain, star-like polymers and their aggregates) are investigated via dissipative particle dynamic.

As a first step in our study we consider shape characteristics of the mesoscopic continuous (off-lattice) model of a linear polymer chain in a good solvent. In order to test the universality properties of the model, which are not directly related to the scaling laws, we have analysed shape characteristics, which are the analogues of the universal amplitude coefficients in critical phenomena. We have shown that effective average size and shape characteristics of the mesoscopic polymer chain in a good solvent shows universal and scaling type of behavior for the chain length $N \geq 10$. Besides that the analysis of the probability distributions for the end-to-end distance and for the radius of gyration was carried out. In the former case known des Cloiseaux-de Gennes analytical asymptotics have been reproduced and in the latter case an analytical expressions, based on the application of the well known Lhuillier form and generalized version of the Gaussian form for symmetric distribution, have been proposed. Comparison of our results with corresponding available theoretical and Monte Carlo results for the scaling properties of the end-to-end distance, radius of gyration, average values of the shape properties and their distributions have been carried out. In all cases good agreement was observed, which suggests that mesoscopic modeling of the properties of self-avoiding walk polymers with soft repulsion in the framework of the dissipative particle dynamics is correct

and effective.

Further, the methods developed and tested above have been used to study the shape properties of the polymers of more complicated topology: star-like polymers of different functionality. In particular the effects of the solvent quality on the polymer shape were studied. Star polymers represent the simplest case of branched polymers, consisting of f linear chains connected to the central core. Five different versions of the star polymer models have been studied: one model homogeneous polymer star and four versions of heterogeneous models. All five versions of the polymer have the same molecular weight. We have analysed the effects of the solvent quality on the shape characteristics of the coarse-grained versions of the models of homogeneous and heterogeneous star polymers using dissipative particle dynamics. The heterogeneous star is characterized by different solvophobicity of its individual branches. The solvent quality was tuned by varying the parameter a_{CS} for the repulsive conservative force of the branches with variable solvophobicity. For homogeneous and four types of heterogeneous star polymers, the gyration radius decreases with the increase of the repulsion parameter a_{CS} indicating a collapsed state for the part or all their branches. The packing fraction ϕ at $a_{CS} = 30$ is close to the packing fraction of the hexagonally packed hard spheres. We found an interesting effect that, upon the change of solvent properties, the asphericity of a homogeneous star reaches its maximum value when the solvent is near θ -point. The effect is explained by the interplay between the enthalpic and entropic contributions to the free energy. In particular, at the θ -point condition, the enthalpic contribution vanishes and the branch conformation are driven exclusively by the entropy. This provides means for the wider spectra of possible conformations from collapsed to the coiled ones. We check this explanation by the analyses of the asphericity of the individual branches. Their distribution near θ -condition has two maxima, which is well fitted by double Gaussian distribution. This confirms the coexistence of two types of conformation, namely, more coiled and more collapsed ones. We analyzed the set of properties, which allow to characterize the impact of local crowdedness caused by structure of f -branched star polymer on the peculiarities of spatial extension of single arm. To

this end, we consider the characteristics, specific to an individual arm within the star, such as the average center-end distance $\langle r_{e,f}^2 \rangle$, the average squared gyration radius $\langle r_{g,f}^2 \rangle$ and the asphericity of an individual arm within a star $\langle a_f \rangle$. The corresponding universal ratios $p_e(f)$, $p_g(f)$ and $p_a(f)$, are introduced, to compare these values directly with that of a freely suspended linear chain of the same molecular weight. Note that these values are independent of any details of chemical structure of molecules and are governed only by global parameters, such as dimension of space d or functionality f . Our results, obtained using dissipative particle dynamics, are in a good agreement with results, generated using Monte Carlo and molecular dynamic simulations. Note that increase of all shape characteristics is due to excluded volume effect and crowding of star arms. Results obtained show that dissipative particle dynamics describes adequately the excluded volume effect in the case of dense star with a relatively large number of arms. Finally, we have studied the effect of the molecular architecture of amphiphilic star polymers on the shape of aggregates they form in water. Both solute and solvent are considered at a coarse-grained level by means of dissipative particle dynamics simulations. Four molecular architectures have been examined: (a) four disjoint linear diblocks, (b) asymmetric miktoarm polymer, (c) diblock star 1 (hydrophilic parts pointing outwards) and (d) diblock star 2 (hydrophilic parts next to a central bead), all of the same composition and molecular weight. Aggregation is started from a closely packed bunch of N_a molecules immersed into water. In the equilibrium state a single aggregate is formed and its shape characteristics are studied at different values of N_a . For all cases, the same general sequence of shapes is found with an increase of the aggregation number, namely: spherical micelle, aspherical micelle and a spherical vesicle. The “phase boundaries” between these are found to depend on the details of the molecular architecture. For the case (a)–(c), the transformation between a spherical and aspherical micelle occurs gradually, whereas the transition from an aspherical micelle into a spherical vesicle is in a form of a sharp transition. In the case (b), aspherical micelle is less stable and transition to a vesicle occurs at a lower aggregation number. The case (d) is characterised by gradual transitions between all

the shapes. Histograms for the probability distributions of the shape descriptor are relatively narrow for both spherical micelle and spherical vesicle regimes, but become wider next to the micelle-vesicle transition, indicating that a broad range of shapes are possible. The shape of the aggregate is found to oscillate between the rod-, disc-like and spherical with the period of oscillations strongly dependent on the molecular architecture. Both effects of slowing down and acceleration of these oscillations are found. These findings are relevant for the case of aggregates filled with water-insoluble drug agent. Such aggregates have a prospect of the application in the targeted drug delivery systems in living organisms.

Keywords: universality, shape characteristics, polymer chain, star-like polymer, aggregation, dissipative particle dynamic method, amphiphilicity, micells, vesicles, θ - solvent,

Список публікацій здобувача

1. Калюжний О., Ільницький Я., Головач Ю. Універсальні характеристики форми мезоскопічного полімерного ланцюга // Журн. Фіз. Досл. — 2014. — Т. 18. — Р. 4602-1–4602-8177.
2. Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C. Universal shape characteristics for the mesoscopic polymer chain via dissipative particle dynamics // J. Phys.: Condens. Matter. — 2016. — Vol. 28. — P. 505101.
3. Kalyuzhnyi O. Y., Ilnytskyi J. M., von Ferber C. Shape characteristics of the aggregates formed by amphiphilic stars in water: dissipative particle dynamics study // Condens. Matter Phys.. — 2017. — Vol. 20, no. 1. — P. 13802.
4. Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C. Universal shape characteristics for the mesoscopic star-shaped polymer via dissipative particle dynamics simulation // J. Phys.: Condens. Matter. — 2018. — Vol. 30. — P. 215101.
5. Kalyuzhnyi O., Haidukivska K., Blavatska V., Ilnytskyi J. M. Universal size and shape ratios for arms in star-branched polymers: theory and mesoscopic simulation // Macromol. Theory Simul. — 2019. — P. 1900012.
6. Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C. Universal shape characteristics for the mesoscopic star-shaped polymer via dissipative particle dynamics simulation // — The 41st conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, Vienna, Austria, February 14–17, 2016, Book of Abstract. — Vienna: 2016. — p. 67.
7. Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C. Universal shape characteristics for the mesoscopic star-shaped polymer via dissipative particle dynamics simulation // Workshop on Current Problems in Physics. — Lviv: Ukraine, 2016. — P. 9.
8. Калюжний О., Ільницький Я., Головач Ю., фон Фербер К. Агрегація амфіфільних зіркових полімерів у воді. // Різдвяні дискусії. — 2017, Львів,

- Україна, 11-12 січня, 2017, Програми і тези доповідей. – Львів:2017 – с. 8.
9. Калюжний О., Ільницький Я., фон Фербер К. Агрегація амфіфільних зіркових полімерів у воді: методом дисипативної динаміки. // XVII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, Україна, 8-9 червня, 2017, Збірка тез. – Львів:2017 – с. 24.
 10. Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C. Universal shape properties of mesoscopic polymer chains, polymer stars and their aggregates // 10th Liquid Matter Conference, Ljubljana, Slovenia, July 17-21, 2017, Book of Abstract. – Ljubljana: 2017. – p. 4.048.
 11. Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C. Universal shape properties of mesoscopic polymer chains, polymer stars and their aggregates // Ulam Computer Simulations Workshop, Lviv, Ukraine, June 21-24, 2017. Book of Abstract.– Lviv: 2017. – p. 61 .
 12. Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C. Universal shape properties of mesoscopic polymer chains, polymer stars and their aggregates // 5-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Application, Lviv, Ukraine, July 3-6, 2019. Book of Abstract.– Lviv: 2019. – p. 31.

ЗМІСТ

ВСТУП	13
1 Основи моделювання властивостей форми полімерів	23
1 Огляд попередніх робіт	23
2 Властивості форми полімерів	28
2.1 Лінійні полімери	28
2.2 Зіркові полімери	30
2.3 Агрегати	33
3 Методи моделювання	33
4 Дисипативна динаміка	35
2 Особливості лінійних полімерів та їх моделювання	39
1 Модель і деталі комп'ютерного моделювання	39
2 Характеристики форми: скейлінг і середні значення	41
3 Розподіл властивостей форми	47
4 Висновки	57
3 Характеристики форми зіркових полімерів	60
1 Характеристики форми зіркових полімерів в залежності від типу розчинника	61
1.1 Модель і деталі комп'ютерного моделювання	61
1.2 Радіус гірації та асферичність	63
2 Характеристики форми зіркових полімерів в залежності від їх функціональності	72

2.1	Модель та деталі комп'ютерного моделювання	74
2.2	Властивості форми зіркових полімерів в термінах характеристик його гілок. Порівняння з результатами Монте Карло та молекулярної динаміки	75
3	Висновки	83
4	Характеристики форми агрегатів утворених з гетерогених зірок	85
1	Моделі гетерозірокових полімерів і деталі комп'ютерного моделювання	85
2	Форми агрегатів та їх інтерпретація	91
3	Фазові перетворення між різними типами агрегатів	94
4	Висновки	97
	Висновки	100
	Список використаних джерел	102
	А Список публікацій здобувача	117
	Б Апробація результатів дисертації	119

ВСТУП

Актуальність теми.

Полімери – макромолекули, що містять велику кількість повторювальних фрагментів. В оточуючому нас світі їх широке розмаїття, починаючи з природних: целюлоза, ДНК та протеїни (які становлять фундамент біологічних структур) і закінчуючи синтетичними. Полімери становлять значний теоретичний та експериментальний інтерес через їх широке промислове та медико-біологічне застосування. У більшості таких застосувань суттєву роль відіграють форма та розмір полімерних молекул та їх агрегатів. Так, форма протеїнів впливає на динаміку їх згортання та рух у клітині і є важливою для розуміння складних процесів, напр. каталітичної активності у клітинному середовищі. Гідродинаміка полімерних плинів також суттєвим чином визначається розміром та формою індивідуальних макромолекул; форма полімера відіграє важливу роль у визначенні його молекулярної ваги у гелевій фільтраційній хроматографії [1]. Реологічні властивості полімерних систем суттєвим чином залежать від конформаційних властивостей полімерних макромолекул, їх молекулярної архітектури та форми. До прикладу, зіркові полімери мають високу стабільність по відношенню до деформації зсуву і тому широко застосовуються як модифікатори коефіцієнту в'язкості у моторних мастилах [2]. У медицині полімерніміцели використовуються для адресної доставки ліків. При цьому форма та розмір є визначальними для ефективної доставки препарату, оскільки відомо, що менші міцели (~ 25 нм) легше долають лімфатичні вузли, аніж більші (~ 100 нм) [3, 4]. Крім того, стержнеподібні міцели виявляють менший фагоцитоз і довше циркулюють у крові у порівнянні із сферичними міцелами. Загалом, впродовж довшого часу властивості полімерів інтенсивно досліджувалися як теоретично, так і на основі методів комп'ютерного

моделювання (методами Монте Карло, молекулярної та дисипативної динаміки). При цьому використовувалися різні рівні деталізації опису, починаючи від атомарного рівня (так званий all-atom description), до рівня опису на основі ґраткових моделей. Дослідження масштабних властивостей полімерних молекул та властивостей їх форми може виконуватись тими ж методами, що були розвинуті для вивчення рівноважних властивостей низькомолекулярних плинів. Типовим тут є ужиток методу Монте Карло із використанням ґраткової моделі блукань із самоуниканням (self-avoiding walks). Цей підхід дозволяє ефективно покриття фазового простору конформацій за використання помірних комп'ютерних ресурсів. Проте, ґраткові моделі не в змозі природнім чином врахувати ефекти жорсткості полімерних ланцюгів, їх хімічної особливості, роль розчинника, тощо. Ці ефекти можуть бути враховані в рамках атомістичних підходів (напр. моделей типу «силових полів»), але це вимагає суттєвих затрат комп'ютерних потужностей. Добрим балансом між детальністю опису і затратами комп'ютерного часу, як і придатністю для опису властивостей розміру і форми полімерів, характеризується мезоскопічний метод дисипативної динаміки. Таким чином, важливість вивчення характеристик форми полімерів різної архітектури з точки зору широкого спектру практичних застосувань з одного боку, та використання з цією метою мезоскопічних методів комп'ютерного моделювання визначає актуальність цієї роботи та її місце серед подібних досліджень інших авторів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.

Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України згідно з планами робіт в рамках держбюджетних тем “Вплив молекулярної структури і процесів локального впорядкування на фізичні властивості багаточастинкових систем” (№ Держреєстрації 0114U001048, 2014-2018), “Процеси впорядкування і властивості багаточастинкових статистичних систем: Теорія і комп'ютерне моделювання” (№ Держреєстрації 0119U100663, 2019-2023), “Багато масштабність і структурна складність конденсованої речовини: теорія і застосування” (№ Держреєстрації 0112U003119, 2012-2016), “Нові концепції статистичного опису і їх застосування у теорії багаточастинкових систем”

(№ Держреєстрації (0117U002093), 2017-2021).), та проектів співпраці FP7 EU IRSES 269139 “Dynamics and Cooperative Phenomena in Complex Physical and Biological Media”, 295302 “Statistical Physics in Diverse Realizations”, 612707 “Dynamics of and in Complex Systems”, 612669 “Structure and Evolution of Complex Systems with Applications in Physics and Life Sciences” та міжнародного коледжу докторантів “Статистична фізика складних систем.”

Мета і задачі дослідження. *Метою роботи* є дослідження методом дисипативної динаміки універсальних характеристик форми та розміру лінійних і зіркоподібних полімерних молекул та утворених на їх основі міцел. Для досягнення мети досліджень розв’язуються такі задачі:

- Розрахунок та аналіз універсальних характеристик форми та розподілів їх значень для лінійного ланцюга в доброму розчиннику, перевірка універсальної поведінки властивостей моделі, не пов’язаних безпосередньо із законами скейлінгу.
- Дослідження характеристик форми та розміру гомогенних та гетерогенних зірок за їх різної функціональності та за різної якості розчинника.
- Аналіз ефекту локального скупчення гілок зіркового полімеру на його характеристики розміру і форми та на конформації його індивідуальних гілок.
- Дослідження впливу варіації молекулярної архітектури зіркових амфіфільних полімерів на форму та розмір утворених із них міцел.
- Верифікація методу дисипативної динаміки шляхом співставлення отриманих властивостей розміру і форми лінійних і розгалужених полімерів із наявними теоретичними та комп’ютерно-моделювальними дослідженнями іншими підходами.

Об’єктом досліджень є лінійні та зіркові полімери, а також міцели які формуються в розчині за рахунок амфіфільності кополімерів.

Предметом дослідження є універсальні характеристики форми та розміру полімерних молекул різної архітектури.

Для розв’язання поставлених задач використовуються мезоскопічний *метод* дисипативної динаміки.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Роботу викладено на 101 сторінці (разом з літературою та додатками 119 сторінок). Список використаних джерел містить 149 найменувань. результати роботи проілюстровано на 31 рисунку і 2 таблицях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ є оглядом літератури, де висвітлено попередні роботи по темі: характеристики форми полімерних макромолекул. **В другій частині першого розділу** представлено та означено характеристики форми: асферичність, видовженість, дискриптор форми, та характеристики розміру: радіус гірації, гідродинамічний радіус, відстань початок кінець для лінійних та зіркових полімерів, які обчислюються в дисертації. Також представлено різні співвідношення характеристик форми. **В третій частині першого розділу** коротко обговорюється методи комп'ютерного моделювання, їх переваги та недоліки для обчислення форми та розміру молекул. **В четвертій частині першого розділу** описується метод дисипативної динаміки, який використовується для даного дослідження.

Другий розділ присвячений дослідженню форми, якої набуває лінійний гнучкий полімерний ланцюжок, довжиною $N = 5 - 40$ в розчиннику. Тут і надалі використовується вимірність простору $d = 3$. Розчинник враховується в явному вигляді, тобто є парна взаємодія між частинами розчинника, полімеру і розчинника та полімеру. В цьому дослідженні розглядається випадок атермального розчинника, взаємодії між усіма частинками в системі є однакові. Зокрема, досліджуються універсальні характеристики форми, які не залежать від хімічного складу полімеру. З попередніх робіт відомо [5], що радіус гірації R_g та відстань початок кінець R_e масштабуються як:

$$R_e^2 \sim R_g^2 \sim N^{2\nu} \quad (1)$$

Асферичність та видовженість полімерного ланцюга обчислюються через комбінацію власних значень λ_i тензора гірації $\mathbf{Q}$, тому скейлінгові властивості власних значень також є цікавими для дослідження. Вперше таке дослідження було

зроблене для випадку блукання з самоперетином за допомогою ґраткової моделі Монте Карло [6]. Нами було показано, що власні значення λ_i слідує тим же законам скейлінгу, що R_e та R_g

$$\langle \lambda_i \rangle \sim N^{2\nu}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2)$$

В моделюванні дисипативною динамікою ми виявили, що закони скейлінгу радіусу ґірації та власних значень тензора ґірації працюють для $N \geq 10$. Отримали значення показника Флорі ν для кожної з цих властивостей незалежно, в межах точності наших симуляцій показник Флорі є близький до теоретичної оцінки $\nu = 0.588$. Визначено, що середні значення асферичності та видовженості, добре співпадають з результатами, отриманими методами Монте Карло [7].

Проаналізовано розподіл ймовірності для асферичності $p(A)$ його форма - асиметрична і розтягнута. Вперше розглянуто розподіл для масштабованих власних значень тензора ґірації $p(\lambda_i)$. Це вказує на те, що розподіли є універсальними і не залежать від природи полімеру. Це дослідження є черговим підтвердженням доцільності використання огрубленої моделі для опису полімерного ланцюга з самоуниканням.

Результати цього розділу опубліковано у працях [8, 9]

В третьому розділі розглянуто характеристики форми та розміру зіркових полімерів. **В першій частині третього розділу** проаналізовано характеристики форми та розміру при різній якості розчинника. Розглянуто п'ять моделей зіркових полімерів: гомогенна та чотири типи гетерогенних зірок, з однаковою молекулярною масою. Гетерогенні зірки характеризуються різною сольвофобністю гілок. Якість розчинника регулювалась за допомогою зміни параметру a в консервативній силі, яка відповідає, в методі дисипативної динаміки, за силу відштовхування між i -ю та j -ю частинками

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a(1 - x_{ij}) \frac{\mathbf{x}_{ij}}{x_{ij}}, & x_{ij} < 1, \\ 0, & x_{ij} \geq 1, \end{cases} \quad (3)$$

Для всіх п'ятих моделей зірок спостерігається зменшення радіусу ґірації зі збільшенням параметру a , що в свою чергу відображає стан колапсу полімеру. Також

було досліджено щільність упакування ϕ системи. Було виявлено, що при значенні параметру $a = 30$ щільність пакування є близькою до гексагонально упакованих твердих сфер, що вказує на стан щільного колапсу зірки.

Проведений аналіз асферичності гомогеної зірки показав, що асферисність досягає свого максимального значення в околі θ -точки, яка характеризується компенсацією відштовхувальної та притягальної взаємодії в результаті полімер поводить себе як ідеальний ланцюжок. Для такої самої моделі спостерігається подібний максимум в роботі Ціферера [10]. Запропоновано детальне пояснення механізмів цього ефекту, який виникає за рахунок конкуренції між ентальпійним та ентропійним внесками у вільну енергію системи $F = U - TS$. У випадку коли полімер знаходиться в доброму (розчинник в якому молекула полімеру оточена сольватаційною оболонкою) та поганому розчиннику, внесок у вільну енергію F з боку ентальпії U є відміним від нуля. Проміжний випадок, коли полімер перебуває у θ -розчині, характеризується нульовим внеском від ентальпії і поведінка вільної енергії в цьому випадку визначається лише ентропією. Як наслідок, всі гілки стають ідеальними ланцюгами з нескорельованими конформаціями аналогічними до випадкових блукань і, отже, існує ненульова імовірність для різних гілок перебувати у суттєво відмінних конформаціях. Це пояснення перевірено аналізом розподілу асферичності індивідуальних гілок. Розподіл асферичності гомогенної зірки в околі θ точки має максимуми, які можуть бути добре відтворенні розподілом Гауса. Це підтверджує одночасне співіснування двох типів конформації, а саме: ближчої до конформації клубка та ближчої до конформації колапсованого стану.

В другій частині третього розділу проведено аналіз впливу функціональності полімерної зірки на її характеристики форми та розміру, отримані результати порівнюються з результатами відомих анзаців та різноманітних симуляційних методів.

Спочатку ми обговорювали результати для фактора форми $g(f)$. Ці результати порівнюються з результатами, отриманими методом ґраткового Монте Карло та аналітичними результатами, отриманими для моделі Гауса та в рамках анзацу

Дауда-Котона. При цьому ми припускаємо степеневу залежність $g(f) \approx Cf^\alpha$, для всіх даних при $f \gg 1$. Також ми виконали розрахунки для фактора асферичності $p_A(f)$. З поведінки цього фактору можна бачити, що він має лінійну поведінку при зростанні f , що дозволяє припустити її наступну залежність при великих f

$$p_A(f) \approx Df^\delta, \quad f \gg 1, \quad N = \text{const} \quad (4)$$

Також розглянуто характеристики індивідуальних гілок зірки, такі, як середня віддаль центр-кінець $\langle r_{e,f}^2 \rangle$, середній радіус гірації $\langle r_{g,f}^2 \rangle$ та асферичність її окремої гілки $\langle a_f \rangle$. Введені відповідні універсальні параметри $p_e(f)$, $p_g(f)$ і $p_a(f)$, які використані для порівняння з відповідними величинами для лінійного ланцюга з такою ж молекулярною масою. Наші результати, отримані методом дисипативної динаміки, добре узгоджуються з методами Монте Карло та молекулярною динамікою.

Результати цього розділу опубліковано у працях [11, 12]

У четвертому розділі вивчається вплив молекулярної архітектури гетерогенних зірок на форму агрегатів, які вони формують в розчині. Розглянуто чотири молекулярні архітектури: не з'єднані у зіркову архітектуру чотири ланцюги-гілки, міктозірка та два типи диблок-зірок, усі з однаковою композицією сольвофобних та сольвофільних фрагментів та з ідентичною молекулярною масою. Початкова конфігурація розглядається у вигляді густого клубка із N молекул розчинника. У рівноважному стані формується агрегат, характеристики якого досліджуються при різних значеннях N . Утворені агрегати характеризуються наступними законами скейлінгу:

$$p_A(f) \approx Df^\delta, \quad f \gg 1, \quad N = \text{const} \quad (5)$$

де n_h число гідрофобних мономерів у кожній зірці, (рис. 8). Знайдені чотири типи агрегатів, що класифікуються за їх формою: сферична, стержнеподібна та дископодібна міцела та сферична везікула (рис. 7, права панель). Оцінені фазові границі між цими формами залежно від молекулярної архітектури. У більшості випадків знайдено різкий перехід між асферичною міцеллою та везіку-

лою (рис. 8). Було відмічено, що форма агрегатів осцилює між стержнеподібною, дископодібною та сферичною з періодом осциляцій, які сильно залежать від молекулярної архітектури. Спостерігалися ефекти, як сповільнення, так і прискорення цих осциляцій. Результати досліджень, виконаних нами, можуть бути використані для опису утворення агрегатів, заповнених не розчинними у воді агентами. Такі агрегати можуть використовуватися для цільової доставки ліків у живих організмах.

Результати цього розділу опубліковано у праці [13].

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше застосовано метод дисипативної динаміки для дослідження ряду універсальних характеристик форми та розміру лінійних та зіркових кополімерів, а також агрегатів, що утворюються з них.

2. Показано, що в моделі дисипативної динаміки власні значення тензора гірації для лінійного ланцюга проявляють властивості універсальності і скейлінгу за числа мономерів $N \geq 10$.

3. Виявлено, що поблизу θ -точки розчинника гілки в гомогенній полімерній зірці співіснують у двох станах: стані клубка та в стані колапсу.

4. Показано, що м'який відштовхувальний потенціал, який застосовується в методі дисипативної динаміки, коректно відтворює ефекти виключеного об'єму при описі локального скупчення гілок зіркового полімеру

5. Встановлено вплив агрегаційного числа N_a та молекулярної архітектури амфіфільних зіркових полімерів на форму та розмір їх агрегатів. Знайдено чотири можливі форми останніх: сферична міцела, стержнеподібна та дископодібна міцела та сферична везікула. Виконано оцінку фазових границь між цими формами агрегатів залежно від молекулярної архітектури амфіфільних зірок.

Практичне застосування отриманих результатів.

Форма та розмір полімерних молекул важливі з точки зору реологічних властивостей полімерних систем. Зокрема, міцели, що утворюються в результаті агрегації амфіфільних полімерних молекул, в подальшому можуть бути використані для адресної доставки ліків в організмі чи як модифікатори в'язкості моторних

мастил. Отримані результати для радіусу гірації, асферичності та гідродинамічного радіусу можуть бути використані для аналізу та інтерпретації відповідних експериментальних даних.

Особистий внесок здобувача.

Постановку завдань дослідження виконував науковий керівник роботи. Всі результати представлені в дисертації, отримані автором самостійно. Зокрема, у роботах [9, 11–13] здобувач здійснював написання програмного коду для формування початкового стану системи та для аналізу даних у рівноважному стані. У роботах [8, 9, 11–13] здобувач провів комп'ютерне моделювання, здійснив аналіз та візуалізацію отриманих результатів, підготував науковий текст. У роботах [9, 11, 13] здобувач виконував візуалізацію та чисельне моделювання розподілів значень властивостей розміру і форми молекул аналітичними виразами. Все програмне забезпечення, що було використане для проведених автором розрахунків, розроблено як самостійно так і спільно з науковим керівником роботи. Написання наукових публікацій обговорення результатів та формування висновків проведені спільно з співавторами відповідних публікацій.

Апробація результатів дисертації.

Основні наукові результати та положення дисертації представлені та обговорені на наукових семінарах відділу комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем, лабораторії статистичної фізики складних систем та семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України, а також були представлені на міжнародних наукових конференціях, зокрема: 41st conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, Wien (Austria) 2016; Workshop on Current Problems in Physics, Lviv (Ukraine) 2016; 17 Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених, Львів (Україна) 2017; 10th Liquid Matter Conference, Lublana (Slovenia) 2017; Ulam Computer Simulations Workshop, Lviv (Ukraine) 2017; 19 Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених, Львів (Україна) 2019; 5-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv (Ukraine) 2019..

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 5 статтях у

фахових реферованих журналах [8, 9, 11–13] та 7 матеріалах конференцій [6-12].

Подяки

Насамперед щира подяка науковому керівнику доктору фіз.-мат. наук Ярославу Ільницькому за мудрі поради, підтримку та цінні настанови. Важливими для мене були плідні обговорення та цінні настанови члена-кореспондента НАН України Юрія Головача. З приємністю висловлюю подяку доктору Крістіану фон Ферберу, члену-кореспонденту НАН України Мирославу Головку та професору Александру Блюмену. Подяка також належить моїм батькам Юрію та Дарі, а також моєму братові Тарасу. Всім велике дякую.

РОЗДІЛ 1

ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОРМИ ПОЛІМЕРІВ

1. Огляд попередніх робіт

Полімери – це макромолекули, які складаються з великої кількості повторюваних однакових та/або кількох різних атомарних фрагментів (мономерів). Фрагменти, з яких складаються полімерні макромолекули, як правило, пов’язані між собою ковалентними хімічними зв’язками. Лінійні розміри таких макромолекул (у найпростішому випадку лінійних полімерів) є значно більшими, ніж розміри мономерів, з яких вони складаються. Характерною особливістю полімерних макромолекул є їх гнучкість, яка зумовлена наявністю в них значної кількості внутрімолекулярних ступенів вільності та великою довжиною. Параметром, який характеризує гнучкість (чи жорсткість) молекул є, так звана “persistence length” і, в залежності від хімічного складу полімеру її величина може бути досить великою. Проте виявляється, що з ростом довжини полімеру ряд його властивостей перестають залежати від конкретного хімічного складу макромолекули і наближаються до властивостей гнучких полімерів, тобто стають універсальними.

Поняття універсальності, що виникло при теоретичному описі критичної поведінки моделей статистичної фізики [14, 15] поступово стає одним із підставових понять фізики багаточастинкових систем. Універсальність критичних явищ полягає в тому, що термодинамічні та структурні властивості системи в околі критичної точки залежать від деякої невеликої кількості так званих глобальних змінних і є спільними для широкого класу різних систем. Класичним проявом універсальності у фізиці м’якої речовини є поведінка довгих гнучких полімерних ланцюгів

у добромu розчиннику. На сьогодні добре встановленим вважається факт, що різні за своєю хімічною будовою полімери підлягають однаковим законам скейлінгу [16, 17]. Так, середній характерний розмір r полімерного клубка пов'язаний із його молекулярною масою (чи кількістю мономерів N) степеневим законом:

$$R_N \sim N^\nu \quad (1.1)$$

для великих N . Показник ν є універсальним - однаковим для довгих гнучких полімерів різного хімічного складу й залежить лише від вимірності простору, а універсальні характеристики поведінки полімерного ланцюга з високою точністю описуються гратковою моделлю блукань із самоуниканням. Зокрема, $\nu = 3/4$ і $\nu \simeq 0.588$ для вимірності простору $d = 2$ і $d = 3$, відповідно [17]. Те, що маса полімера залежить від його характерного розміру степеневу з нецілим показником, разом із самоподібністю ланцюга на різних масштабах, дає змогу розглядати полімери як найбільш характерний приклад фракталів у фізиці м'якої речовини [18, 19]. Степеневим законам з універсальними показниками - законами скейлінгу - підлягає й ряд інших властивостей довгого гнучкого полімерного ланцюга (таких, як загальна кількість конфігурацій, тощо). Тому часом універсальність і скейлінг уживаються як тотожні поняття. Однак це не зовсім так: зокрема, у фізиці полімерів є характеристики, які не описуються законами скейлінгу, але є, проте, універсальними. Саме про такі характеристики - характеристики форми полімерів і йдеться у цій роботі. Структурні властивості макромолекул, зокрема форма та розмір типової конфігурації полімерної молекули, є цікавим з різних причин. Форма протеїнів впливає на динаміку їх згортання та рух у клітині і є важливою для розуміння складних процесів у клітині, таких, як каталітична активність. Гідродинаміка полімерних плинів також суттєво залежить від розміру та форми індивідуальних макромолекул; форма полімера відіграє важливу роль у визначенні його молекулярної ваги в гелевій фільтраційній хроматографії [1].

Те, що форма, якої набуває полімерний клубок у добромu розчиннику, не сферичний, відомо ще з класичних робіт В.Куна [20]. Проте розуміння того факту,

що певні характеристики форми полімерних ланцюгів є універсальними - спільними для широкого класу полімерів - і залежать, подібно до показників скейлінгу, лише від вимірності простору, прийшло завдяки застосуванню методу ренормалізаційної групи [21, 22]. Відповідно, універсальні характеристики форми полімерних ланцюгів були обчислені з використання методу прямого перенормування й підтверджено чисельним моделюванням для моделі випадкових блукань із самоуниканням [1, 23–28]. У межах такої моделі полімерний ланцюг розглядається як випадкове блукання на ґратці з накладеною умовою про заборону перетину траєкторії блукання. Наскільки нам відомо, існує лише одна робота [10], у якій універсальні характеристики форми полімерного ланцюга вивчено на основі моделі полімера, положення мономерів якого описується в неперервному просторі. Саме такому дослідженню присвяченна ця робота.

Розгалужені полімери широко застосовуються в індустрії, біології та медицині [2]. Зіркові полімери представляють собою найпростіший випадок розгалужених полімерів, які складаються з f лінійних ланцюжків з'єднаних з центральним ядром. Центральне ядро може бути атомом, молекулою або макромолекулою. Вперше зіркові полімери були синтезовані Шаєфґеном та Флорі [29] у 1948 році. Більш ніж десять років по тому Мортон [30] синтезував 3- і 4- гілкову полістиренову зірку. З того часу методи синтезу значно покращились. Значна зацікавленість в теоретичних та експериментальних дослідженнях зіркових полімерів спричинена їх важливістю в практичних застосуваннях. Властивості зіркових полімерів відрізняються від властивостей лінійних полімерів. Вони мають більш компактний розмір, а отже, більшу густину сегменту в порівнянні з їх лінійними аналогами. Зіркові полімери можуть агрегувати в більшу кількість мікроструктур, які можуть бути спричинені наявністю функціональних груп у гілках зіркових полімерів, або використовуючи селективний розчинник, що призводить до утворення міцелярних структур [31].

З точки зору молекулярної топології, зіркові полімери становлять проміжну систему між лінійними полімерами та колоїдними частинками, такими як полістерен. Ця особливість була розглянута в багатьох роботах, у яких було ви-

вчено структуру [32–35] і динаміку [36–44] зіркових полімерів. Властивості зіркових полімерів з малою кількістю гілок схожі до властивостей лінійних полімерів. Зокрема, їх середня конфігурація характеризується великою асферичністю [45, 46]. Зіркові полімери з великою кількістю гілок мають значно меншу асферичність і в межі великих f вони мають розглядатися як жорсткі сферичні частки [47]. Зіркові полімери мають значно більшу стійкість до деформації зсуву [48] і вони використовуються як модифікатор індексу в'язкості в моторних маслах [49, 50]. Зіркові полімери також використовуються для виготовлення термопластичних еластомерів, які при кімнатній температурі мають властивості подібні до властивостей зшитих еластомерів (таких як вулканізований каучук). Однак при збільшенні температури вони стають рідкими, що є дуже корисною властивістю для їх обробки [51]. Крім того, термопластичні еластомери, на відміну від гуми, можуть використовуватись повторно. Для виготовлення термопластичних еластомерів використовують суміш лінійних та зіркових полімерів. [51]. Зіркові полімери використовуються як покривельний матеріал для катриджів до принтерів [33], а також в фармацевтичній і медичній галузях [33, 34]. Детальний огляд синтезу, властивостей та застосування зіркових полімерів представлений у роботі [2].

Через значні переваги в синтезі та велику кількість застосувань, зіркові полімери привернули увагу великої кількості досліджень, як теоретичних, так і експериментальних [2, 31, 33, 52, 53]. Теоретичні дослідження зіркових полімерів були виконані методами ренормалізаційної групи [54–65] (також див. [66] та поклики, що там), на основі теоретико-польового підходу [51, 67, 68], екстраполяції результатів точного перерахунку [69–72], методами мінімізації вільної енергії [73–75], середнього поля [76–78] та теорії скейлінгу [60, 79–83], а також з використанням підходу функціоналу густини. [84]. Зокрема, в рамках ренормгрупового підходу досліджувалися конформаційні властивості зіркових полімерів, використовуючи теоретико-польовий підхід низку властивостей точок галуження полімерів були розглянуті та досліджено їх вплив на радіус гірації зіркових полімерів. Крім того теоретико-польовий підхід був використаний для аналізу статичних

(розмірних) властивостей зіркових полімерів, представлених поліетиленовими та поліізопреновими зірками у розчині та для аналізу поведінки зіркових полімерів, закріплених (grafted) на поверхні. Методом мінімізації вільної енергії були досліджені конформаційні властивості зіркових полімерів в умовах θ стану. Теорію скейлінгу використовували для розрахунку точних поверхневих та трикритичних експонент, конформаційних властивостей системи дохмірних галужених зіркоподібних полімерів. Структурні властивості рідинної та твердої фази моделі розчину зіркових полімерів та відповідні фазові переходи флюїд-тверде тіло та тверде тіло-тверде тіло були розраховані в рамках методу функціоналу густини з використанням теорії фундаментальної міри (fundamental measure theory). Останнім часом спостерігається великий інтерес до амфіфільних та поліфільних полімерних зірок. Є два основних типи таких зірок, а саме: міктозірки та діблок-зірки. В міктозірці всі гілки є гомогенного типу, але гілки можуть відрізнятися одна від одної своїми хімічними властивостями. У діблок зірці кожна гілка це лінійний діблок кополімер. Такі два випадки є цікавими з точки зору методики синтезу та агрегації таких молекул в розчині [31, 85, 86]. Зокрема, залежно від деталей молекулярної архітектури, спостерігається такий набір морфологій: Архімедові паракети та циліндричні мікродомени для міктозірок, так само, як асиметрична ламелярний мікродомен для діблок зірок (більш детально див.[86]). Полімерні макромолекули, за рахунок амфіфільності в розчині, можуть утворювати агрегати, які використовуються в медицині для адресної доставки ліків [87]. Тому форма та розмір таких агрегатів дуже важлива для безпечного транспортування ліків в організмі. В роботі [3, 4] було показано, що менші наночастинки (~ 25 нм) подорожують краще через лімфатичні вузли аніж більші наночастинки (~ 100 нм). Форма також впливає на біологічні застосування: стержнеподібні міцели виявляють менший фагоцитоз порівняно зі сферичними, стержнеподібні міцели довше циркулюють в крові порівняно зі сферичними(див. [87] та поклики, що там приведені).

2. Властивості форми полімерів

У цьому підрозділі ми введемо характеристики форми полімерів – асферичність, видовженість, співвідношення розмірів, відносну анізотропію та деякі інші, які ми будемо розраховувати за допомогою методу дисипативної динаміки.

2.1. Лінійні полімери

Для набору N частинок із координатами, що описуються радіус-векторами $R_1, R_2, \dots, R_N$, тензор гірації Q - це тензор, який описує другий момент у розміщенні частинок:

$$Q_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x_n^i - x_{CM}^i)(x_n^j - x_{CM}^j) \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (1.2)$$

де x_n^i - i -та компонента радіуса-вектора n -тої частинки: $\mathbf{R}_n = (x_n^1, x_n^2, x_n^3)$, а $x_{CM}^i = \sum_{n=1}^N x_n^i / N$, $i = 1, 2, 3$. - координати вектора центру мас $\mathbf{R}_{CM}$. Його власні вектори визначають осі локальної системи координат ланцюга і розподіл маси останнього вздовж кожної осі і задається певним власним значенням λ_i , $i = 1, 2, 3$. Шпур $\mathbf{Q}$ є інваріантним відносно обертання і є рівним квадрату радіусу гірації:

$$R_g^2 = \text{Tr } \mathbf{Q} = 3\bar{\lambda}, \quad (1.3)$$

де $\bar{\lambda}$ - середнє арифметичне власних значень тензора гірації. Гідродинамічний радіус R_h означається як:

$$R_h^{-1} = \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle. \quad (1.4)$$

У перших теоретичних дослідженнях характеристик форми полімера, що складається з N мономерів, були введені безрозмірні відношення довжин компонент радіус-векторів, проведених від початку полімерного ланцюга (мономера 1) до кінця ланцюга (мономера $N - r_1$), до його середини (мономера $N/2 - r_2$) та його четвертої частини (мономера $N/4 - r_3$) [20]. Зокрема, знайдено значення цих відношень для моделі випадкового блукання, коли нехтується взаємодією виключеного об'єму і полімерний ланцюг розглядається як блукання із самоперетинами.

У границі $N \rightarrow \infty$ ці відношення набувають значень:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{8}{\pi} \simeq 2.55, \quad \frac{r_1}{r_3} \simeq 5.66 \quad (1.5)$$

Така асимптотична оцінка, яку отримав Кун ще в 1934 р. [20], свідчить про те, що форма клубка, утвореного моделю випадкового блукання, не є сферично-симетричною. А отже, годі сподіватися, що клубок, утворений довгим гнучким полімерним ланцюгом (у якому наявні ще й відштовхувальні взаємодії), має сферичну симетрію. При проведенні сучасних експериментальних досліджень для визначення форми полімерного ланцюга прийнято вимірювати такі характеристики, як асферичність, видовженість та відношення розмірів. Їх обчисленню, зокрема, і присвячена ця робота. Ці величини означаються в термінах тензора гірації, як це буде показано нижче.

Форму розташування набору частинок (відповідно форму полімера, утвореного набором мономерів) можна характеризувати власними значеннями тензора гірації λ_i . Наприклад, якщо всі власні значення λ_i рівні між собою, то розташування системи частинок має сферичну симетрію. Асферичність A , дискриптор форми B та видовженість S характеризують форму полімера і означені наступним чином: [1, 23, 47, 88]

$$A = \frac{1}{6} \frac{\sum_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} \quad (1.6)$$

$$B = -\frac{\lambda_2 - \bar{\lambda}}{\bar{\lambda}}, \quad (1.7)$$

$$S = \frac{\prod_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3}. \quad (1.8)$$

Для сферичної форми ці характеристики матимуть значення $A = B = S = 0$, для не сферичної форми: $A = 1, B = 1, S = 2$ (максимально витягнута форма, як стержень) або $A = 1/4, B = -1, S = -1/4$ (максимально сплюснута форма, як диск). У реальних експериментах спостерігаються усередненні за часом характеристики форми полімера. Останні обчислюють як відповідні середні $\langle \dots \rangle$: за ансамблем конфігурацій полімера при аналітичних обчисленнях чи за часовою

траєкторією дисипативної динаміки при застосуванні методу, яким ми користатимемося в цій роботі. Звернімо увагу на те, що в означеннях величин A та S (1.6) входять відношення, а отже відповідні середні можна означити як середні від частки або як частку від середніх. Обидва способи використовують у літературі [1, 23, 24, 47, 88]

Частки від середніх позначають як:

$$\hat{A} = \frac{1}{6} \frac{\langle \sum_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})^2 \rangle}{\langle \bar{\lambda}^2 \rangle}, \quad (1.9)$$

$$\hat{S} = \frac{\langle \prod_{i=3}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda}) \rangle}{\langle \bar{\lambda}^3 \rangle}, \quad (1.10)$$

і, як це впливає із самого означення, вони відрізняються від відповідних середніх для асферичності та видовженості:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{6} \left\langle \frac{\sum_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} \right\rangle, \quad (1.11)$$

$$\langle S \rangle = \left\langle \frac{\prod_{i=3}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3} \right\rangle, \quad (1.12)$$

Така відмінність в означенні приводить до того, що при обчисленні $\hat{A}$, $\hat{S}$ недооцінюється внесок від компактних конфігурацій полімерної молекули, і, як результат, отримуються завищені значення характеристик форми [25].

2.2. Зіркові полімери

У випадку зіркових полімерів, окрім тих величин, які обговорювалися вище, розглядають характеристики форми, які є в певній мірі специфічними. В цій роботі обчислюється співвідношення характеристик форми. Одним з таких співвідношень є фактор форми

$$g(f) = \frac{\langle R_{g,f}^2 \rangle}{\langle R_{g,1}^2 \rangle}, \quad (1.13)$$

вперше запропонований Зімом та Штокмаєром в 1949 р. [89]. Це співвідношення характеризує рівень "компактності" зірки в порівнянні з лінійним ланцюгом з такою

ж самою молекулярною масою. Тут індекс f - це кількість гілок в зірці, а індекс 1 це лінійний ланцюг з такою ж самою кількістю мономерів, як у зірці. Очікується, що зірковий полімер із збільшенням функціональності f буде більш сферичним у порівнянні з лінійним полімером. Ще одне співвідношення форми характеризує рівень "сферичності" і означається як [90]:

$$p_A(f) = \frac{\langle A_f \rangle}{\langle A_1 \rangle}, \quad (1.14)$$

де A_1 - асферичність зірки з функціональністю f і A_1 - асферичність лінійного полімера з еквівалентною масою.

Ще одна характеристика форми представлена усередненою відстанню між центральним мономером зірки та кінцевим мономером гілки, що є еквівалентним усередненій відстанні початок кінець індивідуальної гілки $r_{e,f}^2$:

$$\langle R_{ce,f}^2 \rangle \equiv \langle r_{e,f}^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{f} \sum_{k=1}^f [\vec{r}_{k,N} - \vec{r}_c]^2 \right\rangle. \quad (1.15)$$

Тут $\vec{r}_{k,i}$ ($i = 1, \dots, N$) координати i -го мономера у k -ій гілці, а $\vec{r}_c$ - координати центрального мономера зірки. Деякі дослідження [91] також приводять усереднений квадрат радіусу гірації для індивідуальних гілок.

$$\langle r_{g,f}^2 \rangle = \frac{1}{f} \sum_{k=1}^f \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_{k,i} - \vec{r}_{k,c}]^2, \quad (1.16)$$

де $\vec{r}_{k,c}$ - центр мас k гілки. Індивідуальні фактори форми $p_e(f)$ та $p_g(f)$ означені по аналогії з (1.13):

$$p_e(f) = \frac{\langle R_{ce,f}^2 \rangle}{\langle r_{e,1}^2 \rangle} \equiv \frac{\langle r_{e,f}^2 \rangle}{\langle r_{e,1}^2 \rangle}, \quad (1.17)$$

$$p_g(f) = \frac{\langle r_{g,f}^2 \rangle}{\langle r_{g,1}^2 \rangle}, \quad (1.18)$$

де $r_{e,1}^2$ та $r_{g,1}^2$ - квадрат відстані початок кінець та квадрат радіусу гірації полімерного ланцюга з такою самою кількістю мономерів N , як і в одній гілці у зірковому полімері. Ці співвідношення характеризують ефект середнього розміру гілки за присутності інших гілок. Нарешті, співвідношення асферичностей $p_a(f)$

між асферичністю індивідуальної гілки в зірці a_f та асферичністю звичайного полімерного ланцюга a_1 є:

$$p_a(f) = \frac{\langle a_f \rangle}{\langle a_1 \rangle}. \quad (1.19)$$

Розглянемо тепер Гаусову модель, де мономерні і гілки в зірці поводять себе як випадковий блукач і між собою не взаємодіють. Результат для $g(f)$ отриманий у роботі [89], а результати для $p_e(f)$ та $p_g(f)$ є досить тривіальними:

$$g(f) = \frac{3f - 2}{f^2}, \quad p_e(f) = 1, \quad p_g(f) = 1. \quad (1.20)$$

Це означає, що для $f \geq 3$, $g(f) < 1$ та $g(f) \rightarrow 0$ при $f \rightarrow \infty$. Це є прикладом універсальних характеристик в статистиці полімерів, які є незалежні від хімічної структури, а залежать лише від так званих глобальних параметрів, таких, як вимірність простору d або функціональність f . Залежність від вимірності простору фактору форми $g(f)$ було знайдено використовуючи концепцію виключеного об'єму. Ця концепція ґрунтується на уявленнях, що будь-який сегмент (мономер) макромолекули не може займати частину простору, яка вже зайнята іншим сегментом. Пізніше, в аналітичних [63, 92] та чисельних дослідженнях [90, 93, 94] було знайдено, що значення $g(f)$ збільшується, якщо брати до уваги ефект виключеного об'єму. Стосовно інших характеристик не гаусової зірки, Дюплантієр [95] показав, що закони скейлінгу, а саме:

$$\langle R_{g,f}^2 \rangle \sim \langle R_{ce,f}^2 \rangle \sim K_f N^{2\nu}, \quad (1.21)$$

зберігаються подібно до випадку лінійного ланцюга довжиною N . Тут показник ν є універсальним. Амплітуда K_f , яка включає ефект виключеного об'єму, не є універсальною величиною і її поведінка є цікава, як при малому f , так і при $f \rightarrow \infty$ [96].

Також проаналізовано щільність упакування ϕ , яке означається наступним чином:

$$\phi = \frac{N_b \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{glob}}, \quad (1.22)$$

де N_b - кількість мономерів у зірковому полімері, r - радіус одного мономера і V_{glob} - це об'єм, який займає зірковий полімер. Цей об'єм може бути означений як $V_{glob} = \frac{4}{3}\pi R^3$, де R - це радіус еквівалентної сфери з таким самим об'ємом, як і зірковий полімер.

2.3. Агрегати

У випадку агрегатів використовуються ті ж самі формули для характеристик форми та розміру, що означенні вище для лінійних та зіркових полімерів. Спочатку ідентифікується агрегат, а потім сумування відбувається за всіма мономерами цього агрегату.

3. Методи моделювання

Загалом, впродовж довшого часу властивості полімерів інтенсивно досліджувалися такими методами комп'ютерного моделювання, як метод Монте Карло, метод молекулярної динаміки та метод дисипативної динаміки [97–100]. При цьому використовувалися різні рівні опису системи, починаючи від атомарного рівня (так званий all-atom description), до рівня опису на основі ґраткових моделей. Основною складністю при моделюванні полімерних систем є необхідність враховувати наявність дуже різних за величиною часових та просторових масштабів. З метою врахування часових обмежень у ранніх роботах по застосуванню методів молекулярної динаміки на атомарному рівні зосереджувалися, в основному, на генеруванні великої кількості реалістичних початкових конфігурацій, які у подальшому зрівноважувалися впродовж відносно незалежних коротких симуляційних кроків [101]. Таку схему використовували для моделювання як полімерних стеклов, так і для дослідження еластомерів, розплавів, поверхневих шарів та кополімерів [102]. Застосування атомістичного моделювання густих полімерних систем на основі методів Монте Карло ускладнюється необхідністю одночасного врахування як ефектів густини, так і ефектів, пов'язаних із зв'язністю мономерів полімера. З метою врахування цих ефектів було запропоновано низ-

ку модифікацій методу Монте Карло [103]. Зокрема, були розвинуті так званий конфігураційно-вибірковий метод Монте Карло (configuration-bias Monte Carlo method), метод Монте Карло з використанням алгоритмів узгодженого обертання (concerted-rotation (ConRot)-based algorithms), гібридний метод Монте Карло. У подальшому ці методи розвивалися рядом авторів [104–107]. Перспективним підходом до опису полімерних систем є використання огрублених моделей (coarse grained models). У цьому випадку певні набори атомів замінюються одним мономером, що дозволяє суттєво прискорити процес моделювання у порівнянні з детальними атомістичними симуляціями. Простим прикладом такого підходу є використання мономерів, представлених так званими моделями об'єднаного атома (united atom) та анізотропного об'єднаного атома (anisotropic united atom), які використовуються для опису вуглеводневих груп типу $-CH_2$ [108] чи $-CH_3$ [108]. Зазвичай при цьому заморожують швидкі динамічні ступені вільності шляхом використання постійних значень для довжин міжмономерних зв'язків та кутів між ними [109].

Ці методи, які придатні для вивчення рівноважних властивостей простих рідин та полімерів, можуть бути використані також і для дослідження масштабних властивостей полімерної молекули в доброму розчиннику та властивостей її форми. Як правило, ці властивості полімерних систем досліджувалися на основі методу Монте Карло [24–28, 47, 88, 110] з використанням ґраткової моделі блукань із самоуниканням (self-avoiding walks). Підхід такого типу є дуже ефективний для того, щоб досягнути доброї статистики, використовуючи при цьому відносно невеликі комп'ютерні ресурси. Проте ґраткові моделі не в змозі так просто врахувати ефекти жорсткості полімерних ланцюгів, їх хімічний склад, роль якості розчинника, тощо. Ці ефекти можуть бути враховані в рвмках детального опису на рівні атомів ланцюга, проте це вимагає суттєвих затрат комп'ютерних потужностей. Тому оптимальним вибором методу дослідження властивостей форми полімерів та їх масштабних властивостей є методи дисипативної динаміки, який має мезоскопічну природу, тобто займає проміжне місце між атомарними, з одного боку, та континуальними, з іншого боку, моделями за рівнем деталізації. У цій моделі

основними елементами є м'які сфери одного розміру, які репрезентують як фрагмент (5-7 вуглеводневих груп) полімерного ланцюжка, так і агломерат із такої ж кількості молекул розчинника. Змінюючи змішуваність мономерних частинок та частинок розчинника, можна варіювати якість останнього (напр., розглянути випадок поганого та доброго розчинника). Це дає змогу описати явища колапсу полімеру в поганому розчиннику, мікрофазне розшарювання диблок-кополімерів, тощо. Крім того, параметри модельних потенціалів у методі дисипативної динаміки можна пов'язати з макроскопічними властивостями рідини, наприклад із стисливістю та в'язкістю [111]. Основною перевагою мезоскопічних методів такого типу є огрублення масштабу опису, при якому нехтується менш суттєвим властивостями системи на малих відстанях і часах. Крім цього, є й додаткова перевага, пов'язана з м'яким характером міжчастинкової взаємодії, що приводить до скінчених сил навіть при повному перекритті центрів частинок. Це, своєю чергою, спричиняє ще більше зростання інтервалу часової дискретизації при чисельному розв'язку рівнянь руху. Порівняно з методом Монте-Карло, який для задач цього типу застосовується зазвичай на ґратці, метод дисипативної динаміки має ту перевагу, що положення мономерів задаються в неперевному просторі. Це дозволяє ефективніше описати фазовий простір конформацій за допомогою ланцюжків коротшої довжини. Порівняно з методом молекулярної динаміки, яка використовує атомістичні потенціали, метод дисипативної динаміки дає змогу уникнути попадання системи в метастабільні стани (у нашому випадку - це замозаплутаний ланцюжок). Недоліком методу дисипативної динаміки є те, що інформація про поведінку системи на масштабах менших за діаметр кульки є втраченою. Це, проте, не впливає на опис універсальних властивостей полімерної молекули у розчині, оскільки він має властивості самоподібності.

4. Дисипативна динаміка

Як вже згадувалось раніше, в нашій роботі дослідження виконувалися на основі методу дисипативної динаміки. В цьому методі мономерні полімера, так

само, як і частинки розчину, представлені у вигляді м'яких сфер з парною відштовхувальною взаємодією. Ці сфери є однакового розміру. Ми будемо слідувати методу дисипативної динаміки так, як це сформульовано в [111].

Подано вирази для сил, які діють на i -ту частинку з боку j -ї частинки. За одиницю довжини вибрано діаметр м'яких частинок, одиниця енергії: $k_B T$, де k_B - стала Больцмана, T - температура, одиниця часу $t^* = 1$. Передусім мономері пов'язані гармонічними зв'язками, результатом яких є сила:

$$\mathbf{F}_{ij}^B = -k\mathbf{x}_{ij}, \quad (1.23)$$

де $\mathbf{x}_{ij} = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j$, $\mathbf{x}_i$ і $\mathbf{x}_j$ - це координати i -ї та j -ї м'якої сфери, k - константа взаємодії. Крім цього, діють ще незв'язні парні сили, які можна подати у вигляді трьох доданків:

$$\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R, \quad (1.24)$$

де $\mathbf{F}_{ij}^C$ - консервативна сила, яка виникає внаслідок відштовхування i -ї та j -ї м'яких сфер, $\mathbf{F}_{ij}^D$ - дисипативна сила, яка відповідає за тертя між м'якими сферами (подібна до сили Стокса), та випадкова сила $\mathbf{F}_{ij}^R$, яка в парі з дисипативною силою підтримує сталу температуру системи. Нижче подано вирази для цих доданків [111]:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a(1 - x_{ij})\frac{\mathbf{x}_{ij}}{x_{ij}}, & x_{ij} < 1, \\ 0, & x_{ij} \geq 1, \end{cases} \quad (1.25)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(x_{ij})(\mathbf{x}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\frac{\mathbf{x}_{ij}}{x_{ij}^2}, \quad (1.26)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma w^R(x_{ij})\theta_{ij}\Delta t^{-1/2}\frac{\mathbf{x}_{ij}}{x_{ij}}, \quad (1.27)$$

де $x_{ij} = |\mathbf{x}_{ij}|$, $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$, $\mathbf{v}_i$ - це швидкість i -го мономера, а a - це амплітуда для консервативної відштовхувальної сили. Згідно з ваговою функцією $w^D(x_{ij})$, дисипативна сила з амплітудою γ зменшується з відстанню. Амплітуда для випадкової сили є σ і відповідна вагова функція є $w^R(x_{ij})$. θ - це Гаусова випадкова величина. Як було показано в роботі [112] для того, щоб задовільнити умови детального балансу, амплітуди та вагові функції для дисипативної та випадкової сили мають

бути пов'язані:

$$\sigma^2 = 2\gamma, w^D(x_{ij}) = [w^R(x_{ij})]^2. \quad (1.28)$$

Тут ми використовуємо квадратно спадаючу форму для вагової функції:

$$w^D(x_{ij}) = [w^R(x_{ij})]^2 = \begin{cases} (1 - x_{ij}), & x_{ij} < 1, \\ 0, & x_{ij} \geq 1, \end{cases}. \quad (1.29)$$

Приведена густина системи є:

$$\rho^* = (N + N_s)/V = 3, \quad (1.30)$$

де N_s - це кількість частинок розчинника, а V - це об'єм системи. Крім того, для γ і σ ми маємо: $\gamma = 6.75$, $\sigma^2 = 2\gamma = 3.67$.

З рівняння (1.25) видно, що в такій моделі є лише один параметр, а саме: ефективний параметр відштовхування a . Він залежить від тиску та температури системи і його значення необхідно підбирати для кожної хімічної групи (макро)молекули окремо. В роботі Гроота та Воррена [111] запропоновано теоретичне обґрунтування такого вибору. Зокрема вони показали, що для того, щоб отримати коректний опис термодинамічного стану певної реальної рідини, потрібно мати коректний опис флуктуацій її густини, які пов'язані із стисливістю. Підбираючи стисливість моделі з м'яким відштовхуванням таким чином, щоб вона співпадала із стисливістю рідини, властивості якої нас цікавлять, і дасть нам значення для параметра відштовхування a . Також слід зауважити, що в рамках мезоскопічної моделі та методу, які використовуються, немає можливості описати фазовий перехід типу газ-рідина та дослідити ефекти заплутування у полімерних системах. Проте огрублена модель дисипативної динаміки дає можливість розглянути різні молекулярні архітектури та хімічну сумісність певних груп, у поєднанні з обчислювальною ефективністю. В результаті можна досліджувати ефекти мікрофазового розшарування в амфіфільних та поліфільних молекулах, самоорганізацію, адсорбцію і т.д. [113–115]. Також методом дисипативної динаміки досліджують агрегацію поліфільних зіркових молекул: полімеросом [116], АВС зіркових діблок кополімерів [117–119], а також суміш діблок та гомогенних полімерів [120].

Спостерігаються такі форми міцел, як сферична міцела, стержнеподібна міцела, дископодібна та інші.

РОЗДІЛ 2

ОСОБЛИВОСТІ ЛІНІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ МОДЕЛЮВАННЯ

У цьому розділі ми будемо досліджувати універсальні характеристики форми полімерів з найпростішою топологією, а саме - лінійних полімерів. Як було відмічено у попередньому розділі універсальні закони скейлінгу для полімерного ланцюга інтенсивно досліджувалися як теоретично, так і з використанням методів комп'ютерного моделювання. Дослідження універсальності певних характеристик форми полімерів також виконувалися теоретично (на основі ренормгрупового підходу [23, 121, 122] та методами комп'ютерного моделювання Монте Карло з використанням ґраткових моделей [24–28, 47, 88, 110]. Нещодавно метод дисипативної динаміки був використаний для дослідження розчину ланцюгових полімерів в рамках відповідної мезоскопічної моделі [10, 123–128]. При цьому дослідження були зосереджені на аналізі властивостей скейлінгу полімерного ланцюга у розчиннику різної якості.

Ми будемо використовувати тут метод дисипативної динаміки для дослідження універсальних характеристик форми полімерів в рамках мезоскопічної моделі розчину полімеру з явним врахуванням наявності розчинника.

Основні результати цього розділу опубліковані в роботах [1,2] із списку публікацій здобувача.

1. Модель і деталі комп'ютерного моделювання

Ми досліджуємо систему, представлену полімерним ланцюгом, який знаходиться у розчиннику. При цьому розчинник враховується явно, тобто взаємодія

між частинками розчинника, полімера і розчинника та полімера розглядаються рівноправно. Система розміщена у кубічній комірці з лінійними розмірами не меншими, ніж $5R'_g$. Тут R'_g є оцінка радіусу гірації ланцюга з N мономерами у доброму розчиннику: $[b(N-1)]^{0.59}$ ($b \approx 0.9$) є оцінка середньої довжини зв'язку [129]. Всі мономери, як полімера, так і розчинника моделюються м'якими кульками однакового розміру, кожна з яких представляє або певний фрагмент реального полімерного ланцюга, або кілька молекул розчинника. Ми обмежилися випадком, коли парні взаємодії між усіма мономерами системи є ідентичними. Тут і надалі такий випадок має назву випадку з “атермальним розчинником”. Така термінологія є широко вживана у багатьох дослідженнях, виконаних за допомогою комп'ютерного моделювання [10, 130, 131]. Координати мономерів задаються так само, як і у випадку континуальних моделей, тобто у неперервному просторі (на відміну від більшості відповідних досліджень, виконаних методом Монте Карло, в яких використовується ґраткові моделі). Це дозволяє нам описувати неперервний фазовий простір конформацій полімерного ланцюга. З іншого боку, м'якість взаємодії, яка використовується у моделюваннях на основі дисипативної динаміки, дозволяє уникати метастабільних станів у процесі симуляції, що досить часто можна спостерігати у комп'ютерних моделюваннях з використанням методів молекулярної динаміки та “атомістичних” потенціалів.

Для приведеної густини системи ρ^* ми використовуємо наступне означення

$$\rho^* = (N + N_s)/V, \quad (2.1)$$

де N_s є число частинок розчинника і V є об'єм системи. Як було показано у роботі [111], для того, щоб відтворити фізичні властивості реальної рідини, приведена густина має бути зв'язана з амплітудою відштовхувальної взаємодії a . Слідуючи цій роботі, ми маємо: $\rho^* = 3$ і $a = 25$. У цьому випадку стисливість нашої моделі співпадає із стисливістю води. Таке саме значення a використовується і для взаємодії полімер-полімер і полімер-розчинник. Вибір решти параметрів моделі є: $\gamma = 6.75$. $\sigma = \sqrt{2\gamma} = 3.67$. Для часового кроку Δt ми використовували значення $\Delta t = 0.04$. Кількість кроків у всіх розрахунках була 8×10^6 . Тут і надалі ми

розглядаємо простір розмірністю $d = 3$.

2. Характеристики форми: скейлінг і середні значення

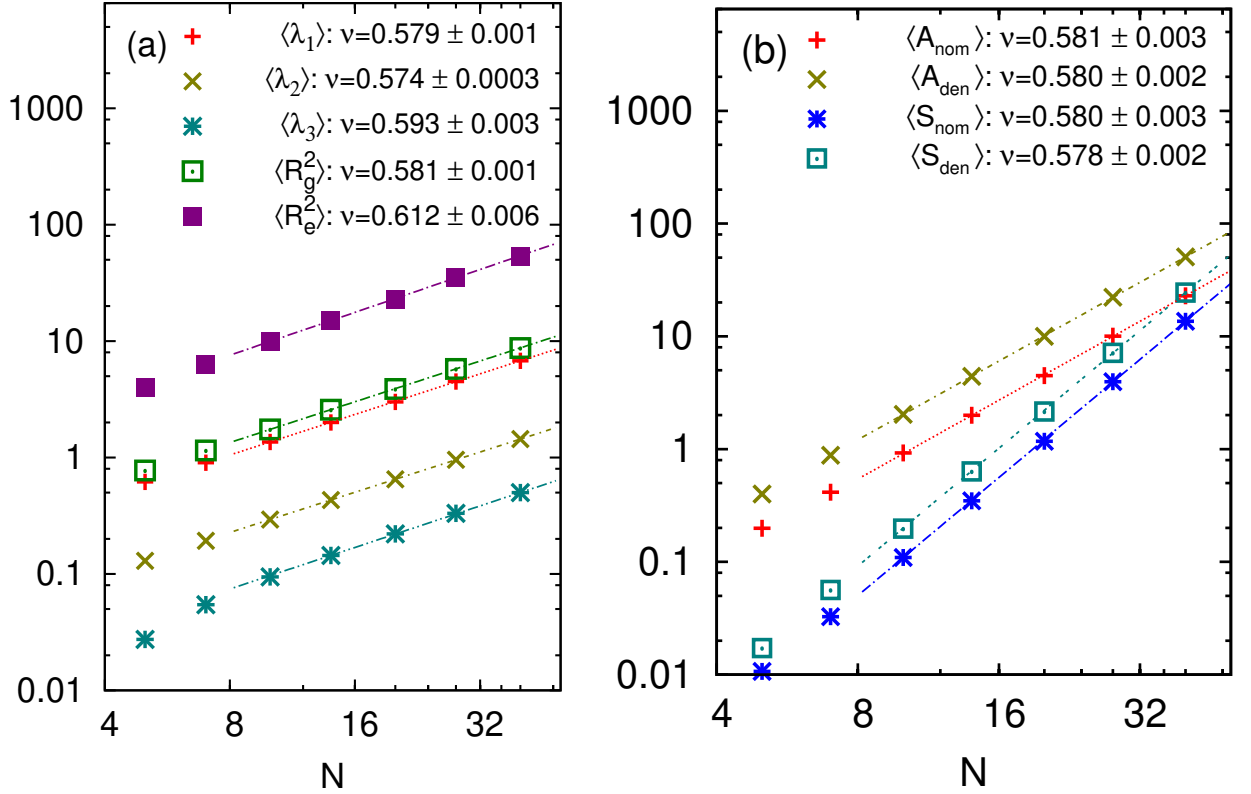


Рис. 2.1. (а) Графік усереднених власних значень $\langle \lambda_\alpha \rangle$ тензора гірації в логарифмічному масштабі. (б) Теж саме для усереднених значень асферичності та видовженості.

Асферичність A та видовженість S полімерного ланцюга визначаються за допомогою комбінацій власних значень λ_i тензора гірації $\mathbf{Q}$ (див. р-ння 1.2), тому скейлінгові властивості самого λ_i також представляють значний інтерес. Такий аналіз для випадку блукання з самоперетином було виконано вперше у роботі [6] за допомогою ґраткової моделі Монте Карло. Було продемонстровано, що власні значення λ_i слідує тим же скейлінговим законам, що і традиційні глобальні спостережуванні, тобто R_e та R_g

$$\langle \lambda_i \rangle \sim N^{2\nu}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.2)$$

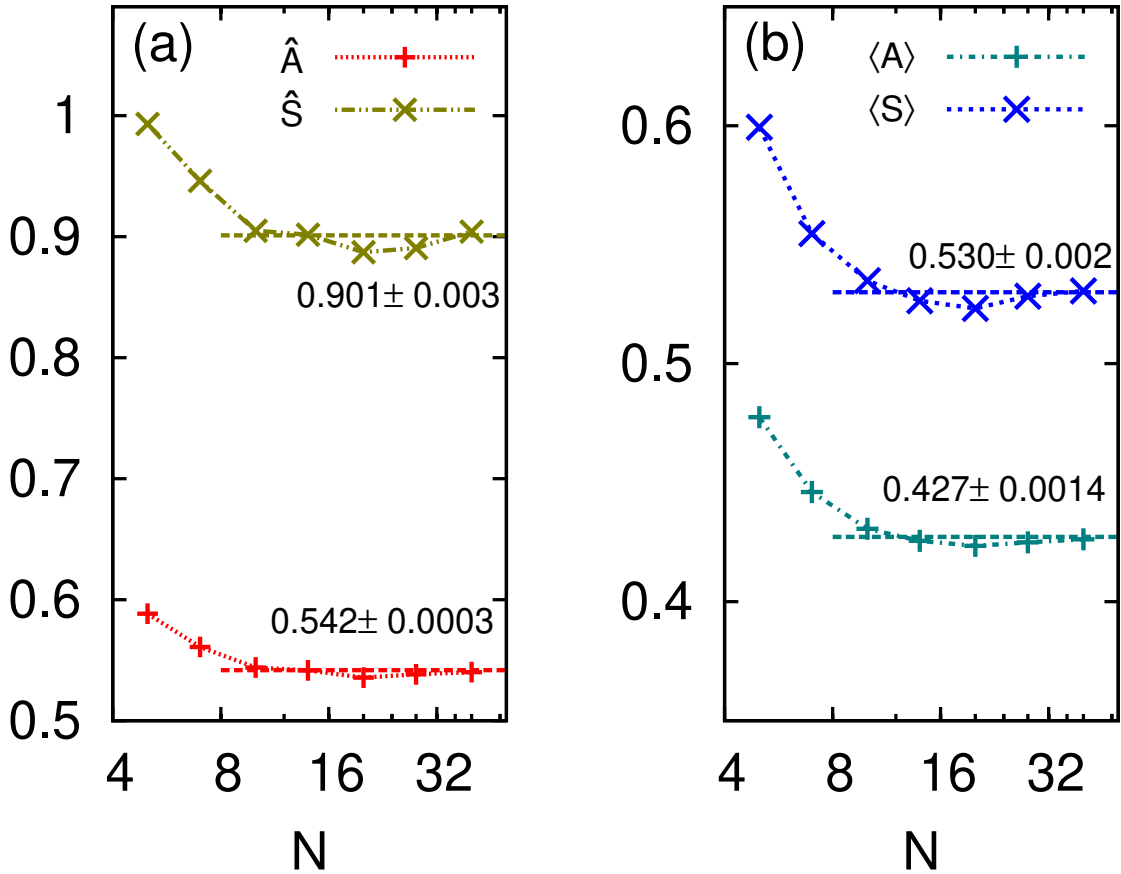


Рис. 2.2. (а) Залежність середніх значень $\hat{A}$ та $\hat{S}$ від N . (б) Теж саме для $\langle A \rangle$ та $\langle S \rangle$.

Поправки до скейлінгу для власних значень є інші, але мають такий самий знак, що і їх аналоги для R_g . В нашому моделюванні дисипативною динамікою ми також виявили, що λ_i слідує законам скейлінгу так само, як і R_g . Ми побачили, що стандартне відхилення для більшості характеристик форми, які нас цікавлять, є порядку 10^{-3} . Остаточне значення довірчого інтервалу приведене у підписі до Рис. 2.1. На цьому ж малюнку позначені показники ν для кожного власного значення. Відповідні показники ν для кожного власного значення, які отримані лінійною апроксимацією даних для $N \geq 10$, є відмічені на тому ж малюнку. Було знайдено, що їх значення є в інтервалі $0.574 - 0.592$. Такий розкид значень пояснюється різною величиною поправок для скейлінгових умов [128, 132] в кожному з випадків. Ці умови не враховуються в поточному дослідженні, оскільки точні значення для ν не є основною метою цього дослідження. Тому в рамках

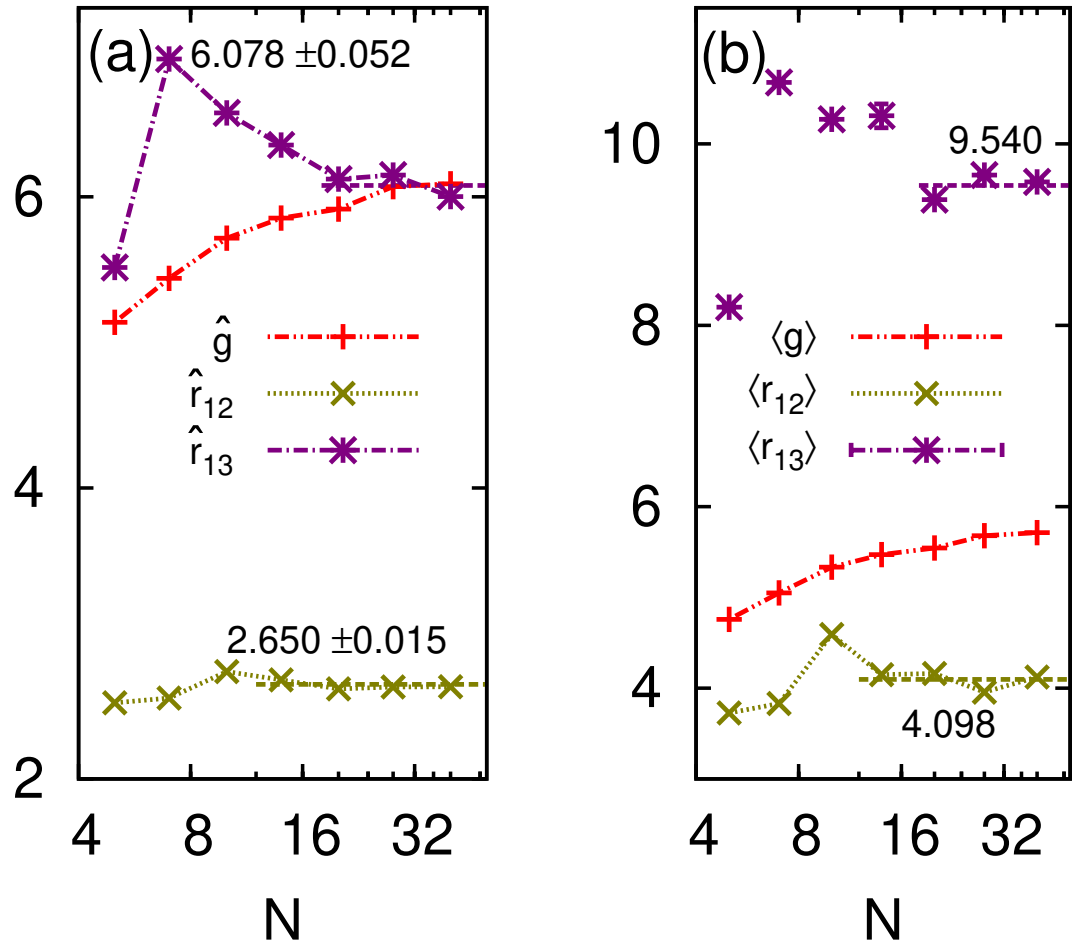


Рис. 2.3. (а) Залежність середніх значень $\hat{g}$, $\hat{r}_{12}$ та $\hat{r}_{13}$ on N . (b) Теж саме для $\langle g \rangle$, $\langle r_{12} \rangle$ та $\langle r_{13} \rangle$

точності нашої моделі можна стверджувати, що всі власні значення λ_i тензору гірації $\mathbf{Q}$ підпорядковуються однаковим скейлінговим властивостям. Це можна трактувати, як ізотропні властивості самоподібності ланцюга.

Згідно з цим твердженням, а також згідно означенні для A та S (1.6), очікується, що ці характеристики форми будуть незалежні від N . Щоб мати додаткове чисельне підтвердження для цього, ми розглянемо відповідні чисельники та знаменники

$$A_{nom} = \sum_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})^2, \quad S_{nom} = \prod_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda}), \quad (2.3)$$

$$A_{den} = 6\bar{\lambda}^2, \quad S_{den} = \bar{\lambda}^3, \quad (2.4)$$

позначені тут як “nom” і “den”. Беручи до уваги рівняння (2.2) очікується наступна скейлінгова поведінка.

$$\langle A_{nom} \rangle \sim \langle A_{den} \rangle \sim N^{4\nu}, \quad \langle S_{nom} \rangle \sim \langle S_{den} \rangle \sim N^{6\nu}. \quad (2.5)$$

Дані, зображені на рисунку 2.1(b), вказують на те, що така скейлінгова поведінка добре узгоджується з $N \geq 10$ для всіх чотирьох властивостей, означених у рівнянні 2.3, даючи значення показника Флорі ν , що відповідає їх аналогам для R_g та λ_α , показаних на рисунку 2.1(a).

Як наслідок цього, середні значення $\hat{A}$, $\hat{S}$, $\langle A \rangle$ та $\langle S \rangle$ слабо залежать від N для $N \geq 10$, як показано на рисунку 2.2. Таким чином, кінцеві значення для цих характеристик форми отримують шляхом усереднення даних у межах інтервалу $10 \leq N \leq 40$, як позначено пунктиром на цих малюнках. Стандартне відхилення цих наборів даних використовуються як довірчі інтервали та зображені на рисунках.

Ситуація помітно відрізняється для інших характеристик форми, де спостерігається сильна залежність від N (див. Рис.2.3). Значення $\hat{g}$ та $\langle g \rangle$ показують стійкий монотонний ріст протягом усього інтервалу $5 \leq N \leq 40$, розглянутого в цьому дослідженні. $\hat{r}_{13}$ та $\langle r_{13} \rangle$ стабілізується більш-менш лише при $20 \leq N \leq 40$, де робиться оцінка середнього. Інтервал для $\hat{r}_{12}$ та $\langle r_{12} \rangle$ трохи інший: $14 \leq N \leq 40$.

Результати для середнього значення асферичності $\hat{A}$, $\langle A \rangle$, видовження $\hat{S}$, $\langle S \rangle$ та співвідношення розмірів $\hat{g}$, $\langle g \rangle$, $\hat{r}_{12}$, $\langle r_{12} \rangle$, $\hat{r}_{13}$, $\langle r_{13} \rangle$, представлені у таблиці 2.1. Тут ми також подамо результати, отримані для блукання з самоперетином за допомогою інших методів, а саме ренормгрупи (RG(DR)) та Монте карло досліджень, а також відповідних значень для випадку випадкового блукача. Розглянемо спочатку $\hat{A}$ та $\hat{S}$. Слід зазначити, що попередні результати для цих характеристик для випадку блукання з самоперетином є дуже близькими до їх аналогів для випадку RW [47]. Тому потрібна висока точність щоб встановити однозначну різницю між цим набором величин. У нашому випадку не граткової моделі дисипативної динаміки з розчинником в явному вигляді це вимагало б великих затрат

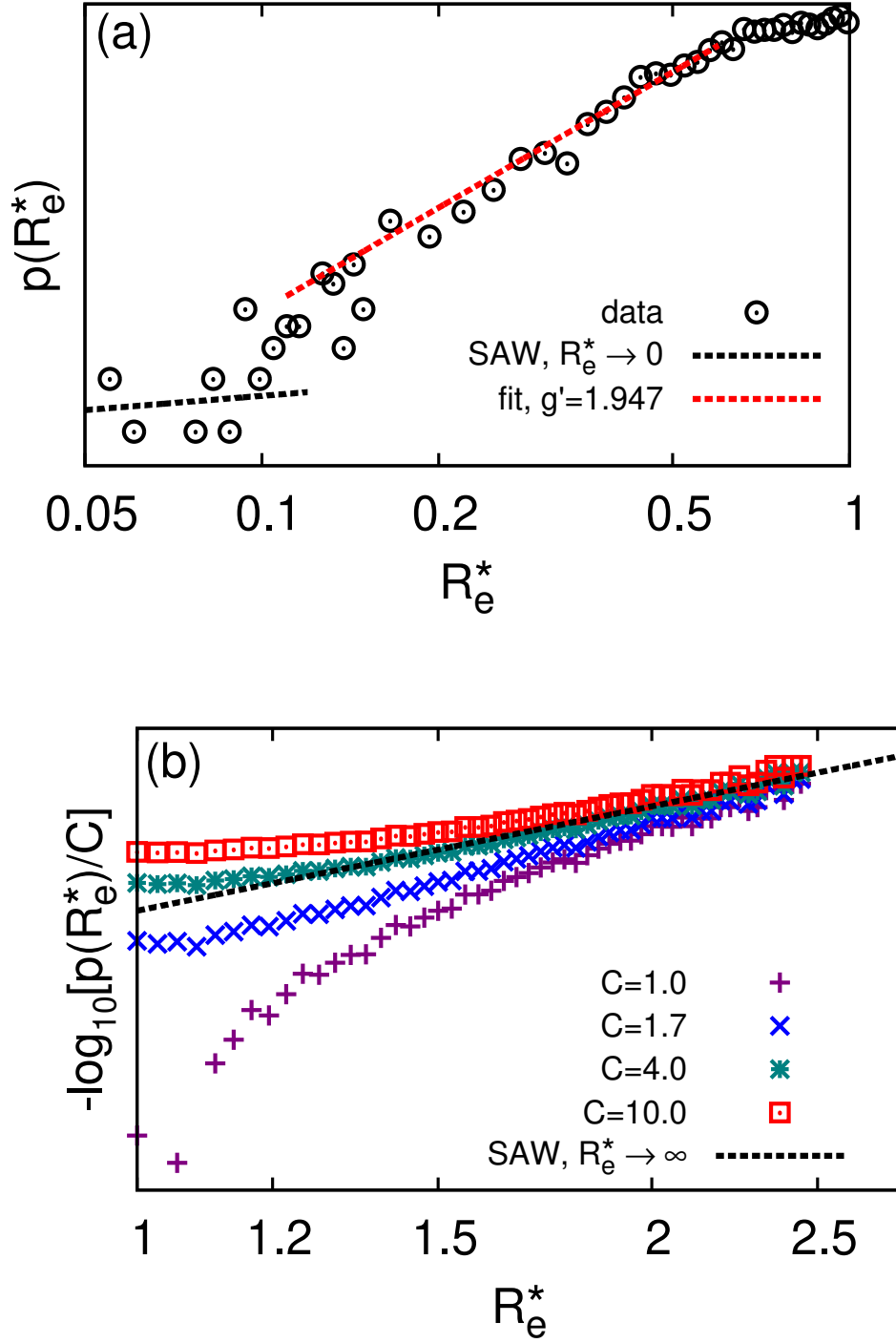


Рис. 2.4. Асимптотика для розподілу ймовірності $p(R_e^*)$ для відстані початок-кінець R_e^* . (а) Логарифмічний масштаб для апроксимації асимптотики при $R_e^* \rightarrow 0$. (б) те саме для апроксимації асимптотики при $R_e^* \gg 0$.

комп'ютерного часу. Тим не менш, в межах точності цього дослідження, значення, знайдені для $\hat{A}$ та $\hat{S}$, досить добре узгоджується з найкращими відповідними

оцінками, зробленими для випадку блукання з самоперетином. У випадку $\langle A \rangle$ та $\langle S \rangle$ різниця між відповідними значеннями для SAW та RW є більш істотною. Ми знайшли досить хорошу узгодженість між нашими результатами та іншими даними для SAW, як показано в таблиці 2.1.

property	SAW				RW
	DPD	RG (DR)	MC	MC (Z)	
$\hat{A}$	0.540	0.529 ^a	0.546 ^c	0.54725	0.526 ^c
$\hat{S}$	0.896	0.893 ^a		0.91331	0.887 ^a
$\hat{g}$	> 6	6.258 ^d	6.249 ^b		6 ^a
$\hat{r}_{12}$	2.641				2.546
$\hat{r}_{13}$	6.092				5.657
$\langle A \rangle$	0.426	0.415 ^b	0.431 ^b	0.43337	0.394 ^e
$\langle S \rangle$	0.529		0.541 ^b	0.54474	0.475 ^b
$\langle g \rangle$	≤ 6				
$\langle r_{12} \rangle$	4.098				
$\langle r_{13} \rangle$	9.540				
A	0.418 [G] 0.390 [L] 0.386 [L']				
$\bar{g}$	5.333 [G] 5.444 [L]				
$\bar{r}_{12}$	1.578 [L]				
$\bar{r}_{13}$	3.763 [L]				

Табл. 2.1. Результати для середнього значення асферичності $\hat{A}$, $\langle A \rangle$, видовження $\hat{S}$, $\langle S \rangle$ та співвідношення розмірів $\hat{g}$, $\langle g \rangle$, $\hat{r}_{12}$, $\langle r_{12} \rangle$, $\hat{r}_{13}$, $\langle r_{13} \rangle$ і їх відповідні найбільш ймовірні значення $\bar{A}$, $\bar{g}$, $\bar{r}_{12}$ і $\bar{r}_{13}$. Аббревіатура, використана у таблиці, розшифровується наступним чином: випадкове блукання (random walk, RW), блукання із самоуніканням (self-avoiding walk, SAW), Монте Карло на ґратці (Monte Carlo, MC), пряма ренормалізація (direct renormalization, DR), дисипативна динаміка (dissipative particle dynamics, DPD) (наші результати). Цитування позначені наступним чином: ^a [23], ^b [24], ^c [26], ^d [27], ^e [28].

3. Розподіл властивостей форми

В попередніх дослідженнях [24, 26, 47, 88, 132, 133] спостерігалось, що розподіл ймовірностей характеристик форми полімерного ланцюга є широкий та перекошений. Це справедливо для обох випадків RW та SAW, і “випливає, що будь-який опис форм випадкового блукання, що ґрунтується лише на середніх значеннях величин, є неповним” [132]. Одним із способів розширення аналізу характеристик форми є доповнення середніх значень додатковими характерними значеннями, отриманими з відповідних ймовірностей.

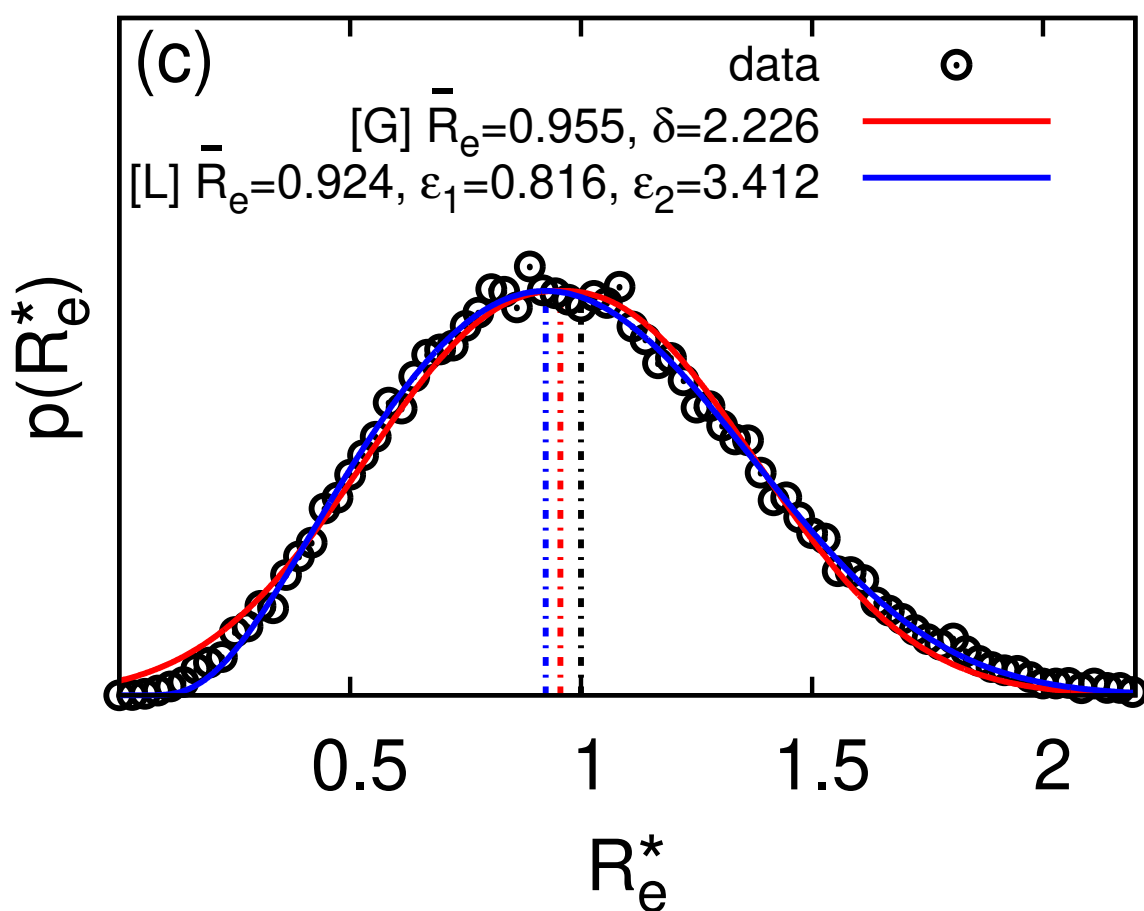


Рис. 2.5. Розподіл ймовірності $p(R_e^*)$ і результат для апроксимації відповідно до рівняння (2.9).

Перш ніж ми перейдемо до розподілу ймовірностей для характеристик форми, перевіримо відомі асимптотики на розподіл відстані від кінця до кінця полі-

меру та радіусу гірації. Для цього вводимо відповідні приведені величини:

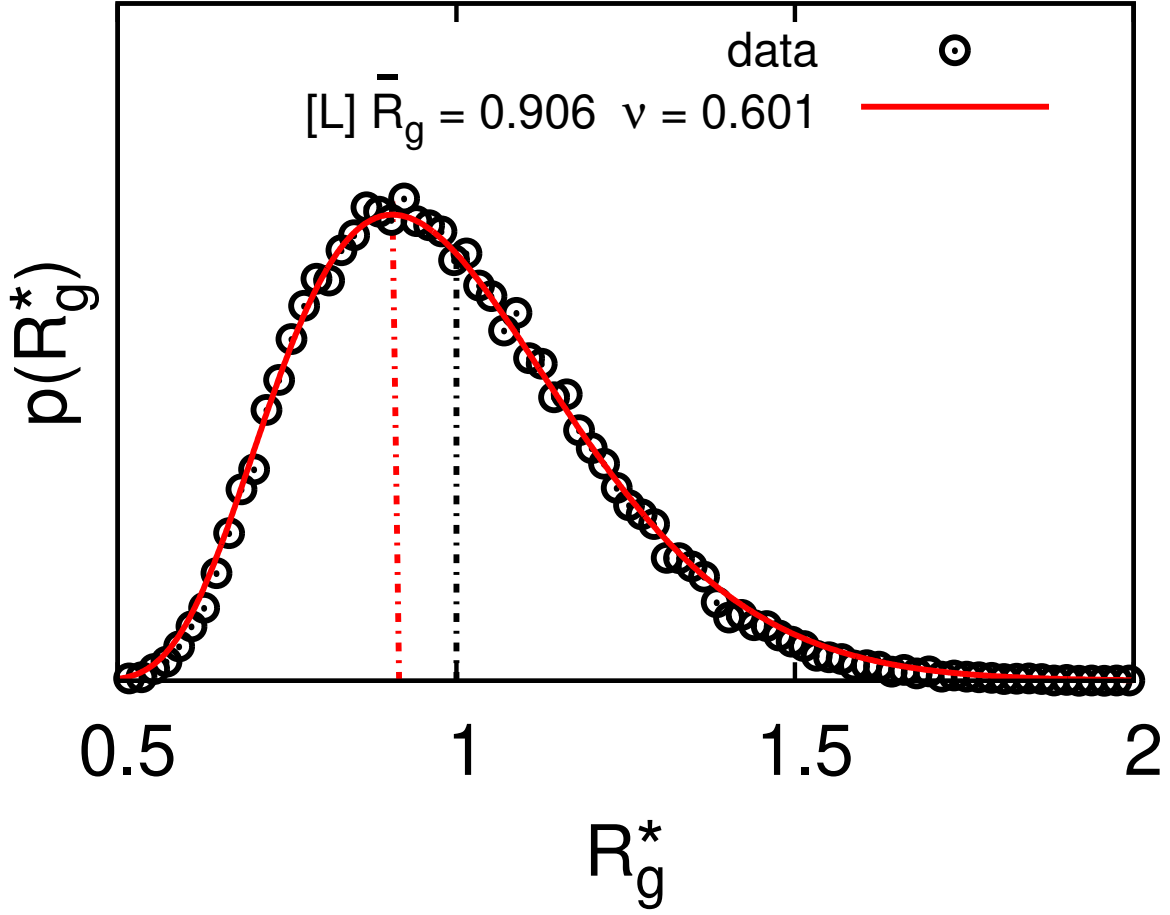


Рис. 2.6. Розподіл ймовірності $p(R_g^*)$ і результат для апроксимації відповідно до рівняння (2.9)

$$R_e^* = \frac{R_e}{\langle R_e \rangle} \quad R_g^* = \frac{R_g}{\langle R_g \rangle} \quad (2.6)$$

Як було показано в [5, 16], розподіл ймовірності $p(R_e^*)$ має такі асимптотики:

$$p(R_e^*) \approx \begin{cases} A(R_e^*)^{\frac{\gamma-1}{\nu}}, & \text{при } R_e^* \rightarrow 0, \\ C \exp \left[-(R_e^*)^{\frac{1}{1-\nu}} \right], & \text{при } R_e^* \gg 0. \end{cases} \quad (2.7)$$

де A та C є (неуніверсальні) константи і $\gamma \approx 1.16$. Ми побудували кумулятивну гістограму для розподілу ймовірності $p(R_e^*)$ на основі даних моделювання в режимі скейлінгу, тобто $14 \leq N \leq 40$. Щоб вивчити асимптотику при $R_e^* \rightarrow 0$ було

побудовано графік в логарифмічному масштабі (див. рис. 2.4(a)). Степеневий закон $\frac{\gamma-1}{\nu}$ зображено пунктирною лінією та позначений як $R_e^* \rightarrow 0$. Цей степеневий закон зберігається, але має дещо недостатню точності біля хвоста розподілу (де статистика є найбільш необхідною). Проте, спостерігається велика область значень R_e^* , де добре виконується інший степеневий закон, а саме $(R_e^*)^{g'}$ з $g' \approx 2$. Щоб перевірити асимптотику $p(R_e^*)$ при $R_e^* \gg 0$, логарифм гістограми $p(R_e^*)$ був побудований та промасштабований фактором C . Оскільки цей фактор апріорі не відомий, ми побудували криві, використовуючи різні значення для C (див. Рис. 2.4b). Усі криві сходяться до експоненційної асимптотики в рівнянні (2.7), яке зображено на малюнку за допомогою пунктирної чорної лінії. Отже можна зробити висновок, що відомі асимптотики для розподілу ймовірності $p(R_e^*)$ адекватно відтворені в наших моделюваннях.

Слід зазначити, що асимптотичні режими (2.7) спостерігаються при досить екстремальних значеннях R_e^* . Отже, цікаво, чи можна встановити розподіл ймовірностей $p(R_e^*)$ за допомогою відповідних аналітичних виразів для цілого інтервалу значень R_e^* . Форма для $p(R_e^*)$, як видно на малюнку 2.5, видається слабо асимптотичною. Тому одним із очевидних аналітичних виразів, який слід застосувати, є узагальнений Гаус

$$p_G(x) = A \exp \left[- \left(\frac{x - x_0}{\sigma_0} \right)^\delta \right], \quad \bar{x} = x_0. \quad (2.8)$$

Тут і надалі найбільш вірогідне значення позначається як $\bar{x}$. На рис 2.5 ця відповідність позначається як [G] і дає показник $\delta = 2.226$ та найбільш імовірне значення $\bar{R}_e = 0.955$. Слід зазначити, що ця відповідність дуже нагадує стандартний розподіл Гауса (досягнутий при значеннях параметрів $\delta = 2$ та $\bar{R}_e = 1$). Іншим вибором може бути форма, схожа на форму Люльєра.

$$p_L(x) = B \exp \left[- \left(\frac{x'}{x} \right)^{\epsilon_1} - \left(\frac{x}{x'} \right)^{\epsilon_2} \right], \quad \bar{x} = x' \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right)^{\frac{1}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}. \quad (2.9)$$

На рис. 2.5 форма Люльєра позначена, як [L], даючи $\epsilon_1 = 0.816$, $\epsilon_2 = 3.412$ та $\bar{R}_e = 0.924$. Можна зробити висновок, що значення $\bar{R}_e$, отримані в обох підхо-

дах, дуже близькі до середнього значення відстані початок-кінець, яке дорівнює одиниці.

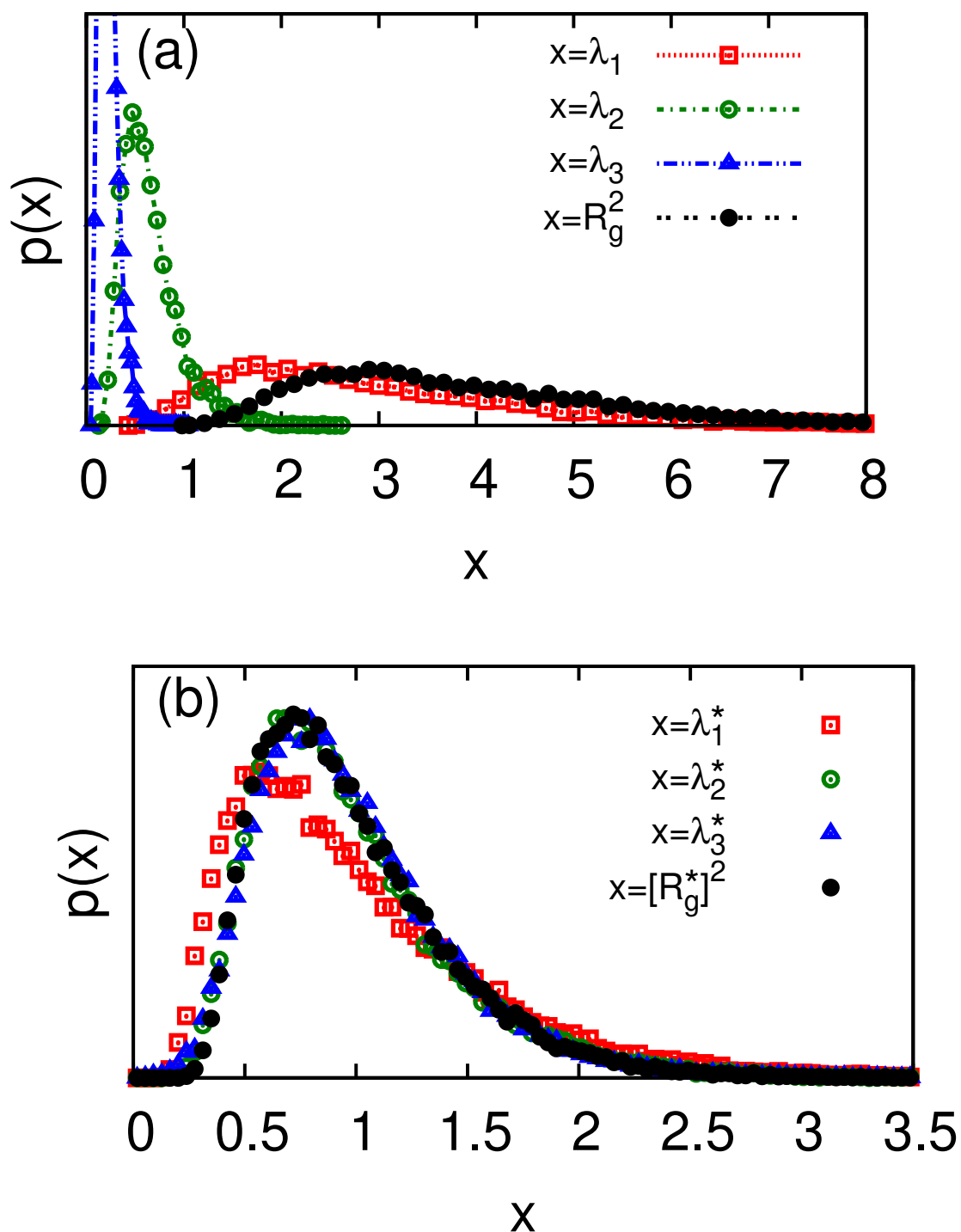


Рис. 2.7. Розподіл ймовірності для власних значень λ_α та квадрату радіусу гірації R_g . (a) Розподіл для не промасштабованих змінних. (b) Розподіл для промасштабованих змінних.

Більшість досліджень щодо розподілу ймовірностей характеристик форми полімерних ланцюгів виконується для випадку гаусового ланцюга, що імітує RW [6, 45, 46, 133–136]. У цьому випадку можлива аналітична оцінка, а також $1/d$ -розклад вимірності, що призводить до певних аналітичних виразів для розподілів ймовірностей $p(\lambda_\alpha)$, а в деяких випадках і для $p(A)$ [6, 133]. З іншого боку, у більшості досліджень, які стосуються таких розподілів ймовірностей для випадку SAW [24, 47, 88, 110], автори в основному концентруються на широких формах таких розподілів і порівнюють їх зі своїми аналогами для RW. Хоча аналітичне рішення для SAW недоступне, є кілька непрямих варіантів, які пропонують певні аналітичні вирази для розподілу ймовірностей характеристик, що нас цікавлять. Один метод був запропонований Скутіо [132] де квадратна форма розподілів $p(\lambda_\alpha)$ була отримана аналітично для RW та перенесена на випадок SAW з іншим набором значень параметрів. Хоча результат є дуже задовільним для співвідношення власних значень $\lambda_\alpha, \lambda_\alpha$, розподіли ймовірностей для $p(A)$ та $p(S)$ є підібрані не точно.

Інший підхід був запропонований Люльєром [137], де він вивів емпіричну формулу (2.9) для розподілу ймовірностей $p(R_g^*)$. Зокрема, автор розглядає статистичні ваги для крайніх випадків колапсу ($R_g^* \rightarrow 0$) та сильно розтягнутих конформацій ($R_g^* \gg 1$), що входять у формулі (2.9) для розподілу ймовірності $p(R_g^*)$. Обидва показники $\alpha_1 = \frac{3}{3\nu-1}$ та $\alpha_2 = \frac{1}{1-\nu}$ залежать виключно від показника Флорі ν (для випадку 3D). Таким чином, це відкриває можливість мати ще одну незалежну оцінку для показника ν , виконуючи апроксимацію $p(R_g^*)$, отриману при моделюванні для формування 2.9 та приймаючи до уваги, що вирази α_1 та α_2 є функціями ν . Застосовуючи цей аналітичний вираз для (2.9) до наших даних моделювання, ми бачимо, що він працює надзвичайно добре (див. Рис. 2.6), даючи оцінку $\nu = 0.601$ для показника Флорі. Він узгоджується з попередніми оцінками, наведеними на рисунках 2.1 та 2.2. Найбільш вірогідне значення є $\bar{R}_g = 0.906$, яке відхиляється приблизно на 10% від середнього значення, рівного одиниці, внаслідок суттєвої асиметрії розподілу. Завдяки цій асиметрії, апроксимація застосована у рівнянні (2.8), по суті не має сенсу. В подальшому підході можна розглянути

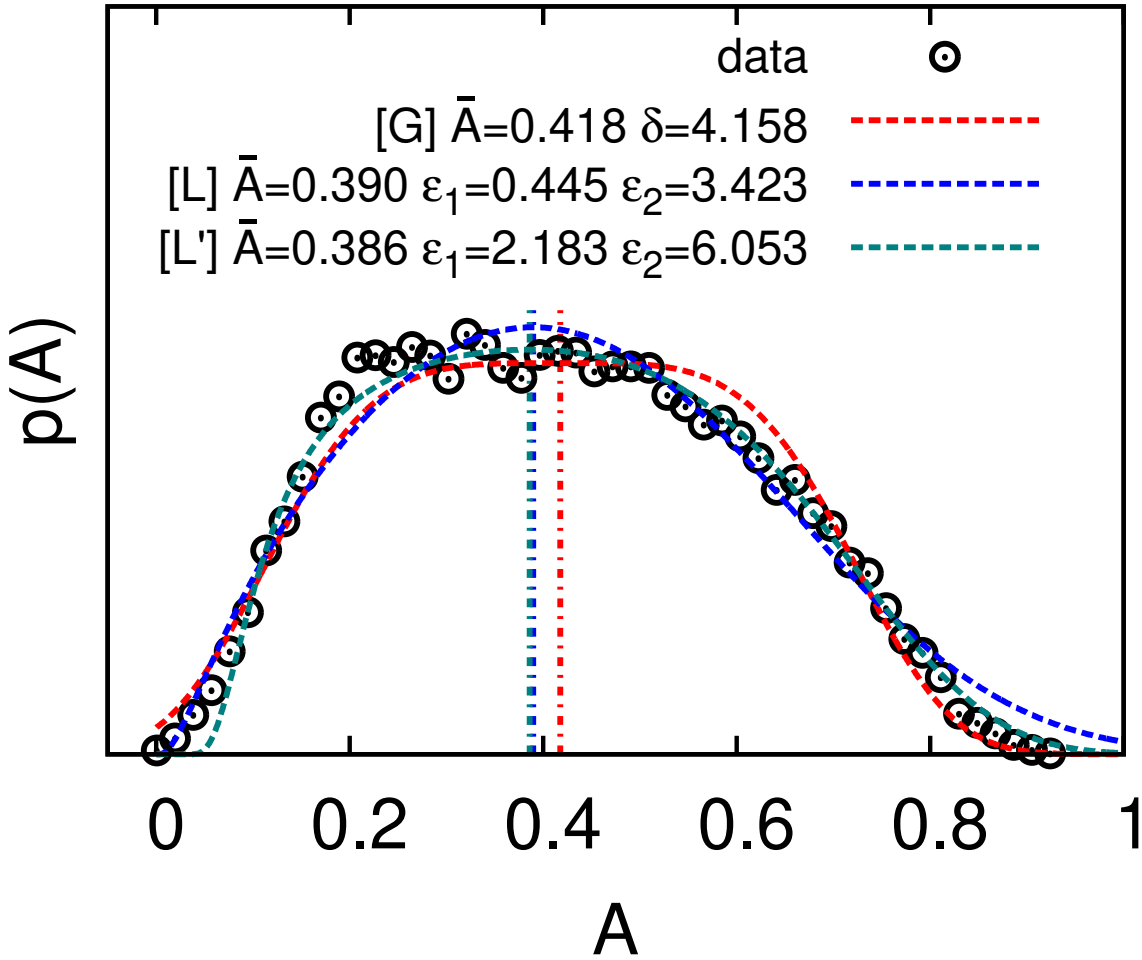


Рис. 2.8. Розподіл ймовірності для $p(A)$ та результат апроксимації згідно з рівняннями (2.8) (позначено як [G]), (2.9) (позначено як [L]) та (2.10) (позначено як [L']). Параметри апроксимації показано на малюнку.

розподіл ймовірності для власних значень тензора гірації $\mathbf{Q}$, показаних на рисунку 2.7(а). Для порівняння ми також відображаємо розподіл ймовірностей їх суми, яка дорівнює R_g^2 . Слід зазначити, що збільшення ширини розподілів відповідає збільшенню відповідних власних значень $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$. Цей факт вже обговорювався в ряді досліджень [24, 47, 88, 110]. Ще один важливий момент щодо того, чи можна розподілити ймовірності для їхніх скейлінгових аналогів $\lambda_\alpha^* = \lambda_\alpha / \langle \lambda_\alpha \rangle$, $\alpha = 1, 2, 3$, можна відобразити на єдиній головній кривій, поки не обговорювався, за винятком роботи [26] і для випадку RW [45]. Виявлено, що розподіл $p(\lambda_\alpha^*)$ не збігається. Відповідні дані нашого моделювання відображені на рисунку 2.7(b), з якого випливає, що: (і) розподіли ймовірностей $p(\lambda_2^*)$, $p(\lambda_3^*)$ та

$p[(R_g^*)^2]$ дуже тісно перетинаються або з невеликим відхиленням, або взагалі без нього і (ii) $p(\lambda_1^*)$ не перетинається. Наразі у нас немає простого фізичного пояснення для (i), але (ii) може бути легко пояснена. Повернемося до рисунка 2.7(a). В границі сильно розтягнутого ланцюга $\lambda_2, \lambda_3 \rightarrow 0$ та $R_g^2 \approx \lambda_1 \geq 1$. Отже при досить великих R_g^2 та λ_1 їх відповідні розподіли повинні перетинатися. З іншого боку в найбільш вірогідному режимі клубка внесок R_g^2 з λ_2 та λ_3 по суті є нульовим. Отже, $R_g^2 > \lambda_1$, і максимальне положення для $p(R_g^2)$ зміщується до більших значень порівняно з положенням для $p(\lambda_1)$, як спостерігається на рисунку 2.7(a). В силу цих двох вимог розподіли по $p(R_g^2)$ та $p(\lambda_1)$ не можуть бути зведені до однієї і тієї ж головної кривої тільки шляхом трансформації скейлінгу. Ми побачили, що розподіл $p(\lambda_1^*)$ можна узгодити з іншими, застосувавши зсув $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1 - \langle \lambda_2 + \lambda_3 \rangle$, що не дивно, оскільки він перетворює зміщене значення на деяке наближення R_g (це не показано на малюнку). Тим не менш, можна зробити висновок про відносну близькість розподілів ймовірностей для скейлінгових властивостей λ_α^* , $\alpha = 1, 2, 3$ та $(R_g^*)^2$, що вказує на сильну ізотропність полімерного ланцюга разом з його власними значеннями. Дійсно, не тільки середні значення для всіх власних значень, масштабовані за одним законом (рисунок 2.1(a)), але й їх розподіл ймовірностей значною мірою це роблять.

Передбачення асимптотики для розподілу ймовірностей характеристик форми, подібне до того, як це робиться для R_g за Люльєром [137]. Дійсно, інтервал малих R_g пов'язаний з згорнутим ланцюгом, тоді як великих R_g пов'язана з сильно розтягнутими конформаціями. Це не стосується асферичності, де невеликі (великі) значення A містять внески з усього спектру конформацій, сферично симетричних (асиметричних). Як було показано в роботі [132], форми розподілів ймовірностей $p(A)$ та $p(S)$ відрізняються для випадків SAW та RW. Отже, репараметризація виразів chi-squared, яка дійсна для RW, не відтворює добре відповідні розподіли для випадку SAW. У цій роботі ми обрали інший шлях: репараметризація виразу, що нагадує Люльєр (2.9), запропоновано для розподілу радіусу гірації та його розширення для розподілу характеристик форми.

Аналогічно випадкам розподілу ймовірностей R_e та R_g ми будемо кумуля-

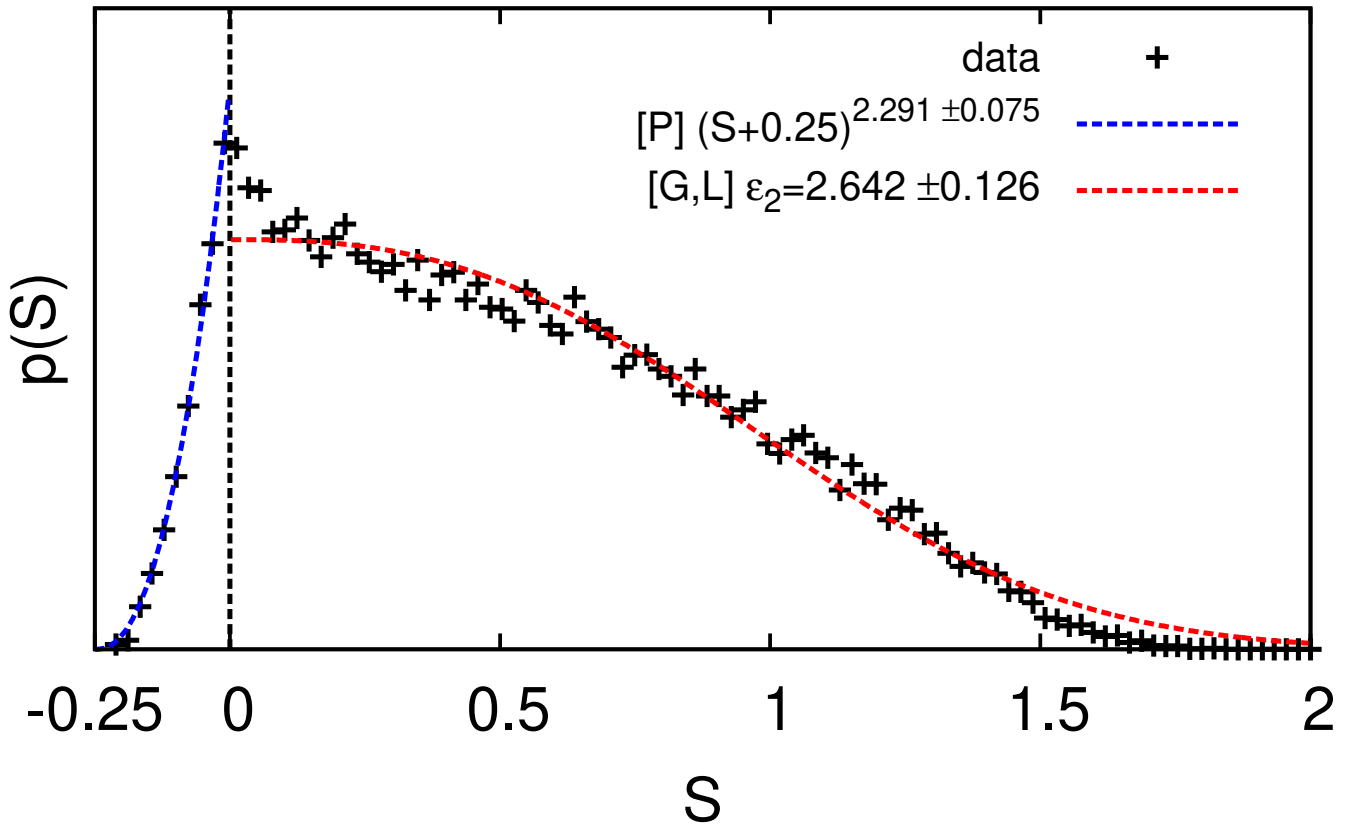


Рис. 2.9. Розподіл ймовірності для $p(S)$ та результат апроксимації згідно з рівнянням (2.11). Параметри апроксимації показано на малюнку.

тивну гістограму розподілу ймовірностей для кожної характеристики форми на основі даних моделювання для $N = 10, 14, 28$ і 40 . Як показано на рисунках 2.1-2.3, протягом цього інтервалу N закони скейлінгу дотримуються достатньо добре і ймовірні розподіли ймовірностей перекриваються. Вивчення такої кумулятивної гістограми, по суті, покращує статистику аналізованих даних.

Форма розподілу ймовірностей $p(A)$ для асферичності, яка показана на рисунку 2.8, вказує на відносно низьку асиметрію і тому ми застосовуємо апроксимацію, використовуючи обидві функціональні форми (2.8) та (2.9). Це дає такі показники: $\delta = 4.158$, $\epsilon_1 = 0.445$ та $\epsilon_2 = 3.423$ і найбільш ймовірні значення $\bar{A} = 0.418$ та 0.390 для $p_G(A)$ та $p_L(A)$. Апроксимація за допомогою форми подібної до Люльє, більше відповідає формі $p(A)$. Іншого наближення можна досягнути, використовуючи розширену форму, яка схожа на форму Люльє

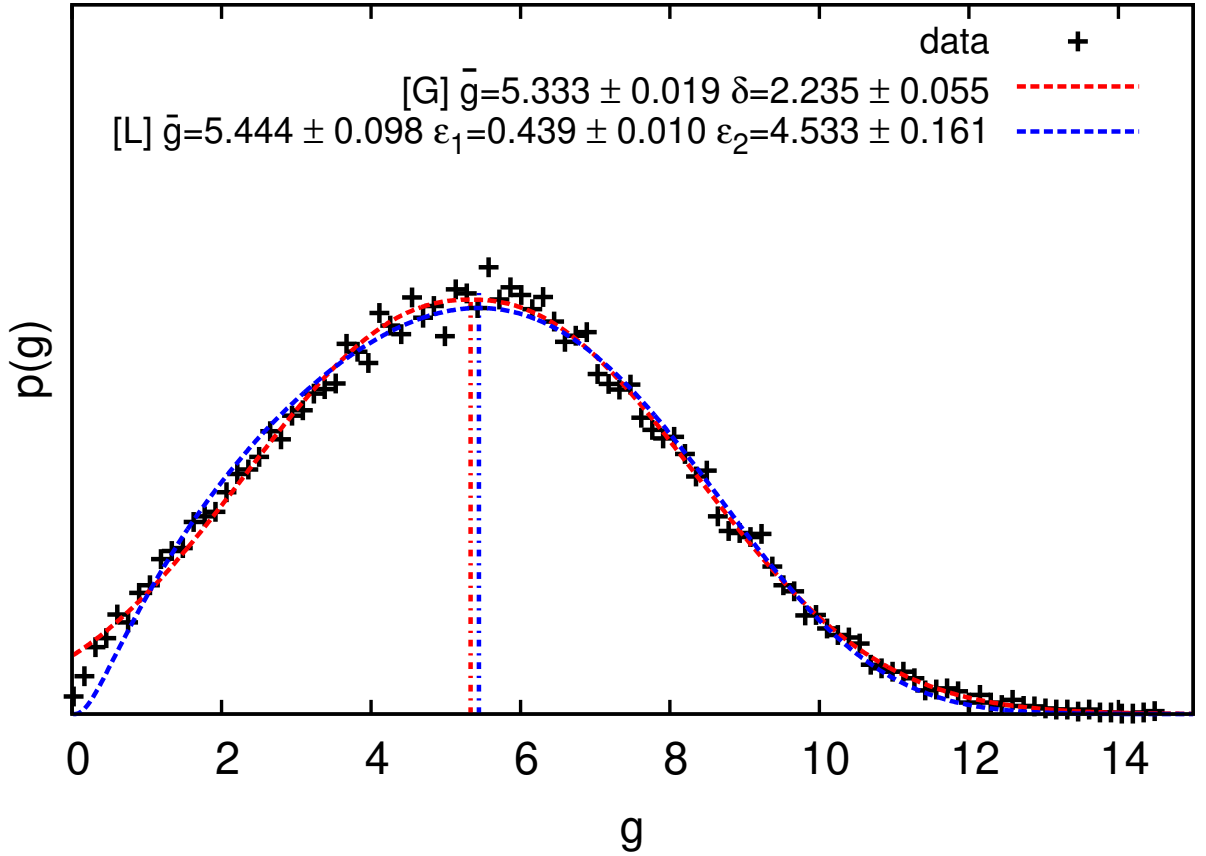


Рис. 2.10. Розподіл ймовірності для $p(g)$ та результат апроксимації згідно з рівнянням (2.8) (позначено як [G]) and Eq. (2.9) (позначено як [L]). Параметри апроксимації показано на малюнку.

$$p'_L(x) = C \exp \left[-\left(\frac{x_1}{x}\right)^{\epsilon_1} - \left(\frac{x}{x_2}\right)^{\epsilon_2} \right], \quad \bar{x} = \left(x_1^{\epsilon_1} x_2^{\epsilon_2} \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right)^{\frac{1}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}. \quad (2.10)$$

У цьому випадку показниками ϵ : $\epsilon_1 = 2.183$ і $\epsilon_2 = 6.053$, а найбільш ймовірне значення для асферичності $\bar{A} = 0.386$. Це дуже близьке до того, яке отримано за формою (2.9). Найбільш вірогідні значення $\bar{A}$ додаються до таблиці 2.1 і при цьому можна бачити, що значення отримане з апроксимації (2.8) є близьке до середнього значення A , тоді як обидва значення отримані за допомогою апроксимації (2.9) та (2.10) є ближче до асферичності RW.

Властивість S , як уже згадувалось вище, розрізняє видовжену ($S < 0$) і сплюснуту ($S > 0$) конформацію ланцюга. Форма його розподілу ймовірностей $p(S)$ є дуже широка, як показано в [7]. Це також помітно відрізняється в цих двох інтервалах значень S (див. Рисунок 2.9). Ми не змогли встановити його

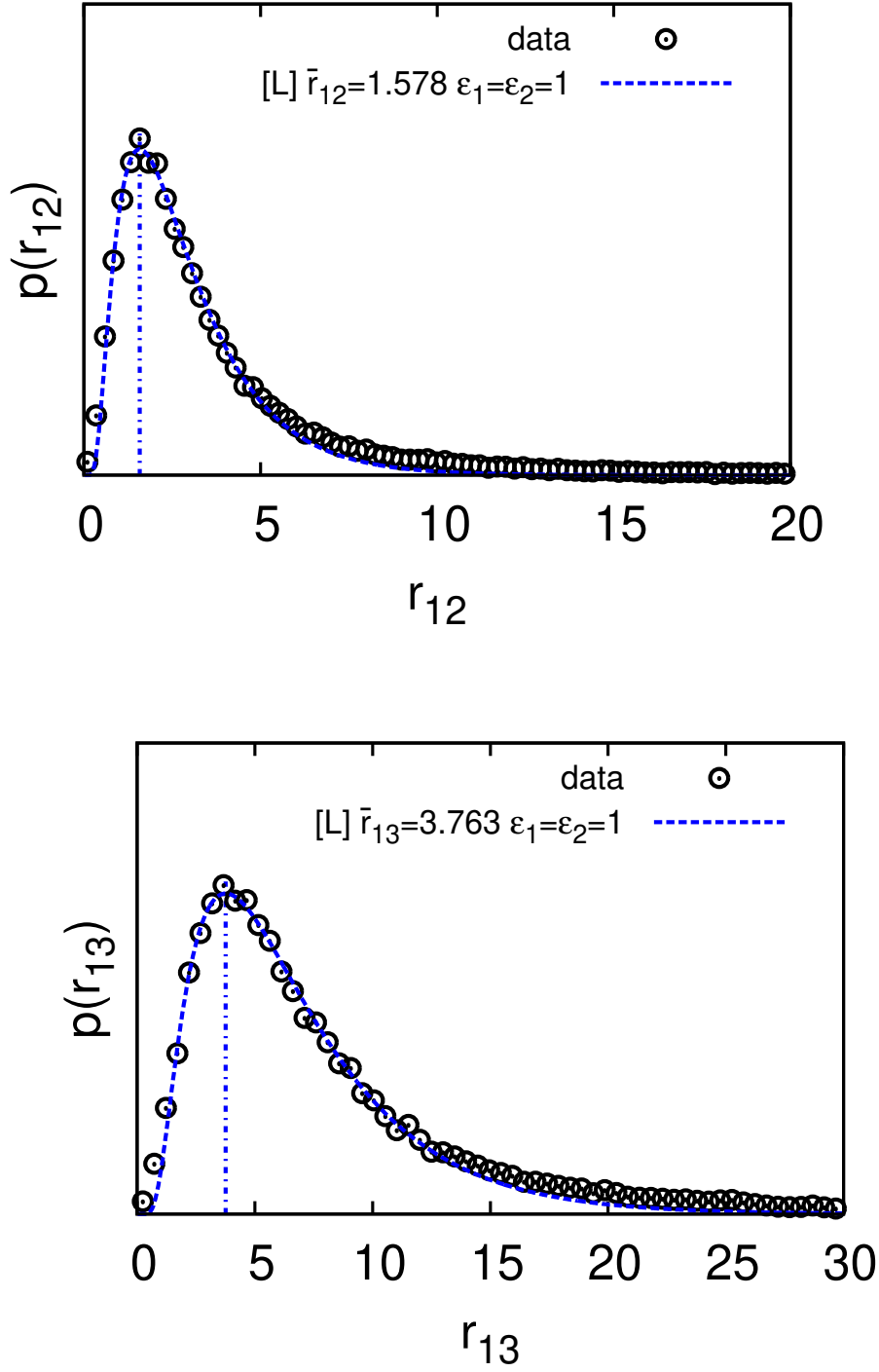


Рис. 2.11. (а) Розподіл ймовірності $p(r_{12})$ та результат апроксимації згідно з рівнянням (2.9) з фіксованими $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$ (позначено як [L]).(b) Теж саме для $p(r_{13})$. Параметри апроксимації показано на малюнку.

за допомогою однієї аналітичної форми, але замість цього обрали два окремих підходи, при $S < 0$ and $S > 0$

$$p(S) = \begin{cases} A(S + 0.25)^\beta, & S < 0, \\ B \exp \left[- \left(\frac{x}{x_0} \right)^{\epsilon_2} \right], & S > 0. \end{cases} \quad (2.11)$$

Аналітичну форма, яка використана для $S > 0$ можна віднести до граничного випадку обох рівнянь (2.10) (при $x_1 = 0$) і тому ця відповідність позначена як [G,L'] на малюнку 2.9. При цьому неможливо визначити найбільш ймовірне значення $\bar{S}$ для видовженості з апроксимації (2.11).

Розподіл ймовірностей $p(g)$ для співвідношення розмірів g показано на малюнку 2.10. Подібно до $p(A)$ він апроксимований за допомогою аналітичних форм (2.8) та (2.9). Це дає відповідні показники $\delta = 2.235$, $\epsilon_1 = 0.439$ та $\epsilon_2 = 4.533$. Найбільш вірогідне значення $\bar{g} = 5.333$ та 5.444. Слід зазначити, що інші підходи оцінюють лише значення $\hat{g}$, яке для RW дорівнює 6 і виявляється більшим ніж 6 для SAW (див. . 2.1)). З рисунка 2.3 видно, що для достовірних оцінок як $\hat{g}$, так і $\langle g \rangle$, потрібно використовувати полімерний ланцюг довший за $N = 40$ (максимальна довжина, використана в цьому дослідженні) і отже не може бути надано в рамках цього дослідження. Тому найбільш ймовірне значення $\hat{g}$, отримане тут, не мають аналогів для порівняння і можуть слугувати вказівкою на високу асиметричність розподілу $p(g)$.

Розподіл ймовірностей $p(r_{12})$ та $p(r_{13})$ має схожу сильно асиметричну форму (див. 2.11(a) та (b)). Обидва були апроксимовані загальним виразом (2.9), даючи показники ϵ_1 та ϵ_2 близькі до 1. Тому в останніх апроксимаціях ми поклали $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$ і отримали при цьому наступні оцінки для найбільш ймовірних значень $\bar{r}_{12}$ і $\bar{r}_{13}$: $\bar{r}_{12} = 1.578$ та $\bar{r}_{13} = 3.763$. Ці значення відрізняються приблизно в 2.5 – 3 рази від аналогів $\langle r_{12} \rangle$ та $\langle r_{13} \rangle$ (див., Таб. 2.1) через високу асиметрію відповідних розподілів.

4. Висновки

Ми проаналізували характеристики форми огрубленої моделі полімерного ланцюга в доброму розчиннику методом дисипативної динаміки. Основною метою

була перевірка універсальності властивостей моделі, не пов'язаних безпосередньо із законами скейлінгу. Ми оцінили характеристики форми, які можна розглядати, як аналоги універсальних коефіцієнтів амплітуди в критичних явищах. Для моделювання використовується не граткова модель для полімерного ланцюга з явним розчинником. Такий метод є обчислювально більш інтенсивніший, ніж їхні граткові аналоги (які досліджуються методом Монте Карло) і не можуть відповідати останнім в чисельній точності. Таким чином ми зосереджуємось на якісному аналізі середніх та найбільш ймовірних значень характеристик форми, а також на формі розподілу їх ймовірностей. Користь від моделювання ланцюгів $10 < N \leq 40$ проявляється в тому, що закони скейлінгу радіусу гірації та власних значень тензору гірації працюють для $N \geq 10$ (рис. 2.1). Властивості форми A і S також виходять на насичення при $N \geq 10$. При цьому r_{12} виходить на насичення при $N > 10$. Тим не менше g та r_{13} вимагають вивчення довших ланцюгів.

Наш аналіз починається з дослідження властивостей скейлінгу компонентів тензора гірації. Ми виявили, що для довжини ланцюга $N \geq 10$ не тільки кінцева відстань і радіус обертання, але і всі три власні значення тензору гірації масштабуються за однаковим законом скейлінгу. Значення показника Флорі ν , який ми отримали для кожної з цих властивостей незалежно, в межах точності наших симуляцій є близький до теоретичної оцінки $\nu = 0.588$. Згідно аналітичних виразів можна сподіватися, що характеристики форми ланцюга будуть незалежними від N в одному і тому самому інтервалі довжини ланцюга. Це було перевірено шляхом побудови кожної з них в залежності від N . Середні значення для характеристик форми оцінювались шляхом усереднення їх відповідних значень, отриманих у кожному випадку протягом певних інтервалів для різних довжин ланцюга N . Визначено, що середні значення для асферичності та видовженості добре співпадають з відповідними результатами, отриманими за допомогою інших підходів, тоді як анізотропія форми вимагає моделювання довших ланцюгів. Процедура усереднення цих властивостей виявляється досить неоднозначною, оскільки розподіли ймовірностей для всіх характеристик форми є широкими, а багато з них є асиметричними. Тому середні значення можна розглядати, як найбільше ймовірні

значення кожної характеристики. Це можна виконати числовою апроксимацією розподілу ймовірності для кожної характеристики за певними аналітичними виразами та визначивши найбільш ймовірне значення на основі позицій максимумів.

Далі ми почали з аналізу розподілів ймовірностей для відстані початок-кінець та радіусу гірації. У першому випадку були відтворені відомі аналітичні асимптотики де Клуазо-де Жена, тоді як для другого було знайдено, що аналітичний вираз Люльєра є дуже точним, що дає ще одну незалежну оцінку для показника Флорі ν . Аналітичні вирази в обох випадках ґрунтуються на основі аналізу конформаційної статистики, яку складніше застосувати до аналізу характеристик форми. Для останнього випадку ми пропонуємо аналітичні вирази, які ґрунтуються на використанні форми Люльєра, а для симетричних розподілів - на використанні узагальненого розподілу Гауса. Це призводить до простих аналітичних виразів з коефіцієнтами та показниками, знайденими в результаті числової апроксимації даних моделювання. Це дозволяє нам доповнювати середні значення властивостей форми з їхніми найбільш ймовірними значеннями, знайденими як максимуми відповідного розподілу. Це дослідження можна інтерпретувати, як чергове підтвердження доцільності використання м'якого огрубленого потенціалу для опису полімерного ланцюга з самоуниканням. Не тільки скейлінгові властивості початок-кінець та радіус гірації таких ланцюгів добре узгоджується з наявними теоретичними даними, але також і середні значення властивостей форми і їх розподіл ймовірностей виявилися близькими до відповідних результатів, отриманих результатів моделювання ґраткових моделей методом Монте Карло.

РОЗДІЛ 3

ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИ ЗІРКОВИХ ПОЛІМЕРІВ

В попередньому розділі ми досліджували характеристики форми лінійних полімерів у доброму розчиннику, використовуючи метод дисипативної динаміки. Ми показали, що асферичність, видовженість та деякі інші властивості форми ланцюгів є універсальними. У цьому розділі ми будемо розглядати властивості форми полімерів з більш складною топологією, а саме: зіркових полімерів різної функціональності. Крім того, ми будемо досліджувати вплив якості розчинника на форму полімеру. Зіркові полімери представляють собою найпростіший випадок розгалужених полімерів, які складаються з f лінійних ланцюжків з'єднаних з центральним ядром. Центральне ядро може бути атомом, молекулою або макромолекулою. Ми розглянемо п'ять різних моделей зіркових полімерів: одну модель гомогенної полімерної зірки та чотири варіанти гетерогенних моделей. У всіх п'яти випадках молекулярна вага полімерів є однаковою. Характеристики форми таких систем будуть досліджені в умовах поганого, доброго та θ -режиму розчинника. На основі аналізу конкуренції між ентальпійними та ентропійними вкладками у вільну енергію та дослідження асферичності індивідуальних гілок зіркового полімеру нами буде запропоновано детальне пояснення природи ефекту суттєвого зростання асферичності в умовах θ -режиму розчинника розчинника. Як і раніше, ми будемо використовувати метод дисипативної динаміки. У випадку дослідження впливу функціональності полімеру ми проведемо порівняння результатів дисипативної динаміки з результатами, отриманими у попередніх роботах за допомогою відомих анзаців та різноманітних симуляційних методів.

1. Характеристики форми зіркових полімерів в залежності від типу розчинника

1.1. Модель і деталі комп'ютерного моделювання

Як вже відмічалось вище, наше дослідження ґрунтується на використанні методу мезоскопічного моделювання, представленого методом дисипативної динаміки. У цьому випадку мономерні полімери і розчинники, які відповідають певним групам атомів, моделюються м'якими відштовхувальними сферами однакового розміру. Таким чином метод дисипативної динаміки дозволяє враховувати ефекти як зіркоподібної топології полімерних макромолекул, так і якість розчинника, рівноправно розглядаючи взаємодії між усіма частинками системи.

Для моделювання зіркових полімерів з метою дослідження поведінки їх характеристик форми в залежності від типу розчинника ми використовуємо наступні приведені величини: довжина, яка вимірюється в одиницях діаметру мономерів та енергія, яка вимірюється в одиницях $k_B T$, де k_B є постійна Больцмана і T - температура. Як і в попередньому розділі приведена густина означена наступним чином: $\rho^* = (N + N_s)/V = 3$, де N_s є число частинок розчину і V є об'єм системи. Величина інших параметрів є: $\gamma = 6.75$, $\sigma = \sqrt{2\Gamma} = 3.67$. Ми розглядаємо три типи гілок: сольвофільні (з мономерами сорту A), сольвофобні (з мономерами сорту B) та із змінною сольвофобністю (з мономерами сорту C). Їхнє число в молекулі є f_A , f_B і f_C , відповідно. Тип зірки позначається як $(f_A : f_B)$, при цьому $f_C = f - f_A - f_B$. Сорт мономерів розчинника позначається як S . Значення для параметра відштовхування a визначається типом мономерів, а саме: $a_{AA} = a_{BB} = a_{CC} = a_{SS} = a_{AS} = 25$ і $a_{BS} = 40$. Величина a_{CS} змінюється в межах від 25 (сольвофільна гілка) до 40 (сольвофобна гілка). Ми також розглянули три типи моделей для зіркового полімеру з гілками, які мають: (i) мономерні типи A і C , (ii) мономерні типи B і C (i) та мономерні тільки типу C . Таким чином ми маємо фіксовану сольвофобність для гілок типу A і B і змінну для гілок типу C . Це не означає, що зміни у сольвофобності у гілок типу C досягаються лише за

рахунок зміни властивостей розчинника чи завдяких зміні зовнішніх умов (таких, як температура). Ми припускаємо можливість для синтезування гілок з бажаною сольвофобністю (наприклад комбінуючи різні групи), які можуть бути використані в таких зіркових полімерах. Звичайно це припущення є зручним теоретичним узагальненням, мета якого описати широкий інтервал різних випадків, і ми розуміємо, що частина з них не може бути синтезована. Тим не менше ми у змозі привести кілька відповідних експериментальних ситуацій. Наприклад для зіркових полімерів, які комбінують наявність аліфатичних гілок з гілками, які мають кислотні групи $COOH$ (або основні групи $-NH_2$), зміни PH розчину будуть впливати на кислотні (основні) групи, а їх вплив на конформації аліфатичних гілок буде значно меншим [138]. І навпаки, зміни у типі неполярного розчинника буде впливати на конформації неполярних (аліфатичних, ароматичних груп або їх комбінацій в межах однієї гілки) гілок і в значно меншій мірі на конформації полярних гілок. Ці приклади обґрунтовують, щонайменше частково, логіку, на якій ґрунтується наш вибір набору варіантів моделей, які ми розглядаємо тут. Накинець слід зауважити, що теоретичні дослідження, подібні до наших, дозволяють певні екстраполяції хімічної архітектури, яка навряд чи може бути реалізована експериментально, проте є корисними у розумінні властивостей полімерів в певних екстремальних режимах.

Ми розглядаємо чотири гетерогені зірки та одну гомогену зірку (див. Рис.3.1). Кожна зірка складається з $f_A + f_B + f_C = 8$ однакової довжини мономерів $N_f = 8$ приєднаних до центрального мономера (червона сфера). Загальна кількість мономерів полімеру є $N = 65$. Лінійний розмір симуляційної комірки рівний чотирьом радіусам гірації однієї гілки в режимі клубка. Для кожної гетерогеної зірки ми виконуємо 2×10^6 кроків при моделюванні методом дисипативної динаміки, для гомогеної зірки для кожного значення a_{CSO} було розглянуто 6×10^6 кроків.

Для того, щоб оцінити помилки у статистиці певної характеристики x , ми розділили часову траєкторію на чотири рівних інтервали. У кожному інтервалі i ми порахували їхні прості парціальні середні значення $\langle x \rangle^{[i]}$ і відповідні гістограми

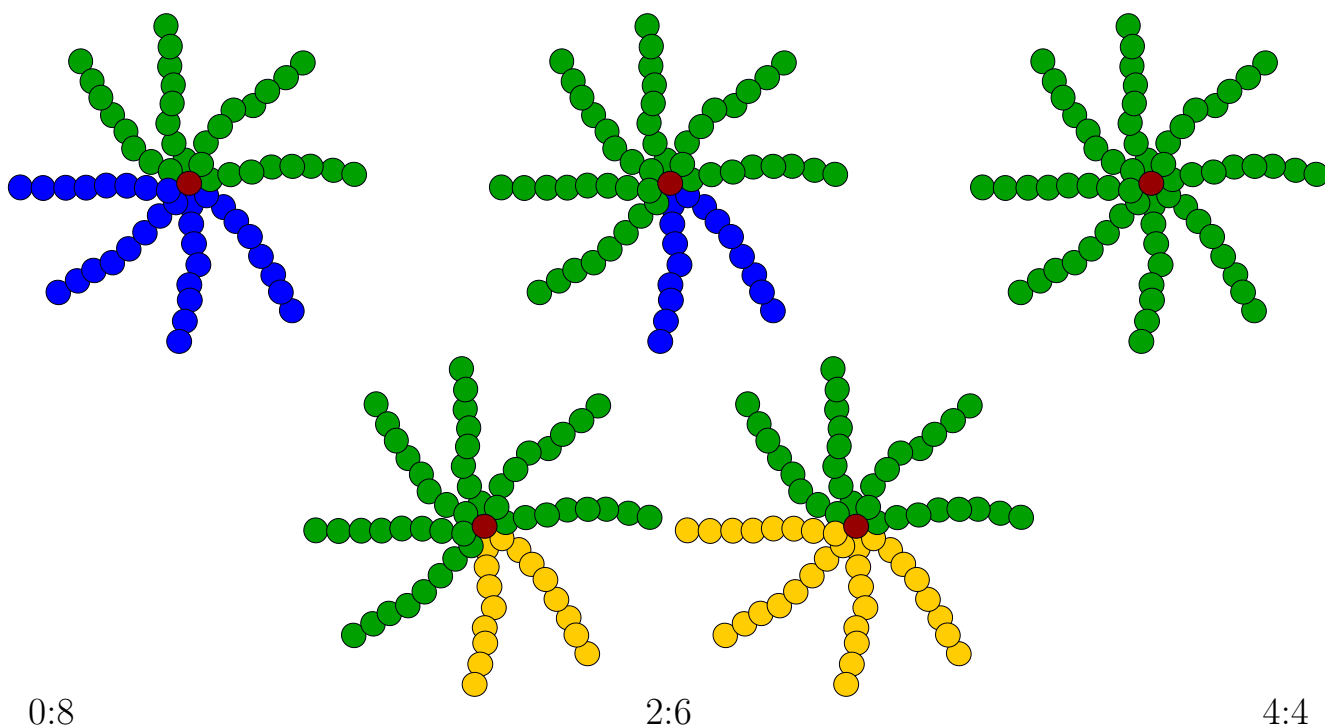


Рис. 3.1. Ілюстрації зірок, які розглядаються в цій роботі. Кожна зірка складається з $f_A + f_B + f_C = 8$ гілок однакової довжини $N_f = 8$ мономерів, з'єднаних з центральним ядром (червона сфера). f_A та f_B вказує на кількість сольвофільних та сольвофобних гілок. Для гомогеної зірки ($f_A = 0$, $f_B = 0$ і надалі вона позначається як (0:0), всі гілки з $f_C = 8$ мають однакову сольвофобність, яка змінюється від доброго до поганого режиму розчинника. Для гетерогених зірок (4:0, 2:0, 0:2, 0:4), сині f_A гілки не змінюється свою сольвофобність, залишаючись завжди сольвофільними, а жовті f_B гілки - сольвофобними, тоді як сольвофобність зелених f_C гілок змінюється.

їх розподілів $P^{[i]}(x)$. Помилки показані на рисунках. Якщо їх величина є меншою, ніж розмір відповідного символу, то вони не вказуються.

1.2. Радіус гірації та асферичність

Наше дослідження ми почнемо з аналізу залежності радіусу гірації R_g зіркового полімеру від типу розчинника. Тип розчинника визначається вибором a_{CS} і міняється від доброго ($a_{CS} = 25$) до поганого ($a_{CS} = 40$). Результати цього аналізу приведені на Рис.3.2. Розглянемо спочатку випадок гомогеної зірки (0 : 0), коли a_{CS} збільшується від 25 до 40. При цьому якість розчинника погіршується, що в свою чергу призводить до зміни конформації гілок від стану клубка до стану

колапсу. Внаслідок цього, R_g зменшується плавно від 5.8 до 2. Для гетерогених зірок з фіксованими сольвофільними гілками (4 : 0 та 2 : 0) значення R_g при $a_{CS} = 25$ є таке саме як і для гомогеної зірки. Але при $a_{CS} = 40$ радіус гірації обох зірок (4 : 0) та (2 : 0) має вище значення через те, що гілки типу f_A перебувають все ще у стані клубка, тоді як гілки типу f_C є вже в стані колапсу. З іншого боку гетерогенні зірки з фіксованими сольвофобними гілками (0 : 2) і (0 : 4) мають таке ж значення R_g при $a_{CS} = 40$, як і для гомогеної зірки при нижчому значенні $a_{CS} = 25$. Очевидно це тому, що при $a_{CS} = 25$ тільки гілки типу f_C є в режимі клубка, тоді як гілки типу f_B є завжди в режимі колапсу.

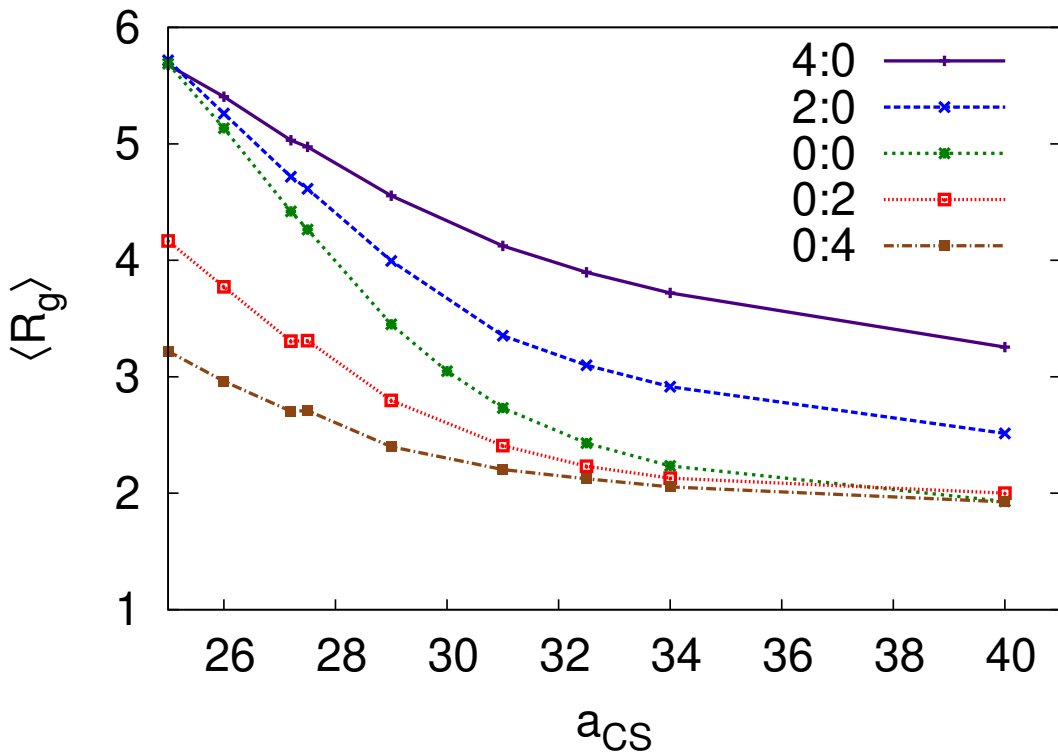


Рис. 3.2. Середнє значення радіусу гірації $\langle R_g \rangle$ полімерної зірки ($f_1 : f_2$) як функція якості розчинника a_{ps} . Тут f_A є число сольвофільних гілок і f_B є число сольвофобних гілок. Решта $f_C = f - f_A - f_B$ гілок типу f_C мають змінну сольвофільність. Параметр a_{ps} описує різницю між добрим ($a_{ps} = 25$) і поганим ($a_{ps} = 40$) розчинником. Зелена лінія відповідає гомогенній зірці з гілками $f_C = f$ і позначена як (0 : 0). Тут радіус гірації є представлений в одиницях діаметру мономерів σ .

В методі дисипативної динаміки всі мономерні є м'якими і можуть перети-

натися, на відміну від моделі твердих сфер. Щоб кількісно оцінити цей ефект, ми аналізуємо упаковку ϕ мономерів в залежності від якості розчинника, див. Рис. 3.3.

$$\phi = \frac{N_b \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{glob}} \quad (3.1)$$

де N_b це кількість мономерів в зірковому полімері, r радіус одного мономера і V_{glob} це об'єм, який замає зірка. Цей об'єм можна виразити як $V_{glob} = \frac{4}{3} \pi R^3$, де R радіус еквівалентної сфери з таким самим об'ємом як і в зірковому полімері. Оцінка для R отримана виходячи з його співвідношення з радіусом гірації R_g . У якості першого наближення можна скористатися співвідношенням $R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$, яке реалізується для твердих сфер. На Рис. 3.3 також зображено упаковку, яка має відношення до двох граничних випадків. Ці випадки позначені як (a): випадок коли всі гілки в зірці є в розтягнутій конформації, (b), випадок, коли зірковий полімер представлений компактним об'єктом щільно упакованих твердих сфер. В режимі доброго розчинника, при $A_{CS} = 25$, значення упаковки є приблизно $\phi \approx 0.28$, що є близьким до випадку (a). При $a_{CS} = 30$ упаковка перетинає лінію (b). Із збільшенням a_{CS} упаковка також зростає, і у випадку поганого розчинника, при $a_{CS} = 40$, $\phi = 1.4$. Це вказує на сильне перекривання мономерів, як наслідок, сильно стиснутий стан зіркового полімеру.

Перейдемо тепер до дослідження впливу якості розчинника на асферичності зірки. Гістограми $P^{[i]}(A)$ для розподілу асферичності в кожному інтервалі $[i]$ для A є показані на Рис. 3.4 для випадку гомогеної зірки при $a_{CS} = 27.5$. Це значення було оцінено раніше [10] як таке, що описує θ -умови для подібної моделі зіркового полімеру. Як можна бачити, дані, отримані для кожного з $P^{[i]}(A)$, сліду-ють одній і тій самій кривій. Форма цієї кривої подібна до тої, яка спостерігалася для випадку лінійного полімерного ланцюга [9] і може бути добре апроксимована розподілом типу розподілу Люл'єра:

$$P_L(A) = B \exp \left[- \left(\frac{A'}{A} \right)^{\epsilon_1} - \left(\frac{A}{A'} \right)^{\epsilon_2} \right], \quad A_{max} = A' \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right)^{\frac{1}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}. \quad (3.2)$$

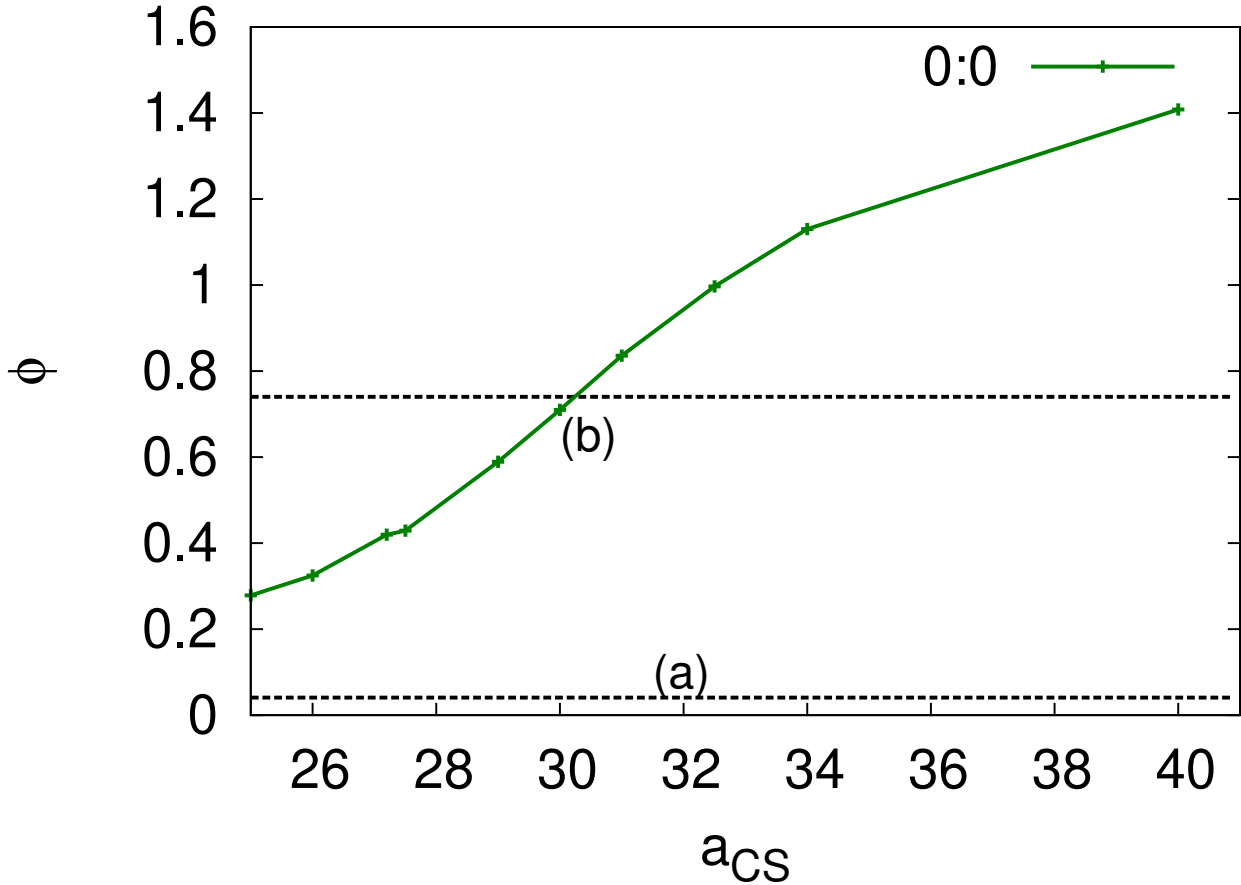


Рис. 3.3. Суцільна лінія: упаковка ϕ гомогенної зірки (0 : 0) при різних значеннях параметру гідрофобності мономерів a_{CS} . Штрихована лінія: упаковка у випадку, коли всі гілки є повністю випрямленими (a) і коли вони є тісно упаковані (b)

Тут A_{max} є положення максимуму для $P_L(A)$ та B, A', ϵ_1 і ϵ_2 є параметром підгонки. Виконано окрему підгонку до форми заданої рівнянням (3.2) для кожного з $P^{[i]}(A)$, яка дає набір параметрів $B^{[i]}, A'^{[i]}, \epsilon_1^{[i]}, \epsilon_2^{[i]}$ і $A_{max}^{[i]}$. Цей набір дає відповідні середні для кожного з цих параметрів та їхні стандартні відхилення, які отримані в рамках цього набору. Така сама процедура використана для усіх значень $a_{CS} = 25 - 40$. Результат для звичайного усереднення асферичності $\langle A \rangle$, усереднене положення максимуму A_{max} , разом з відповідними похибками зображено на Рис. 3.5. Подібно до результатів, показаних на Рис. 3.4, значення $\langle A \rangle$ є вище за відповідне значення A_{max} . Проте зміни, які мають обі характеристики при зміні a_{CS} , є дуже схожими. А саме: обидві характеристики зростають у інтер-

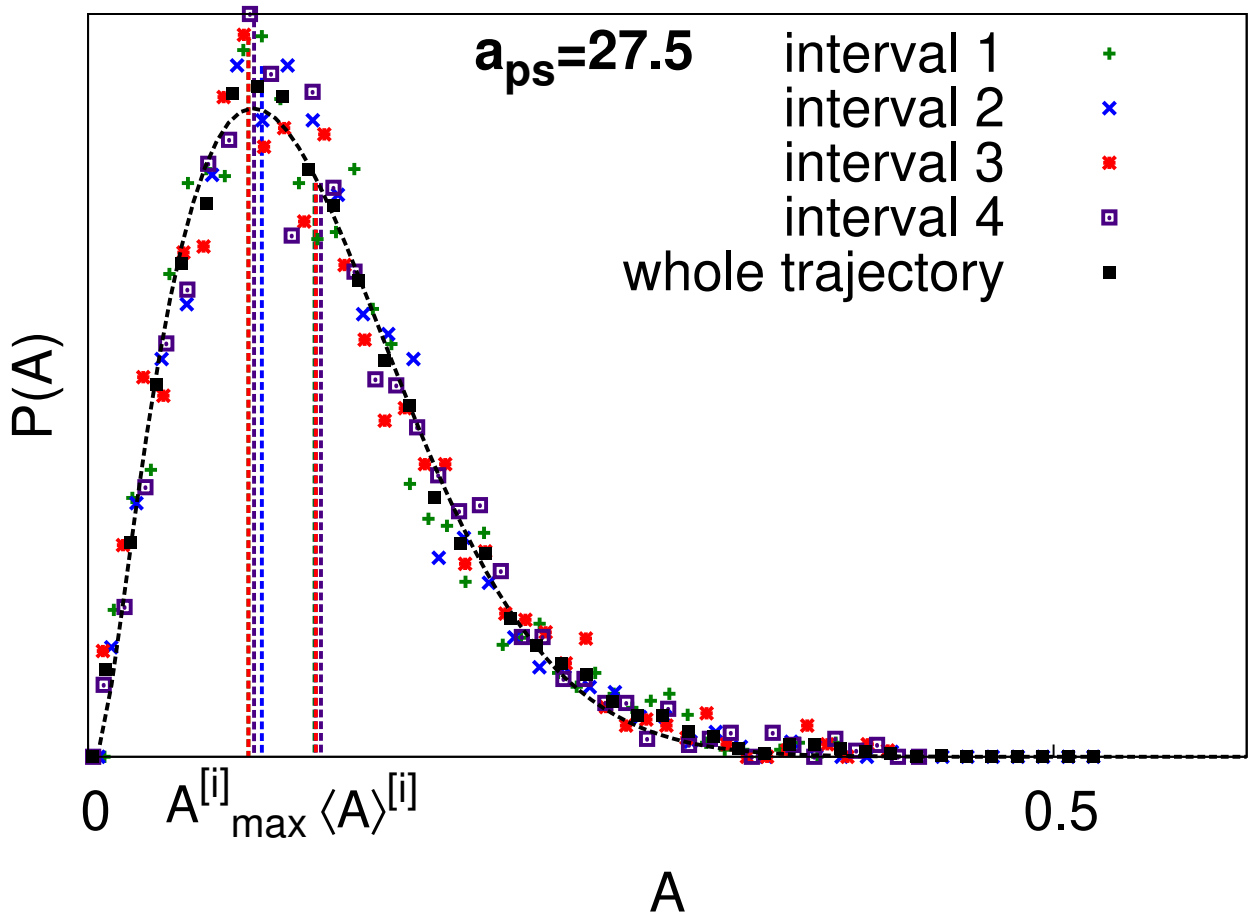


Рис. 3.4. Розподіл асферичності A гомогенної зірки в розчиннику якості $a_{CS} = 27.5$ для інтервалів: 1: $0 < N_{stp} < 15 \cdot 10^5$, 2: $15 \cdot 10^5 < N_{stp} < 3 \cdot 10^6$, 3: $3 \cdot 10^6 < N_{stp} < 45 \cdot 10^5$, 4: $45 \cdot 10^5 < N_{stp} < 6 \cdot 10^6$ та для всього інтервалу моделювання $0 < N_{stp} < 6 \cdot 10^6$. Чорна крива відповідає результату апроксимації згідно рівняння (3.2).

валі $25 < a_{CS} < 29$, піки розміщений приблизно при $a_{CS} = 29$, і при подальшому збільшенні a_{CS} вони спадають. У обох випадках максимуми розміщені у інтервалі $27 < a_{CS} < 29$. Цей інтервал містить значення $a_{CS} = 27.5$, яке отримали у роботі [10] при оцінці величини θ -точки для такої самої моделі. Для того, щоб зрозуміти причину цього максимуму при θ -умовах, розглянемо асферичність гетерогених зірок, зображених на Рис.3.6. Випадки $(2 : 0)$ та $(4 : 0)$ при $a_{CS} = 25$, подібні до випадку гомогенної зірки $(0 : 0)$ при такому ж самому значенні a_{CS} . В цих випадках всі гілки знаходяться в режимі клубка. Тому для таких зірок значення асферичності $\langle A \rangle$ буде рівне 0.105. Для випадків $(0 : 2)$ та $(0 : 4)$ при значенні $a_{CS} = 40$

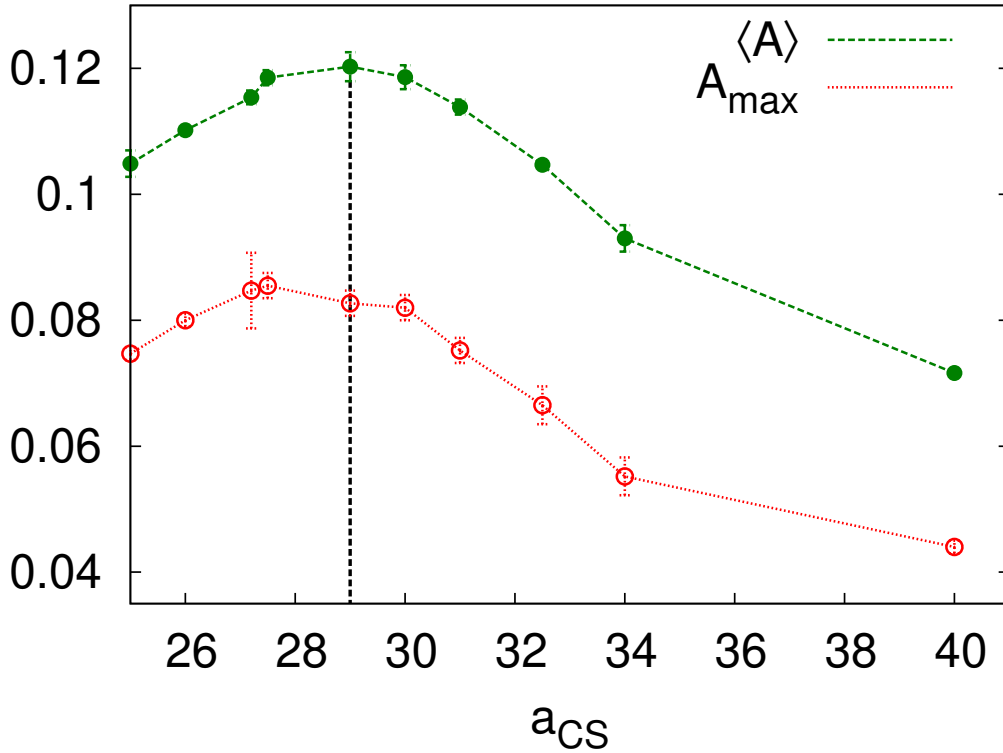


Рис. 3.5. Асферичність гомогенної зірки як функція сольвофобності її гілок a_{CS} . Тут $\langle A \rangle$ і $A_{\max}$ є середнє та максимальне значення A , знайдене з розподілу (3.2).

всі гілки знаходяться в режимі колапсу. Знову ж таки, це відображає випадок гомогенної зірки $(0 : 0)$ при $a_{CS} = 40$. Тому не дивно, що значення $\langle A \rangle$ для таких гетерогених зірок є близьким до значення відповідної гомогенної зірки і є рівним 0.075. Випадки $(0 : 2)$ та $(0 : 4)$ при $a_{CS} = 25$ мають вище значення $\langle A \rangle = 0.12$, таке саме як для випадку $(2 : 0)$ та $(4 : 0)$ при $a_{CS} = 40$. Таке велике значення $\langle A \rangle$ спостерігається тому що у всіх цих випадках частина гілок у зірці перебуває у режимі клубка, а частина в режимі колапсу. Важливо зазначити, що таке ж значення $\langle A \rangle = 0.12$ також спостерігається для гомогенної зірки $(0 : 0)$ в інтервалі $25 < a_{CS} < 29$. Це наводить нас на думку, що максимум $\langle A \rangle$ для $(0 : 0)$ зірки, може мати відношення до співіснування обох конфігурацій, клубка та колапсу гілок, в режимі θ -розчину.

На Рис.3.7 зображено гомогенну зірку у трьох різних умовах, а саме: при наявності доброго, поганого та θ -розчинника. Ці три випадки можуть бути розгля-

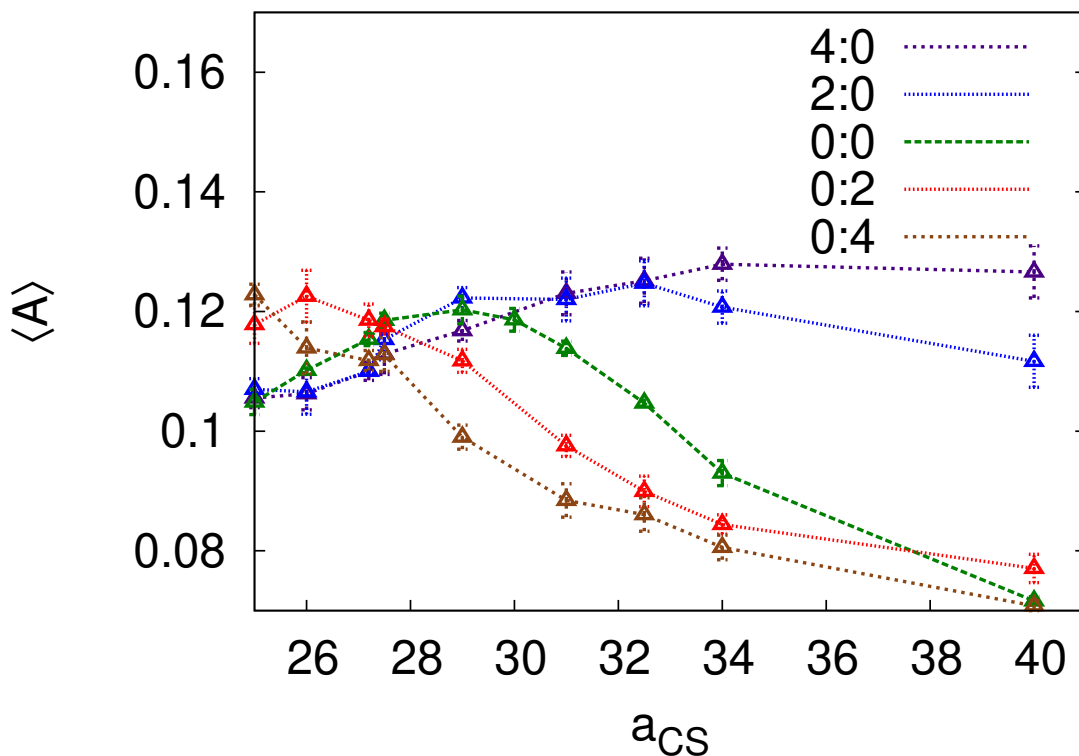


Рис. 3.6. Асферичність A полімерної зірки ($f_A : f_B$) як функція якості розчинника a_{CS} (сольвофобність мономерів сорту C). Тут f_A є число сольвофільних гілок і f_B є число сольвофобних гілок. Параметр a_{CS} приймає значення, які визначають якість розчинника: добрий розчинник ($a_{CS} = 25$) і поганий розчинник ($a_{CS} = 40$). Зелена лінія відповідає гомогенній зірці ($0 : 0$) з усіма гілками змінної розчинності.

нуті в тремінах конкуренції ентальпійного та ентропійного вкладу у вільну енергію $F = U - TS$, де T це температура. Випадок доброго розчинника ($a_{CS} = 25$) зображено на Рис.3.7(а). Тут всі гілки перебувають в режимі клубка та оточені сольватаційною оболонкою. В цьому випадку виникає ефективне відштовхування між гілками, що призводить до не нульового внеску ентальпії U у вільну енергію F . У випадку поганого розчинника (Рис.3.7(с)), виникає відштовхування між гілками та розчинником, що призводить до колапсу, це пояснюється як ефективне притягання між гілками за посередництвом розчинника. У цьому випадку внесок від U у вільну енергію є також не нульовим. Проміжний випадок, коли полімер перебуває у θ -розчині, характеризується нульовим вкладом від ентальпії і поведінка вільної енергії у цьому випадку визначається лише ентропією. Як наслідок,

всі гілки стають ідеальними ланцюгами і їхні конформації не корелюють між собою, тобто конформаційна поведінка кожного з них може бути інтерпретованою за допомогою випадкового блукання. Це може приводити до співіснування обох конфігурацій: клубкової та колапсованої, як це показано на Рис.3.7(b).

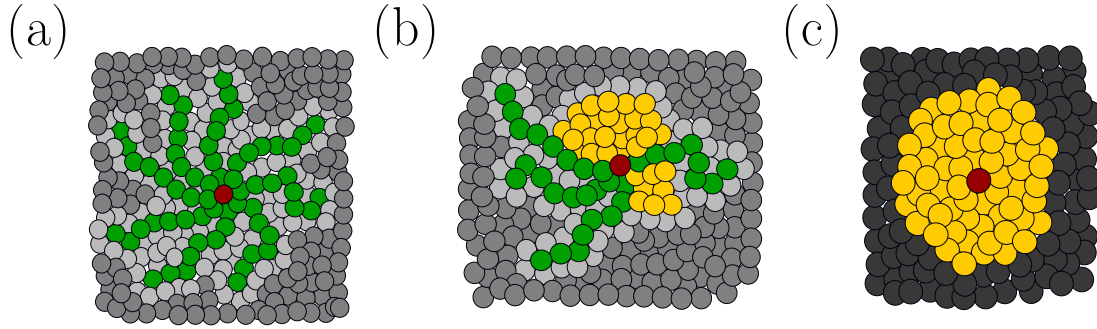


Рис. 3.7. Схематична ілюстрація для конформації окремих гілок гомогенного зіркового полімеру (0 : 0) у різних режимах: (a) - добрий розчинник, (b) θ -режим, (c) поганий розчинник.

Для підтвердження такої інтерпретації поведінки зіркового полімеру в θ -розчині, ми зробили аналіз конфігурацій по окремих гілках зіркового полімеру. На Рис.3.8 зображено розподіл $p(\alpha)$ асферичності α індивідуальних гілок для гомогеної зірки при $a_{CS} = 25, 27.5, 30$ та 40 . Загальна форма такого розподілу вказує на присутність двох максимумів. Тому ми апроксимували дані подвійним розподілом Гауса

$$p(a) = A' \exp \left[-\left(\frac{x - \alpha'}{\sigma'} \right)^2 \right] + A'' \exp \left[-\left(\frac{x - \alpha''}{\sigma''} \right)^2 \right], \quad (3.3)$$

де A' та A'' є відповідними ваги, α' та α'' - позиція максимумів, σ_1 та σ_2 дисперсія. Результати апроксимації для A' , A'' , α' та α'' зібрані в таблиці 3.1. Вимірювання асферичності індивідуальних гілок та їх розподіл є важко міряти експериментально. Через це не можна так просто пов'язати ці характеристики з певними (експериментально вимірюваних) фізичними властивостями. Проте такі розподіли відіграють роль зручного технічного засобу для того, щоб (i) підтвердити наявність двох максимумів у розподілі в умовах, близьких до умов θ -точки, і (ii) спостерігати перерозподіл їх відповідних ваг при зміні у сольвофобності гілок гомогенного зіркового полімеру.

a_{CS}	25	27.5	30	40
α'	0.257	0.225	0.212	0.205
A'	1.056	1.266	1.289	1.811
α''	0.555	0.512	0.435	0.402
A''	1.683	1.617	1.587	1.514

Табл. 3.1. α' та α'' позначають положення максимумів, A' and A'' - відповідні ваги розподілів Гауса.

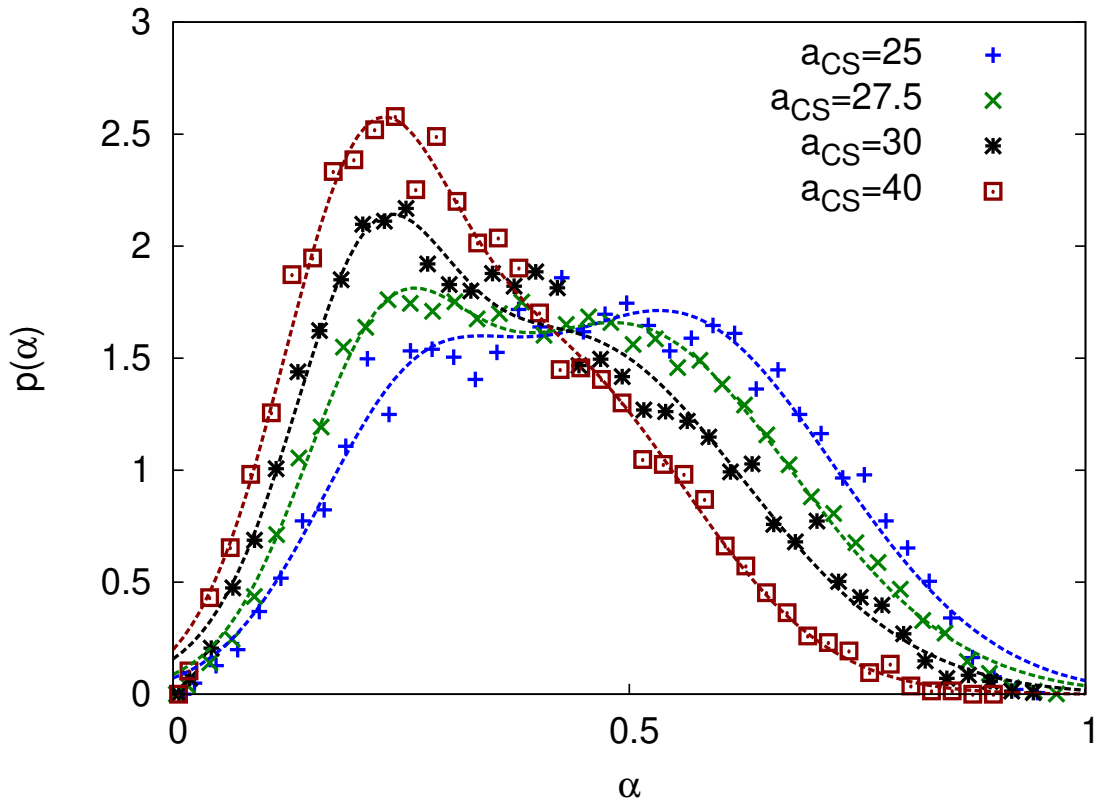


Рис. 3.8. Розподіл асферичності $p(\alpha)$ індивідуальних гілок гомогенної зірки при різних значеннях сольвофобності її гілок a_{CS} .

На основі цього результату та форми розподілу $p(\alpha)$ можна зробити такі висновки. У всіх випадках $a_{CS} = 25 - 40$ ми бачимо співіснування типових конформацій. Одну з маленькою асферичністю $\alpha' \approx 0.2 - 0.26$, та іншу з великою асферичністю $\alpha'' \approx 0.4 - 0.56$. Для випадку $a_{CS} = 40$ переважають конформації з низькою асферичністю, поки $A' > A''$. Тут усі гілки перебувають у колапсованому стані і розподіл має один максимум біля $\alpha' = 0.25$. З іншого боку, при $a_{CS} = 25$ ми маємо $A' < A''$, тому конформації з великою асферичністю переважають. Це

пов'язано з тим, що гілки перебувають в режимі клубка. При $a_{CS} = 27.5 - 30$ розподіл має два максимуми. Це підтверджує співіснування двох конформацій, а саме: гілок в колапсованому режимі та в режимі клубка. Таким чином, в умовах θ -розчину зірковий полімер має суттєво більшу конформаційну свободу для своїх гілок і, як наслідок, з'являється можливість для співіснування конформацій, близьких до клубка, та конформацій, ближчих до колапсованого стану. Це пояснює появу максимуму для середнього значення асферичності $\langle A \rangle$, яке можна спостерігати на Рис. 3.5.

2. Характеристики форми зіркових полімерів в залежності від їх функціональності

Як вже згадувалося раніше, зіркові полімери можуть бути відносно легко модифіковані в термінах хімічного складу своїх гілок, їх кількості та довжини. Зрозуміло, що властивості зіркових полімерів суттєвим чином залежать від таких модифікацій. Зокрема, зміна кількості гілок зіркового полімеру (при незмінних решти факторів) приводять до поступової зміни його властивостей. У випадку невеликої кількості гілок ці властивості є близькими до властивостей до групи слабо зв'язаних лінійних ланцюгів. При збільшенні кількості гілок властивості зіркових полімерів наближаються до властивостей компактних колоїдоподібних об'єктів. Таке перетворення впливає на ряд властивостей полімеру, зокрема на його розчинність, реологічні властивості та інші. На рівні індивідуальних гілок це проявляється у конформаційних змінах, таких як перехід від стану клубка до більш розгорнутого стану. Таким чином, дослідження таких конформаційних змін дадуть змогу пояснити зміни у внутрішній структурі зіркових полімерів та їх відповідну поведінку, яка може бути важливою у практичних застосуваннях. Мета цього підрозділу є провести дослідження залежності характеристик форми зіркових полімерів різної функціональності. При цьому основним методом дослідження є метод дисипативної динаміки.

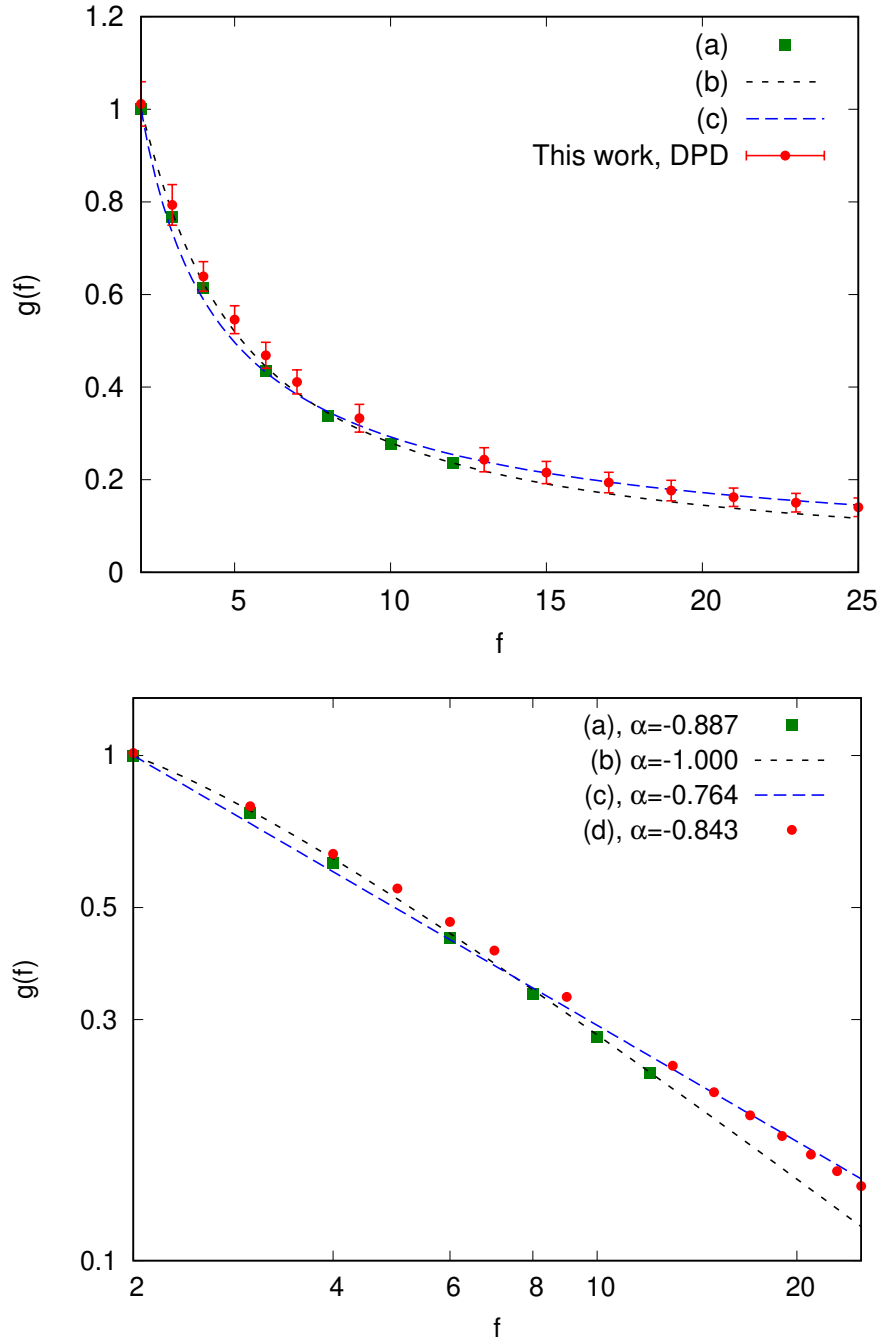


Рис. 3.9. Верхня панель: фактор форми $g(f)$ як функція числа гілок f . Представлені результати (криві та точки) позначені відповідно до пояснення у тексті на початку цього підрозділу. На нижній панелі показані ті самі дані, що і на верхній панелі. При цьому ці дані представлені у координатах $\log - \log$, що дозволяє зробити оцінку для експоненти α згідно рівняння (3.6). Межі підгонки показані прямими лініями)

2.1. Модель та деталі комп'ютерного моделювання

В рамках методу дисипативної динаміки мономери як полімеру, так і розчинника моделюються м'якими сферами однакового розміру, кожна з яких представляє групу атомів. Ми будемо використовувати безрозмірні величини: довжина буде вимірюватися в термінах діаметру мономерів а енергія - в одиницях $k_B T$, де k_B є постійна Больцмана, а T - температура. Як і в попередньому підрозділі приведена густина $\rho^* \in \rho^* = (1 + fN + N_s) = 3$, де N_s є число частинок розчинника, f - функціональність зірок (число гілок в зірці), N - число мономерів у одній гілці. Величина решти параметрів, які використовуються в методі дисипативної динаміки, є: $\gamma = 6.75$ і $\sigma = \sqrt{2\gamma} = 3.67$.

Основна мета цього підрозділу є дослідити ефекти “набухання” гілок зіркового полімеру, які пов'язані зі змінами у виключеному об'ємі за рахунок зміни функціональності зірок f . Ми не будемо розглядати скейлінгові властивості полімеру, пов'язані з довжиною гілок і зафіксуємо значення $N = 8$ у всіх випадках. Кількість гілок f міняється від $f = 1$ (лінійний ланцюг) до $f = 25$. Вплив якості розчинника також не буде досліджуватися і ми зосередимось на випадку атермального розчинника з $a_{pp} = a_{ss} = a_{ps}$. Можна думати, що значення $N = 8$ є мале у порівнянні з деякими іншими дослідженнями, виконаними методами комп'ютерного моделювання [88, 91, 96, 139, 140]. Проте, оскільки ми використовуємо метод дисипативної динаміки, який трактує полімери на мезоскопічному рівні і ефективно зменшує кількість ступенів вільності для опису властивостей скейлінгу, цієї довжини гілок є достатньо. Зокрема у Розділі 2 цієї дисертації нами було показано, що властивості скейлінгу лінійних полімерів можуть бути задовільно відтворені при їх довжині в межах $10 < N < 40$ [9, 128]. Результати симуляції, отримані нами, порівнюються з результатами, отриманими у попередніх роботах за допомогою відомих анзаців та різноманітних симуляційних методів. Для того, щоб спростити посилання на ці роботи, які робляться на рисунках нижче, ми будемо використовувати наступні позначення: а): Монте Карло [88], b): модель Гауса, с): анзац Дауда-Котона [141], d): Монте Карло [90], e):

Монте Карло [96], f): молекулярна динаміка [140], g): Монте Карло [142].

2.2. Властивості форми зіркових полімерів в термінах характеристик його гілок. Порівняння з результатами Монте Карло та молекулярної динаміки

Спочатку ми обговоримо результати для фактора форми $g(f)$.

$$g(f) = \frac{\langle R_{g,f}^2 \rangle}{\langle R_{g,1}^2 \rangle}, \quad (3.4)$$

де $R_{g,f}^2$ - квадрат радіусу гірації зіркового полімеру з f гілками і $R_{g,1}^2$ - квадрат радіусу гірації лінійного полімеру, який складається з такої ж кількості мономерів, як і зірковий полімер.

Ці результати представлені на верхній панелі Рис.3.9, де результати моделювання, отримані нами за допомогою методу дисипативної динаміки (з $N=8$), порівнюються з результатами, отриманими методом ґраткового Монте Карло [88] за допомогою екстраполяції на випадок $N \rightarrow \infty$. Також ми провели порівняння з аналітичними результатами, отриманими для моделі Гауса та в рамках анзацу Дауда-Котона [141]

$$g(f) \approx f^{1-3\nu} \quad (3.5)$$

При цьому ми припускаємо степеневу залежність для всіх даних при $f \gg 1$

$$g(f) \approx C f^\alpha, \quad f \gg 1, \quad N = \text{const} \quad (3.6)$$

яка є невід'ємною особливістю анзацу (3.5). У цьому випадку $\alpha = 1 - 3\nu = -0.764$ і $C = 2^{-\alpha}$ (вибраному з тим, щоб забезпечити виконання умови $g(2) = 1$ для випадку лінійних ланцюгів). Для того, щоб підігнати дані у формі (3.6), ми представили їх у логарифмічному масштабі, як показано на нижній панелі Рис.3.9. Для моделі Гауса ми маємо $g(f) = (3f - 2)/f^2$ [89], і отже $\alpha = -1$. Результати підгонки даних нашого дослідження та досліджень, проведених в роботі [88], дають дуже близькі значення для α , $\alpha = -0.843$ і $\alpha = -0.887$, відповідно. Тут межі

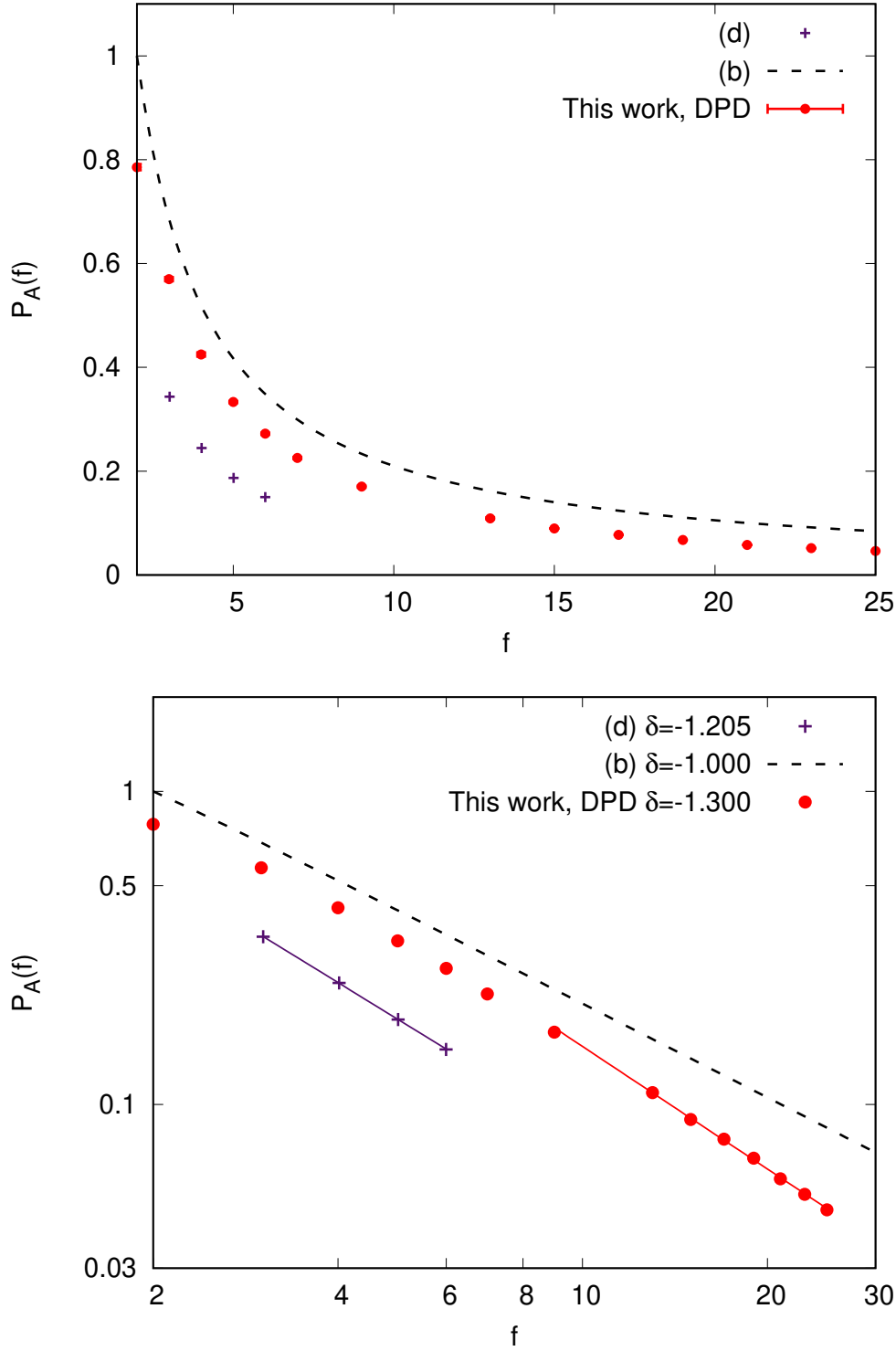


Рис. 3.10. Те саме, що і на Рис.3.9, окрім того, що тут результати представлені для фактора асферичності зірок $p_A(f) = \langle A_f \rangle / \langle A_1 \rangle$, де A_f - асферичність зірки з f гілками і A_1 асферичність лінійного полімера з еквівалентною масою, та для експоненти δ (3.9)

підгонки представлені прямими кольоровими лініями на Рис.3.9. Порівняння результатів, яке показано на верхній панелі Рис.3.9, демонструє дуже добру згоду

між результатами дисипативної динаміки та результатами анзацу Дауда-Котона при $10 \leq f \leq 25$, тоді як модель Гауса дає менші значення $g(f)$ у цьому інтервалі значень f . Результати симуляцій, отриманих у роботі [88], є лише для інтервалу $3 \leq f \leq 12$, в якому вони є у кращій згоді з результатами моделі Гауса. Варта відмітити, що симуляції, які виконуються на основі методу дисипативної динаміки при помірній довжині гілок $N = 8$, дають фактор форми $g(f)$, який є дуже близький до того, який отриманий з використанням граткового Монте Карло [88] в границі $N \rightarrow \infty$. Це є добре корелює з тим, що лінійні ланцюги в рамках методу дисипативної динаміки входять у режим скейлінгу при помірних значеннях N 8 – 10 [9]. Також цікаво відмітити, що анзац Дауда-Котона дає результати, які є дуже близькими до наших при $f > 10$. При цьому відомо [139], що цей анзац є справедливим для випадку досить великих значень гілок f .

Перейдемо тепер до співвідношення $p_A(f)$ для зірок, яке означено наступним чином

$$p_A(f) = \langle A_f \rangle / \langle A_1 \rangle \quad (3.7)$$

де A_f - асферичність зірки з f гілками і A_1 асферичність лінійного полімера з еквівалентною масою. Відповідні результати показані на Рис.3.10, де вони порівнюються з результатами симуляції, отриманими Батолісом та Кремером [90] та результатами для моделі Гауса. У останньому випадку відповідний вираз

$$\frac{57}{5} \frac{15f - 14}{15(3f - 2)^2 + 4(15f - 14)} \approx \frac{1}{f}, \quad f \rightarrow \infty \quad (3.8)$$

для розмірності простору 3D отриманий із співвідношення запропорнованому в роботі [142]. Як можна бачити з Рис.3.10, ефекти виключеного об'єму, які є присутніми в обох симуляціях, викликають швидше затухання $p_A(f)$ із збільшенням f , ніж те, яке присутнє у випадку моделі Гауса. Іншими словами, зірковий полімер з виключеним об'ємом стає більш сферичним у порівнянні з еквівалентними лінійними ланцюгами при менших значеннях f , чим їхні варіанти у рамках підходу з випадковим блуканням. Графіки у логарифмічному масштабі на Рис.3.10 показують, що залежність $p_A(f)$ стає лінійною при зростанні f , що дозволяє припустити

її степеневу залежність при великих f

$$p_A(f) \approx Df^\delta, \quad f \gg 1, \quad N = \text{const} \quad (3.9)$$

Значення $\delta = -1.300$, отримане нами, порівнюється з значенням -1.205 , отриманим в результаті підгонки даних роботи [90]. Проте останнє значення є обмежене максимальним значенням $f = 6$ і може недооцінювати величину цієї експоненти для великих f . У всіх випадках експонента δ у обох дослідженнях суттєво відрізняється від її значення у випадку моделі Гауса 1 (3.8).

Перейдемо тепер до характеристики форми однієї гілки зіркового полімеру з числом гілок f . Параметер розгортання гілок зіркового полімеру p_e , який задається наступним рівнянням

$$p_e(f) = \langle r_{e,f}^2 \rangle / \langle r_{e,1}^2 \rangle, \quad (3.10)$$

де $r_{e,f}^2$ - квадрат віддалі центр-кінець індивідуальної гілки довжиною N зіркового полімеру, $r_{e,1}^2$ - квадрат віддалі кінець-кінець лінійного ланцюга довжиною N , збільшується із збільшенням f завдяки ефектам виключеного об'єму від сусідніх гілок, як це показано на Рис.3.11. Порівняння проведено з результатами симуляції, виконаних у інших дослідженнях. Ранні симуляції [143] обмежувалися максимальним значенням $f = 6$ або мали обмежений набір значень f [140]. Тому наші порівняння є зосереджені на порівнянні з результатами, отриманими у роботах [88] та [96]. Слід відмітити, що у загальному наші результати для p_e є близькими до результатів, отриманих у цих роботах. При цьому вони є дещо нижчими, особливо для $f < 10$. Ми припускаємо, що це може бути за рахунок м'якості потенціалу, який використовується у розрахунках на основі методу дисипативної динаміки. Подібно до випадків з $g(f)$ та $p_A(f)$ ми спостерігали, що графіки у логарифмічному масштабі на Рис.3.11 стають лінійними при великих значеннях f і ми маємо

$$p_e(f) \approx Ef^\beta, \quad f \gg 1, \quad N = \text{const} \quad (3.11)$$

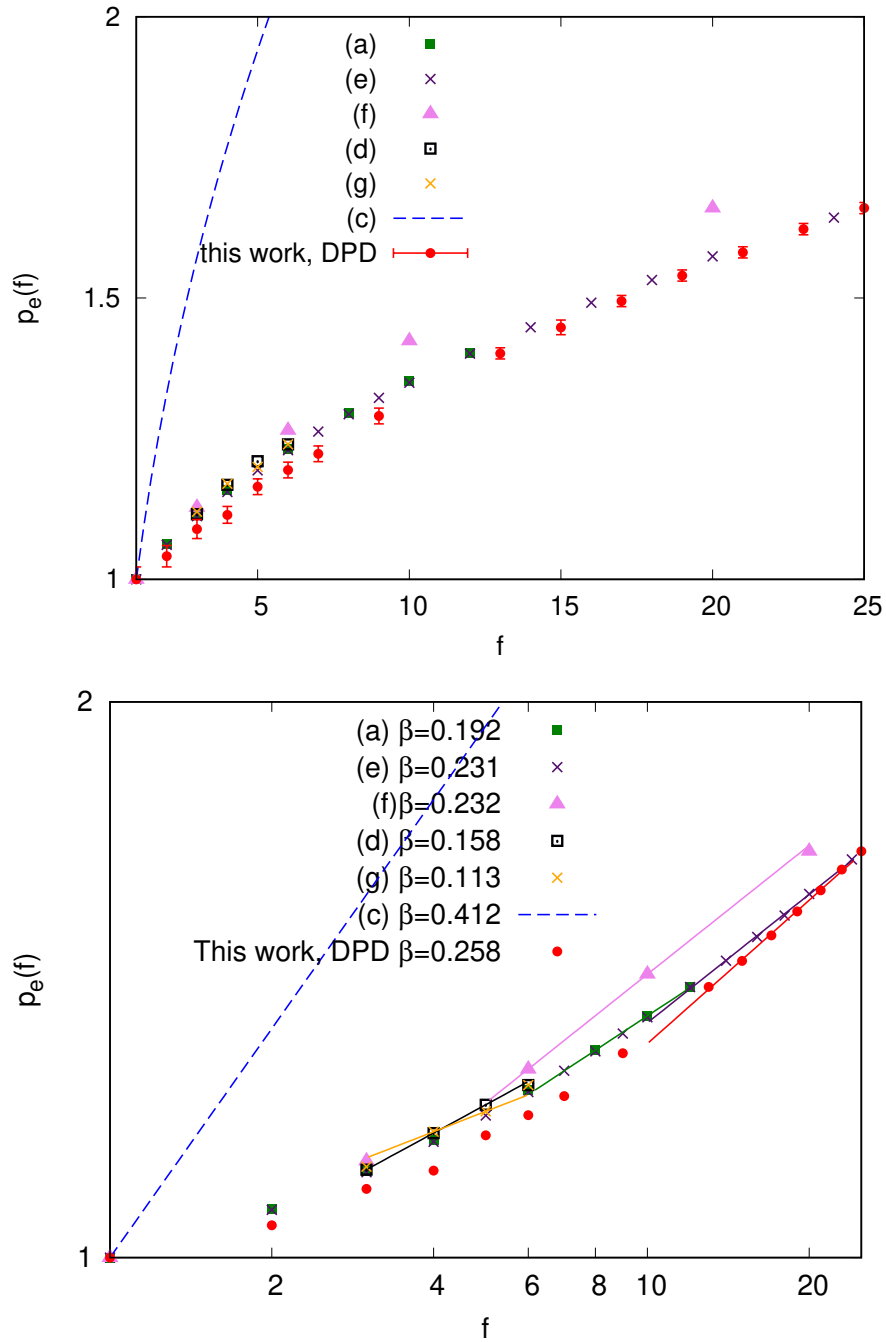


Рис. 3.11. Те саме, що і на Рис.3.9, окрім того, що тут результати представлені для параметра розгортання гілок $p_e(f) = \langle r_{e,f}^2 \rangle / \langle r_{e,1}^2 \rangle$, де $r_{e,f}^2$ - квадрат віддалі кінець-кінець індивідуальної гілки довжиною N зіркового полімеру, $r_{e,1}^2$ - квадрат віддалі кінець-кінець лінійного ланцюга довжиною N , і для відповідної експоненти β (3.11)

Ми отримали значення $\beta = 0.258$ і, як слідує з порівняння з результатами інших досліджень, які представлено на Рис.3.11 4, є відносно близьким до значення 0.23, отриманого в результаті підгонки даних, представлених у роботах [140].

Слід відмітити, що у всіх цих випадках аналізувалися зіркові полімери з значенням f щонайменше $f = 20$. Менші значення β , отримані у інших дослідженнях, є наслідком того, що при максимальних значеннях f , які при цьому розглядалися, асимптотична поведінка ще не була досягнена. Відмітимо також, що на відміну від випадку з $g(f)$, анзац Дауда-Котона приводить до залежності $p_e(f)$ від f , яке суттєво відрізняється від того, що спостерігається у всіх симуляціях. Значення $\beta = 1 - 3\nu = 0.412$, яке отримується у рамках цього анзацу, суттєво переоцінює його величину, що вже обговорювалося раніше [139].

Параметер набухання гілок, p_g , який є означений наступним чином

$$p_g(f) = \langle r_{g,f}^2 \rangle / \langle r_{g,1}^2 \rangle, \quad (3.12)$$

де $r_{g,f}^2$ - квадрат радіуса гірації індивідуальної гілки довжиною N зіркового полімеру, $r_{g,1}^2$ - квадрат радіуса гірації лінійного ланцюга довжиною N , характеризує рівень “набухання” окремої гілки завдяки присутності інших гілок, що можна бачити із збільшення квадрату його радіуса гірації у порівнянні з квадратом радіуса гірації вільного ланцюга еквівалентної довжини. У попередніх дослідженнях методами симуляції цей параметер привертав значно меншу увагу. Ми показали $p_g(f)$, отриманий у нашій роботі, разом із іншими доступними даними, знайденими у роботі [140]. Ми зауважили, що наші результати, отримані за допомогою методу дисипативної динаміки, недооцінюють значення цього параметра у порівнянні з тим, який був отриманий на основі молекулярної динаміки [140], особливо при $f < 10$. Це відображається при розрахунку експоненти γ , яка при цьому приймає менші значення, $\gamma = 0.097$. Це значення отримується в результаті підгонки наших даних до наступної степеневі залежності

$$p_g(f) \approx F f^\gamma, \quad f \gg 1, \quad N = \text{const} \quad (3.13)$$

і воно порівнюється із значенням $\gamma \approx 0.145$, отриманому при аналізі даних роботи [140]. Ми також зауважили, що наші результати методу дисипативної динаміки недооцінюють значення $p_e(f)$ при менших значеннях $f < 10$ у порівнянні з оцінками, зробленими на основі молекулярної динаміки. Проте при цьому отримується

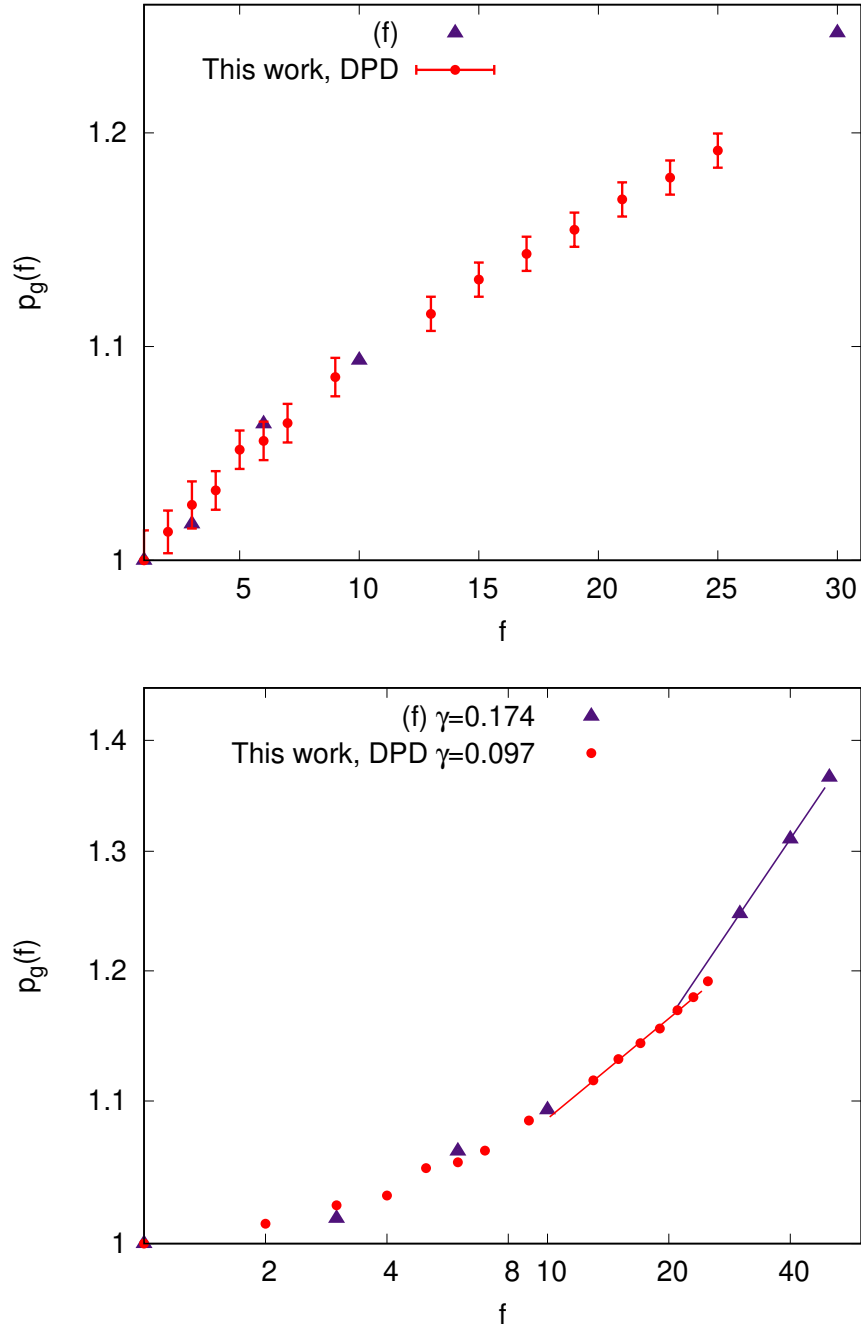


Рис. 3.12. Те саме, що і на Рис.3.9, окрім того, що тут результати представлені для співвідношення набухання гілок $p_g(f) = \langle r_{g,f}^2 \rangle / \langle r_{g,1}^2 \rangle$, де $r_{g,f}^2$ - квадрат радіусу гірації індивідуальної гілки довжиною N зіркового полімеру, $r_{g,1}^2$ - квадрат радіусу гірації лінійного ланцюга довжиною N , і для відповідної експоненти γ (3.11)

така сама скейлінгова поведінка у термінах експоненти β . На противагу цьому, для $p_g(f)$, різниця була знайдена як і для менших f , так і для його скейлінгової поведінки. Проте, для того, щоб зробити остаточні висновки, більш систематичне

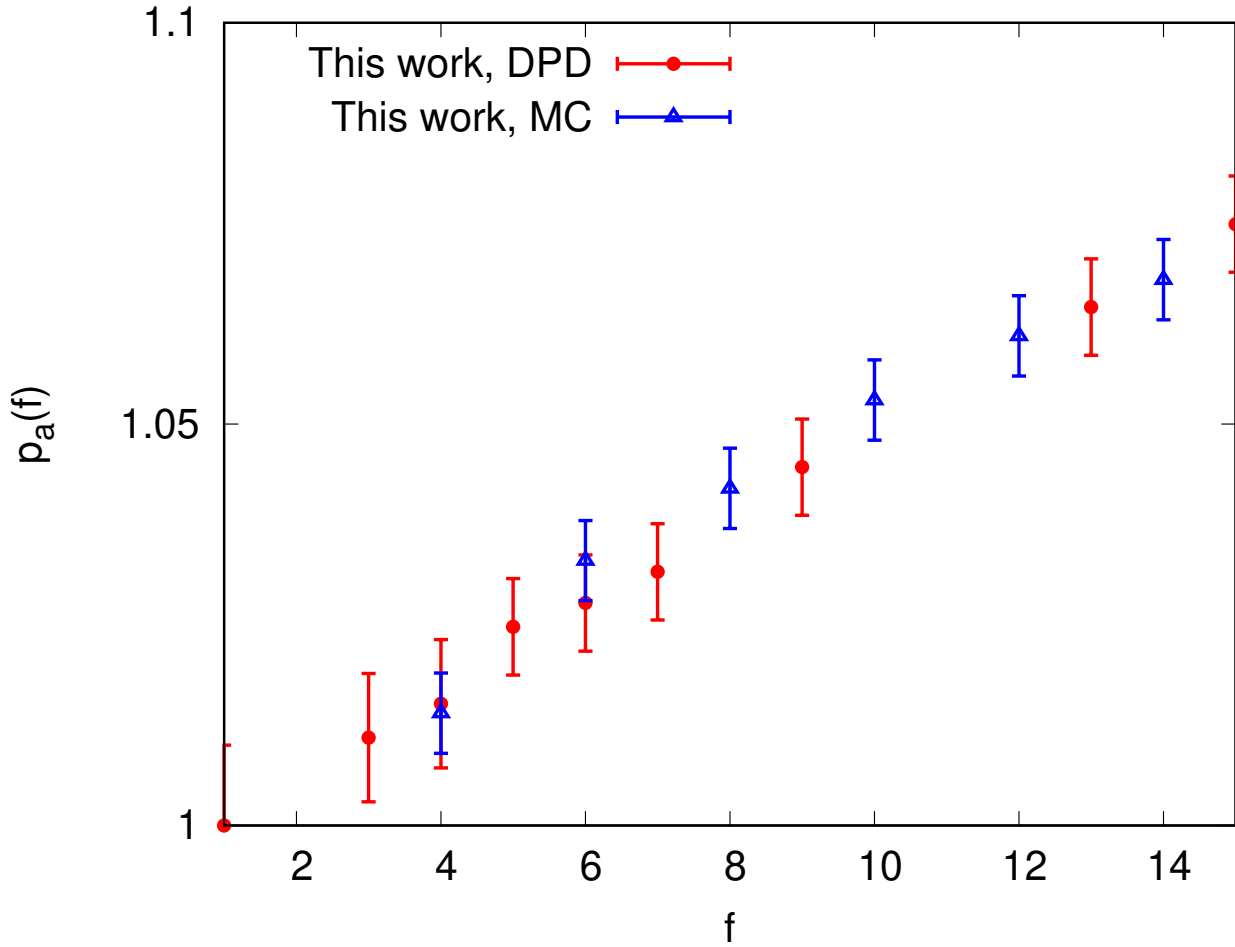


Рис. 3.13. Параметер асферичності гілки p_a (3.14). Порівняння між результатами методу дисипативної динаміки та методу Монте Карло [12].

порівняння між результатами різних симуляцій має бути виконане.

Накінець ми провели аналіз рівня асферичності індивідуальних гілок зіркового полімеру у присутності інших гілок в термінах параметра p_a , який означений наступним чином

$$p_a(f) = \langle a_f \rangle / \langle a_1 \rangle \quad (3.14)$$

де a_f - асферичність індивідуальної гілки довжиною N зіркового полімеру, $r_{g,1}^2$ - асферичність лінійного ланцюга довжиною N . Відповідні результати, в залежності від кількості гілок f , показані на Рис.3.13. Крім того, на цьому ж рисунку ми привели результати відповідних симуляцій, виконаних методом Монте Карло для ґраткового варіанту моделі [12]. Як і слід було сподіватися, ми спостерігали ріст p_a з ростом f : ефекти краудінгу, викликані присутністю інших гілок, приводять

до випрямлення індивідуальних гілок; проте цей ефект є досить слабкий з $p_a(f)$, який не перевищує значення 1.88 для $f = 15$.

3. Висновки

В першій частині цього розділу ми провели аналіз характеристик форм огрублених моделей гомогенних та гетерогенних зіркових полімерів в залежності від якості розчинника, використовуючи метод дисипативної динаміки. Гетерогенні зірки характеризуються різною сольвофобністю своїх гілок. Якість розчинника змінювалася за рахунок зміни параметру взаємодії a_{CS} для відштовхувальної консервативної сили гілок із змінною сольвофобністю. Для гомогенних та для чотирьох гетерогенних зіркових полімерів радіус гірації зменшується із збільшенням відштовхувального параметру a_{CS} , відображаючи наявність колапсованого стану для частини або всіх гілок полімеру. Упаковка системи ϕ при $a_{CS} = 30$ є близькою до упаковки гексагонально упакованих твердих сфер. Ми показали наявність цікавого ефекту у поведінці асферичності гомогенної зірки при зміні властивості розчинника: її асферичність досягає свого максимального значення, коли розчинник є близько коло θ -точки. Цей ефект пояснюється конкуренцією між ентальпійним та ентропійним вкладами у вільну енергію системи. Зокрема, в умовах θ -точки вклад від ентальпії є нульовий і конформація гілок полімеру визначається лише вкладом від ентропії. Це забезпечує умови для ширшого спектру можливих конформаційних станів: від колапсованого стану до стану клубка. Ми перевірили це пояснення аналізуючи асферичність індивідуальних гілок полімеру. Їх розподіл в околі θ -стану має два максимуми, які можуть бути добре відтворені подвійним розподілом Гауса. Це підтверджує одночасне співіснування двох типів конформації, а саме: ближчою до конформації клубка та ближчою до конформації колапсованого стану.

У другій частині цього розділу ми провели аналіз набору параметрів, які дозволяють характеризувати вплив ефектів локального краудінга, викликаного структурою зіркового полімера з f гілками, на особливості просторового витягу-

вання однієї гілки полімеру. Ми розглянули характеристики, які є специфічними для індивідуальної гілки всередині зірки, такі, як середня віддаль центр-кінець $\langle r_{e,f}^2 \rangle$, середній радіус гірації $\langle r_{g,f}^2 \rangle$ та асферичність окремої гілки всередині зірки $\langle a_f \rangle$. Введені відповідні універсальні параметри $p_e(f)$, $p_g(f)$ і $p_a(f)$, які означені, відповідно, у рівняннях (3.10), (3.12) і (3.14). Ці величини введені з метою їх порівняння з відповідними величинами для вільного полімерного лінійного ланцюга з такою ж молекулярною масою. Зауважимо, що ці величини не залежать від деталей хімічної структури молекул і їх поведінка визначається лише глобальними параметрами, такими, як розмірність простору d або функціональністю f . Наші результати, отримані за допомогою методу дисипативної динаміки, добре узгоджуються з результатами, отриманих методами Монте Карло та молекулярною динамікою. Це є особливо важливим, оскільки зростання всіх характеристик форми відбувається за рахунок ефектів виключеного об'єму та краудінгу від гілок зірки. Метод дисипативної динаміки використовує потенціал м'якого відштовхування і тому були певні сумніви [144], чи потенціали такого типу можуть адекватно описувати ефекти виключеного об'єму. Частково відповіді на ці питання були отримані у попередніх роботах [9, 13, 129]. Тут ми показуємо, що цей метод також адекватно описує ефекти виключеного об'єму у випадку густої зірки з відносно великою кількістю гілок.

РОЗДІЛ 4

ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИ АГРЕГАТІВ УТВОРЕНИХ З ГЕТЕРОГЕНИХ ЗІРОК

У цьому розділі вивчається ефект молекулярної архітектури амфифільних зіркових полімерів на форму агрегатів, які вони формують у воді. Полімери та їх агрегати описуються на мезоскопічному рівні, використовуючи метод дисипативної динаміки. Розглянуто чотири молекулярні архітектури: міктозірка, два типи діблок-зірок і група лінійних діблок кополімерів, усі з однаковою композицією та молекулярною масою. Ми розглядаємо початкову конфігурацію у вигляді густого клубка із N_a молекул, поміщених у воду. В рівноважному стані формується агрегат, характеристики форми якого досліджується при різних значеннях N_a . Знайдено чотири форми агрегатів: сферична, стержнеподібна та дископодібна міцела та сферична везикула. Оцінені “фазові границі” між цими формами залежно від молекулярної архітектури. У більшості випадків знайдено різкий перехід між сферичною міцелою та сферичним везикулою. Перехідна область характеризується осциляціями властивостей форми із великою амплітудою, частота яких суттєво залежить від молекулярної архітектури.

Основні результати цього розділу опубліковані в роботі [11] із списку публікацій здобувача.

1. Моделі гетерозірокових полімерів і деталі комп'ютерного моделювання

Розглянуто чотири типи молекулярної архітектури, як показано на Рис.4.1. Всі вони можуть бути інтерпретовані як чотири лінійні діблок кополімери, кожен

з яких складається з восьми гідрофобних мономерів (типу В) і двох гідрофільних мономерів (типу А), зв'язаних різними способами. Зокрема, архітектура (а) - це набір з чотирьох не зв'язаних діблок кополімерів, який служить в якості свого роду система відліку. Архітектура (b) представляє собою ці чотири діблок полімери, з'єднані у вигляді симетричної міктозірки, яка складається з восьми гілок: чотирьох гідрофільних і чотирьох гідрофобних. Архітектури (c) та (d) складаються з діблок зірок, в яких гілки зв'язані гідрофобними кінцями у випадку (c) або гідрофільними кінцями у випадку (d). Молекулярна маса у всіх чотирьох випадках є практично однакова, за винятком додаткового центрального мономера у випадках (b)-(d). В якості метода дослідження використовується метод мезоскопічного моделювання на основі дисипативної динаміки. У цьому випадку полімер описується на мезоскопічному рівні як набір мономерів, кожен з яких представляє групу атомів. Таке саме моделювання використовується і для частинок розчинника. Всі мономери (як полімера, так і розчинника) мають однаковий діаметер, який використовується в якості одиниці довжини. Крім того, енергія вимірюється в одиницях $k_B T$, де k_B є постійна Больцмана, T - температура, час виражається в $t^* = 1$ [111]. Мономери полімеру з'єднані між собою гармонічними зв'язками.

Мономери розчинника позначенні як мономери сорту А. Стисливість такої огрубленої моделі розчинника для густини мономерів рівній $\rho = 3$ співпадає із стисливістю води при нормальних умовах, якщо величина відповідного параметру відштовхування a є вибрана рівною $a_{AA} = 25$ [111]. Так само рівень сольвофобності полімерного фрагменту, який складається з мономерів сорту P може бути контрольованим величиною параметру відштовхування між мономерами P і A a_{PA} . Різниця $a_{PA} - a_{PP}$ пов'язана з параметром Флорі-Хагінса [145]. В цьому дослідженні гідрофільні фрагменти полімеру компонуються мономерами такого самого сорту А, як і для води. Гідрофобні фрагменти, які складаються з мономерів сорту В, характеризуються параметром відштовхування a_{AB} , рівним $a_{AB} = 40$. Таке значення цього параметру використовується у ряді робіт [114, 115, 128]. Інші параметри симуляції є: $\gamma = 6.75$, $\sigma = \sqrt{2\gamma} = 3.67$ і часовий крок є $\Delta t = 0.04$. Інший варіант параметризації відштовхувального потенціалу у методі дисипатив-

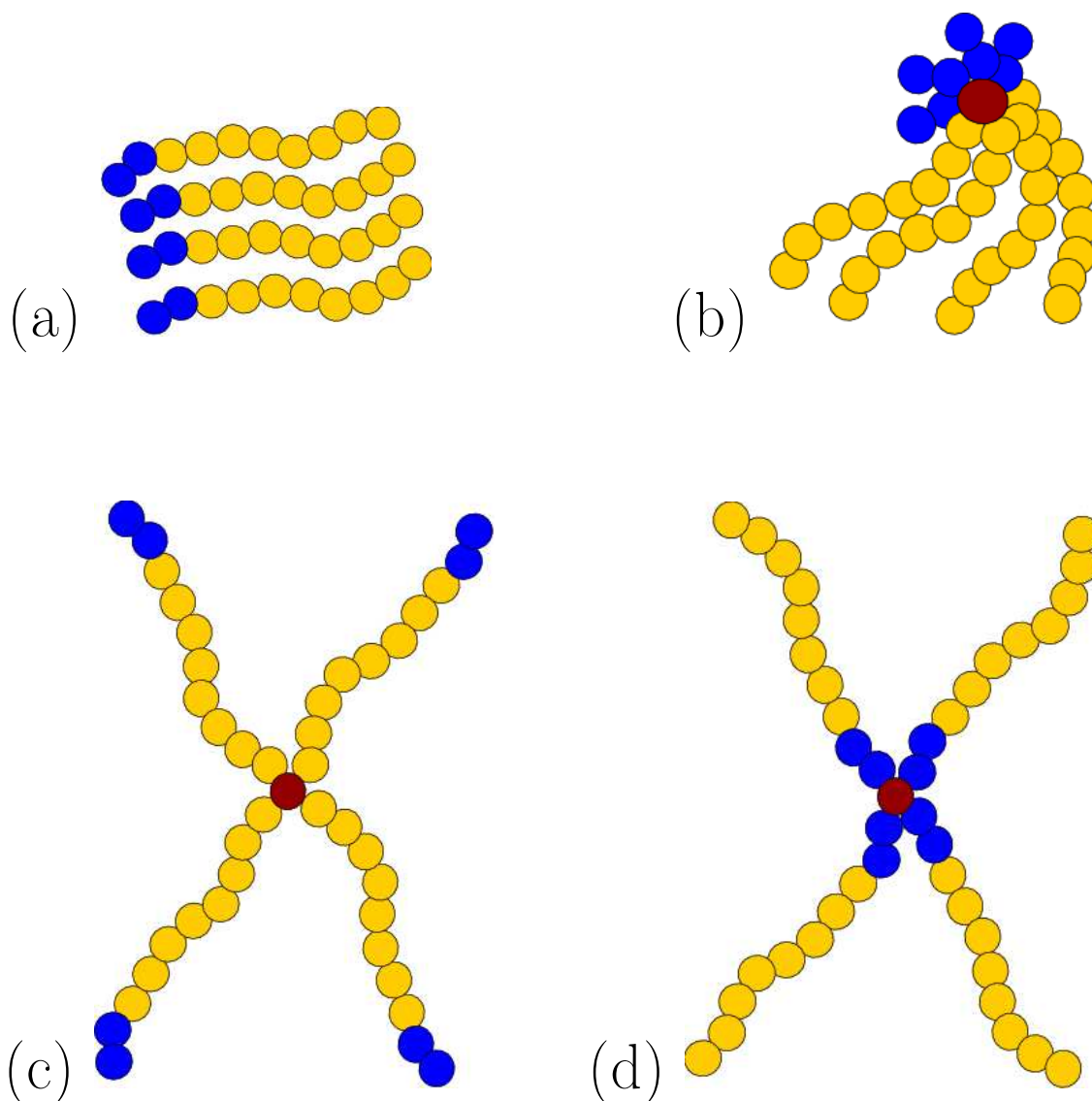
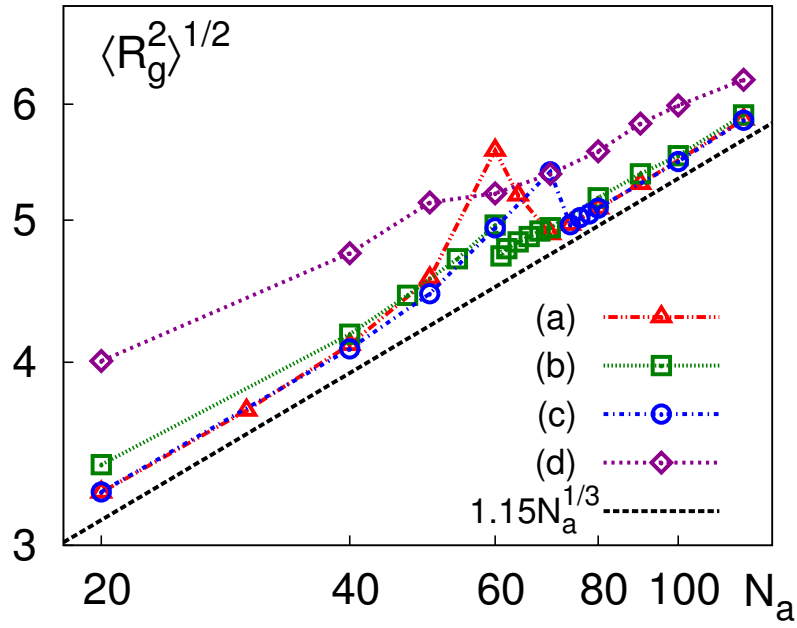


Рис. 4.1. Архітектура полімерних молекул, яка використовується в цьому дослідженні. (a) лінійні діблокові кополімери, (b) міктоармова полімерна зірка, (c) діблокова полімерна зірка 1, (d) діблокова полімерна зірка 2. Гідрофобні мономері (типу A) показані голубим кольором, гідрофільні (типу B) – жовтим, центральний мономер – червоним.

ної динаміки, який використовувався при дослідженні полімеросом може бути знайдений в роботі [116].

Ми будемо використовувати симуляційну комірку з періодичними граничними умовами. Відповідні лінійні розміри L є вибрані щонайменше удвічі більшими, ніж найбільший агрегат сформований з M_{mol} молекул, кожна з яких складається з n мономерів. Ця умова виникає із потреби відновити цілісність агрегату, якщо він буде розділений вздовж однієї чи кількох стінок симуляційної комірки. Грубу

(i)



(ii)

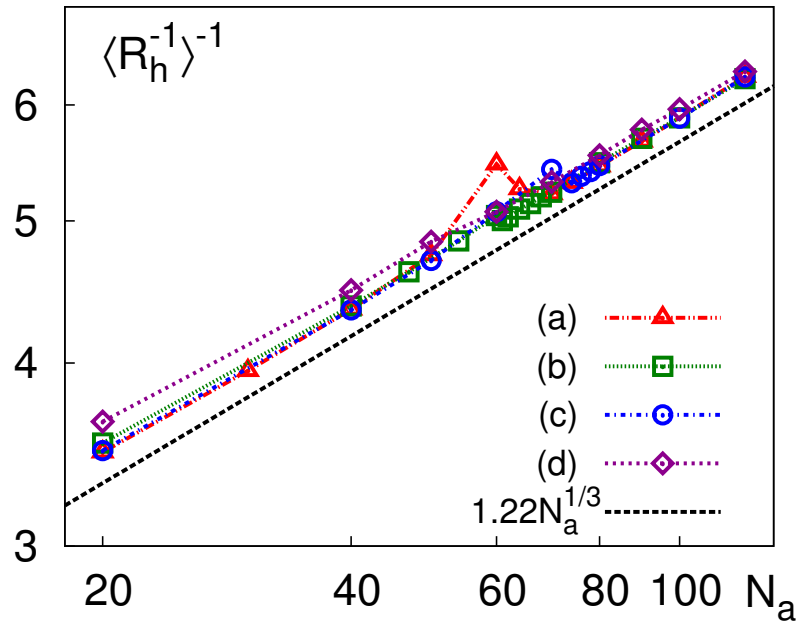


Рис. 4.2. Порівняння оцінок для середнього радіусу гірації (панель (i)) та гідродинамічного радіусу (панель (ii)) як функцій агрегаційного числа N_a для чотирьох варіантів молекулярних структур, зображених на Рис.4.1. Лінія, яка зображає скейлінговий закон для колапсopodobного стану $\sim N_a^{1/3}$, показана в обох випадках

оцінку для величини L можна отримати припускаючи утворення одного сферичного агрегата діаметром D_a . Оскільки в середньому один мономер займає об'єм

рівний $1/\rho$, об'єм агрегату $\epsilon nN_{mol}/\rho = \pi D_a^3/6$, тому $D_a \sim (6nN_{mol}/\pi\rho)^{1/3}$ і умови для лінійних розмірів симуляційної комірки $\epsilon L > 2D_a$. У випадку агрегатів з сильною несферичністю, величину L необхідно збільшити.

Для того, щоб ідентифікувати утворені агрегати у будь-який момент часу, використовується наступний алгоритм:

(1) для кожної пари молекул (i_{mol}, j_{mol}) знаходимо число близьких контактів мономер-мономер n_c , порахованих для гідрофобних мономерів (сорт B) і, якщо $n_c > n_{min}$, реєструємо зв'язок між молекулами i_{mol} і j_{mol} ;

(2) використовуючи список зв'язків для пар молекул, будуємо список сусідів для зв'язаних молекул;

(3) застосовуємо алгоритм “snowball” для ідентифікації кластерів, в який додаються сусідні молекули до вже існуючих у кожному агрегаті, до тих пір, поки вже не буде більше сусідів;

(4) остаточна інформація містить: списки молекул, які належать до певного k -ого агрегату, і масив індексів, який дозволяє визначити агрегат, якому належить будь-яка молекула.

Близький контакт між парою мономерів реєструється, якщо віддаль x_{ij} між ними ϵ меншою від 1.5. Число близьких контактів n_{min} вибирається рівним 10. Після того, як агрегати були ідентифіковані, список молекул для кожного з них використовується для того, щоб з'єднати агрегати, які були розділені періодичними граничними умовами. Після цього ми переходимо до аналізу їх розміру та форми. Миттєві значення квадрату радіусу гірації R_g^2 , гідродинамічного радіусу R_h , асферичності A , видовженості S [1, 23, 47, 88] та дескриптора форми B розраховуються використовуючи схему, описану у Розділі 1 (підрозділ 1.3).

У будь-який момент часу t найбільший агрегат (або “гігантський компонент”) ідентифікується і набір його характеристик $(R_g^2(t), R_h(t), A(t), B(t))$ зберігається. Грунтуючись на їх поведінці у часі t , ми визначаємо час t_{equ} , який потрібний для агрегату, щоб він “забув” свій початковий стан і почав демонструвати стаціонарну осциляційну поведінку в термінах своїх властивостей форми. Консервативна оцінка для цього $\epsilon t_{ini} \sim 8000$ (200×10^3 кроків дисипативної динаміки).

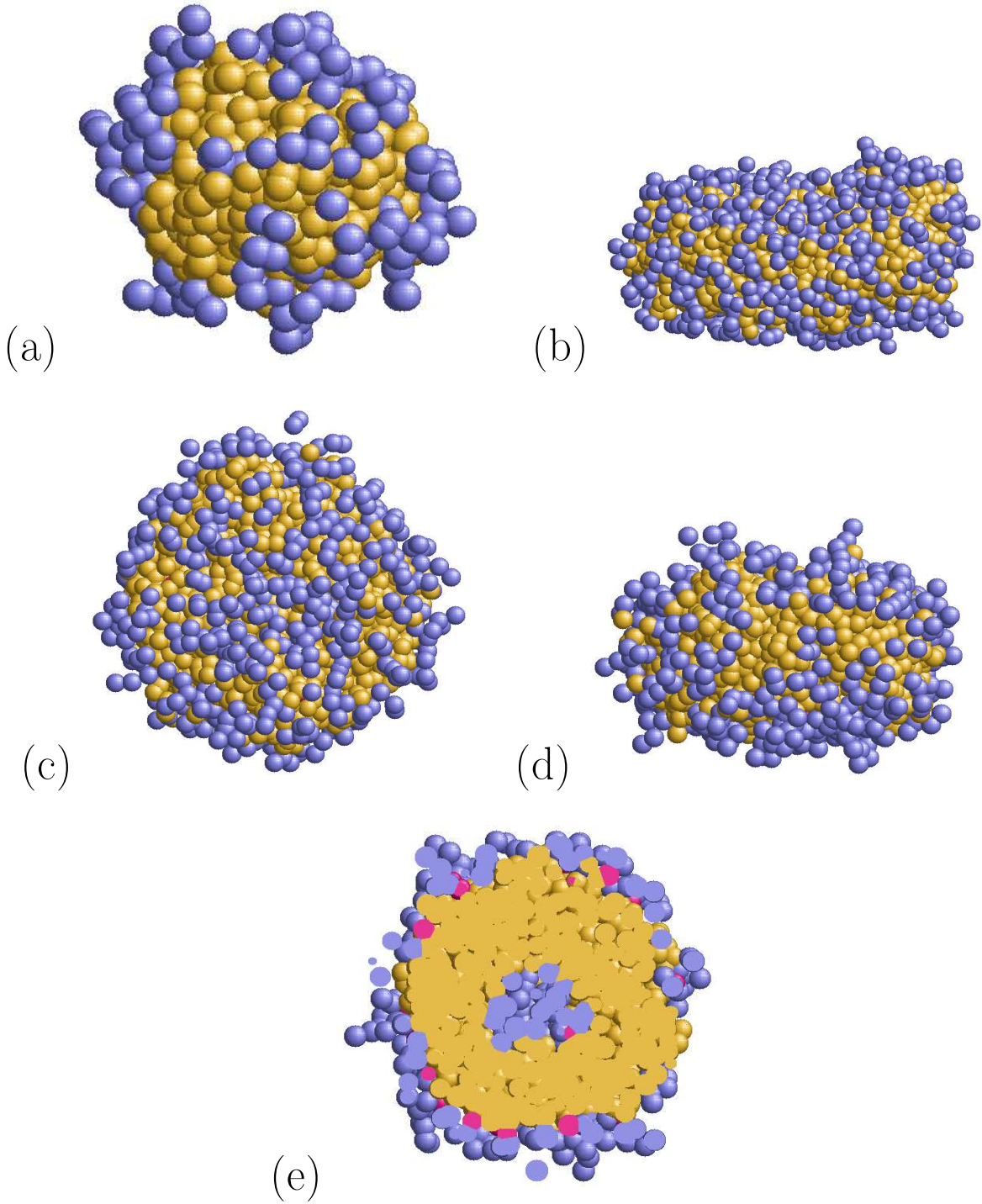


Рис. 4.3. Набір основних форм для агрегатів амфіфільних зірок, які спостерігалися в процесі моделювання. (a) - сферична міцела, (b) - стержнеподібна міцела, (c) - дископодібна міцела (вигляд зверху), (d) - дископодібна міцела (вигляд збоку), (e) - сферична везикула. З метою ілюстрації внутрішньої структури сферичної везикули показано її переріз. Кольором позначено тип мономера у відповідності до пояснень на Рис.4.1.

Потім визначаються середні значення $\langle R_g^2(t) \rangle$, $\langle R_h(t) \rangle$, $\langle A(t) \rangle$, $\langle B(t) \rangle$ на основі простого усереднення миттєвих значень на інтервалі $t_{equ} < t < t_{fin}$, де $t_{fin}^* \sim 10t_{equ}^*$ є

повний час розрахунку. Слід відмітити, що інші варіанти усереднення є можливими [1, 9, 23, 24, 47, 88] Окрім простого усереднення ми використовуємо також гістограми розподілів імовірності для характеристик форм.

Агрегаційний перехід у розчинах полімерів має значний інтерес і є предметом дослідження ряду робіт [146–148]. У цьому дослідженні, ми розглядаємо випадок, який імітує краплю високо концентрованого розчину полімеру, який занурюють у воду. Крапля моделюється у вигляді групи N_{mol} молекул, які щільно розташовані одна біля одної в центрі симуляційної комірки. Центральний мономер кожної зірки розташований довільно, але так щоб його координати попадали в інтервал $[L/3; 2L/3]$. Кожна гілка в зірці згенерована як випадковий блукач. Такий алгоритм призводить до неминучих перекриттів мономерів у початковій конфігурації. Однак таке перекриття не створює великі сили відштовхування, як це могло би відбутися при атомістичному моделюванні, через м'яку природу потенціалу взаємодії в методі дисипативної динаміки. В процесі моделювання ця група молекул втрачає пам'ять щодо початково стану протягом часу t_{equ} і починає демонструвати стаціонарні осциляції своїх властивостей форми.

2. Форми агрегатів та їх інтерпретація

У більшості випадків початкова конфігурація зрівноважується в один агрегатний стан. Проте це може бути наслідком того, що в комп'ютерному експерименті розмір системи і тривалість симуляції є скінчені. У випадку єдиного агрегату агрегаційне число N_a співпадає з загальною кількістю зіркових молекул N_{mol} у розчині. Збільшення N_{mol} призводить до зростання середнього розміру агрегату, що відображається на зростанні радіусу гірації та гідродинамічного радіусу, як показано на Рис.4.2. Ми виявили, що відповідні дані, отримані для молекулярних архітектур (а)-(с) для обох цих властивостей розміру, є дуже близькими, особливо при великих значеннях N_a . Тому різниця у внутрішньо молекулярному зв'язуванні в цих випадках має незначний вплив на середній розмір агрегату. Цей розмір визначається колапсом гідрофобної частини зірок і характеризується наступними

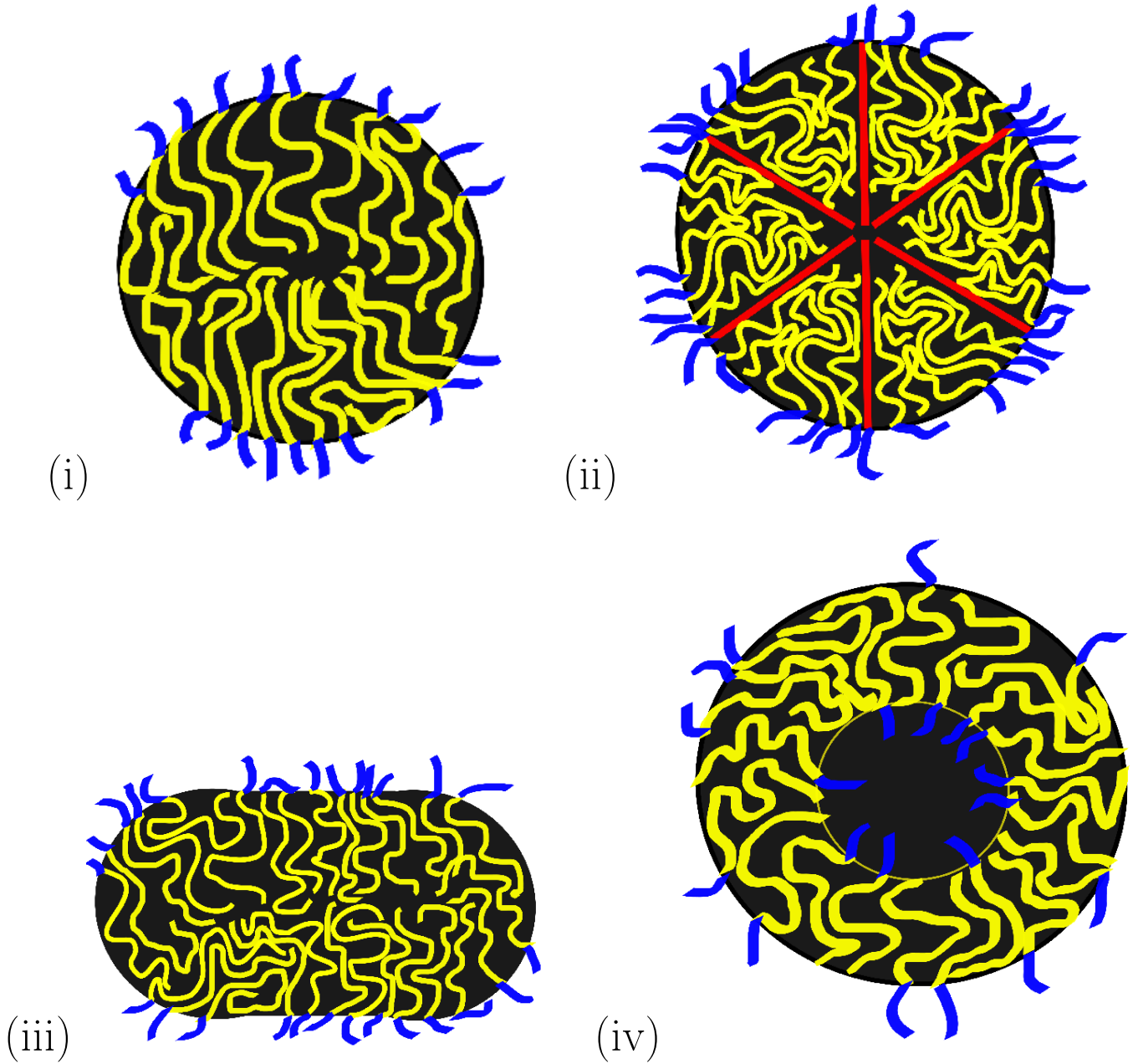


Рис. 4.4. Схематичне зображення конформацій полімерних ланцюгів для (i) сферичної міцели, (ii) переросла сферична міцела, (iii) стержнеподібна міцела, (iv) сферична везикула. Кольором позначено тип мономера у відповідності до пояснень на Рис.4.1.

законами скейлінгу: $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}, \langle R_h^{-1} \rangle^{-1} \sim (n_h N_a)^{1/3}$, де n_h є число гідрофобних мономерів у кожній зірці. Дані, отримані для випадку (d) є вищими, ніж відповідні дані для випадків (a)-(c), особливо у випадку $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ (Рис.4.2. панель (i)). Це відхилення, так само як і локальні відхилення від закону масштабування, що спостерігаються при певних значеннях N_a у випадках (a)-(c), пов'язані з особливістю

осциляцій форми, які обговорюються нижче.

Ми виявили чотири типи форми агрегатів: сферичну, стержнеподібні і дископодібні міцели, а також сферичний весікул, всі вони зображені на Рис.4.3. Для більшості розглянутих тут молекулярних архітектур збільшення N_a призводить до наступної послідовності у зміні форм: сферична міцела $\rightarrow$ асферична міцела (стержнеподібна або така, що коливається між стержнем та диском) $\rightarrow$ сферична весікула. Таку послідовність можна пояснити конкуренцією між внесками у вільну енергію від ентальпії та ентропії, які пов'язані з наявністю агрегата. Ентальпійний внесок є мінімальним коли кількість контактів між гідрофобними та гідрофільними мономерами є мінімальним, що реалізується у випадку сферичної міцели. Ентропійний внесок буде мінімальним коли гідрофобні ланцюги в середині агрегату будуть в конформації клубка. Обидва ці фактори не конкурують у випадку коли радіус R_a є меншим за середню відстань початок-кінець r_e гідрофобних ланцюгів в режимі клубка (див. Рис.4.4, панель(i)). Із збільшенням N_a є дві опції: сферичні міцели з $R_a > r_e$ (Рис.4.4, панель(ii)); або асферичні міцели (Рис.4.4, панель(iii)). Для випадку (ii) потреба заповнити центр міцели веде до розтягування деяких гідрофобних ланцюгів на віддаль, більшу ніж r_e (ці ланцюги позначені червоним), що призводить, в свою чергу, до зменшення ентропії (збільшення вільної енергії). Цей ефект посилюється із збільшенням N_a та відповідно R_a . Тому, при певних значеннях N_a , при яких компенсуються вклади від асферичності форми, з одного боку, та можливості для всіх ланцюгів перебувати у стані клубка, з другого, утворення асферичних агрегатів є більш вигідним (див. Рис.4.4, панель(iii)). Подальше збільшення N_a приводить до вищої асферичності та до сферичної везикули з наявністю внутрішньої порожнини (див. Рис.4.4, панель(iv)) та клубкових конформацій ланцюгів у гідрофобному шарі розміром $\sim r_a$ для одношарової везикули.

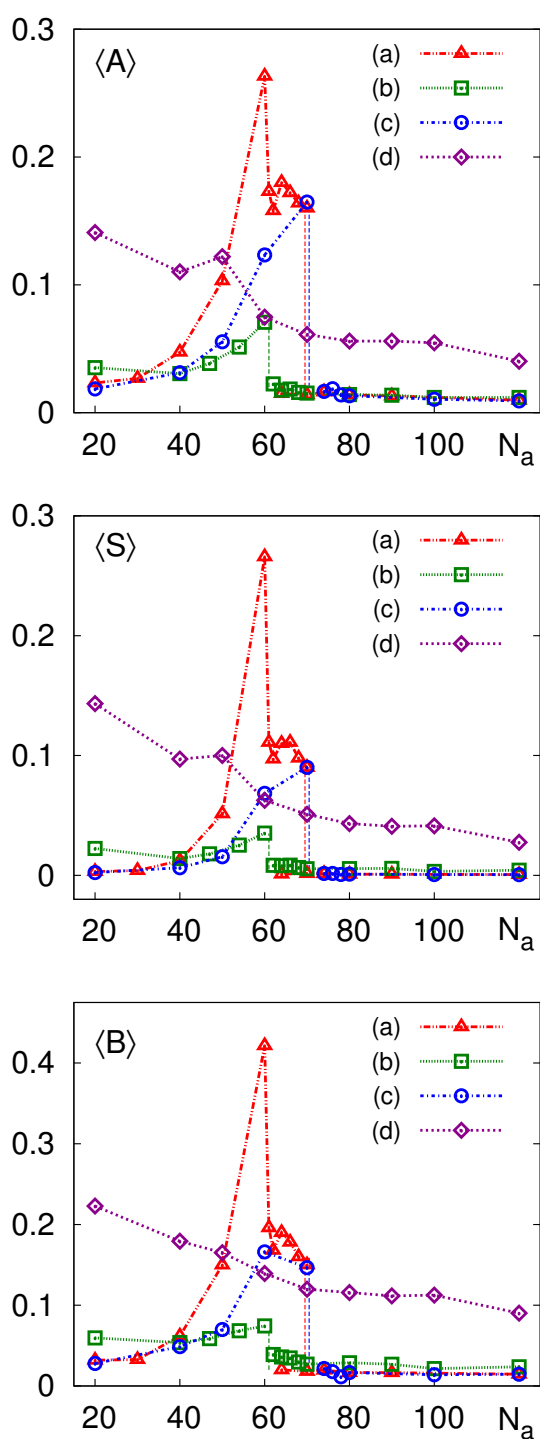


Рис. 4.5. Порівняння простих середніх для характеристик форм $\langle A \rangle$, $\langle S \rangle$ і $\langle B \rangle$, як функції агрегаційного числа N_a . Позначення для (a) – (d) такі самі, як і на рисунку 4.1 для молекулярних архітектур.

3. Фазові перетворення між різними типами агрегатів

Розглянемо тепер, як деталі архітектури молекул впливають на “фазові границі” для форм, показаних на Рис.4.3. Це можна прослідкувати із залежності про-

стих середніх для характеристик форм $\langle A \rangle$, $\langle S \rangle$ та $\langle B \rangle$ від агрегаційного числа N_a , яке показано на Рис.4.5. Для молекулярних архітектур (а)-(с) поведінка всіх трьох властивостей є досить подібною. Зокрема, при малих $N_a \sim 20$, агрегат є сферичною міцелою. Із збільшенням N_a , асферичність росте монотонно до тих пір, поки $N_a < N_a^*$, де $N_a^* \approx 70$ для випадків (а) і (с) та $N_a^* \approx 60$ для випадку (б). При $N_a \sim N_a^*$ відбувається раптовий перехід між сферичною міцелою ($N_a < N_a^*$) та сферичною везикулою ($N_a > N_a^*$), де характеристики форми спадають до нуля. Зменшення параметрів властивості форми є найменшим для випадку (б), при цьому для випадку (д) зовсім не було відмічено наявності різкого переходу і весь інтервал значень N_a характеризується ненульовими значеннями для всіх трьох характеристик. Їхнє поступове зменшення спостерігається із збільшенням N_a .

З метою більш детального пояснення поведінки характеристик форм ми дослідили розподіл імовірності $p(B)$ для дескриптора форми B в області, близькій до переходу $N_a \sim N_a^*$. Відповідні гістограми для всіх чотирьох випадків (а)-(д) показані на Рис.4.6. Перш за все відмітимо, що випадки (а) і (с) є дуже подібними і показують досить гострий пік, який центрований навколо нуля для $N_a = 20$, і з розподілом, який стає ширшим і зсувається в сторону більших значень B при більших $N_a < N_a^*$. У цьому інтервалі наявність обох: дископодібної ($B < 0$) і стержнеподібної ($B > 0$) форм були знайдені, хоча тенденція до дископодібної форми була досить слабкою і не досягала значень нижчих ніж -0.25 . Вище від переходу, $N_a > N_a^*$, розподіл повертається до випадку з одним гострим піком, який центрований навколо нуля, що говорить про наявність сферичної міцели. Її форма практично співпадає з відповідною формою сферичної міцели ($N_a = 20$). Випадок (б) показує подібну тенденцію для розподілу імовірності $p(B)$, проте відповідний ефект є значно слабшим. Випадок (д) відрізняється. При $N_a = 20$ розподіл $p(B)$ демонструє ряд піків при відносно великому значенні B , показуючи, що сферична форма не є єдино можливою. Імовірно, що це відбувається за рахунок внутрімолекулярних обмежень, які є у випадку (д). Хвіст розподілу, який поширюється у напрямку більших значень B , зберігається навіть і при найбільших значеннях $N_a = 120$, які ми розглядали. Він піднімає просте середнє $\langle B \rangle$ до ненульових

значень, як спостерігалось раніше на Рис.4.5.

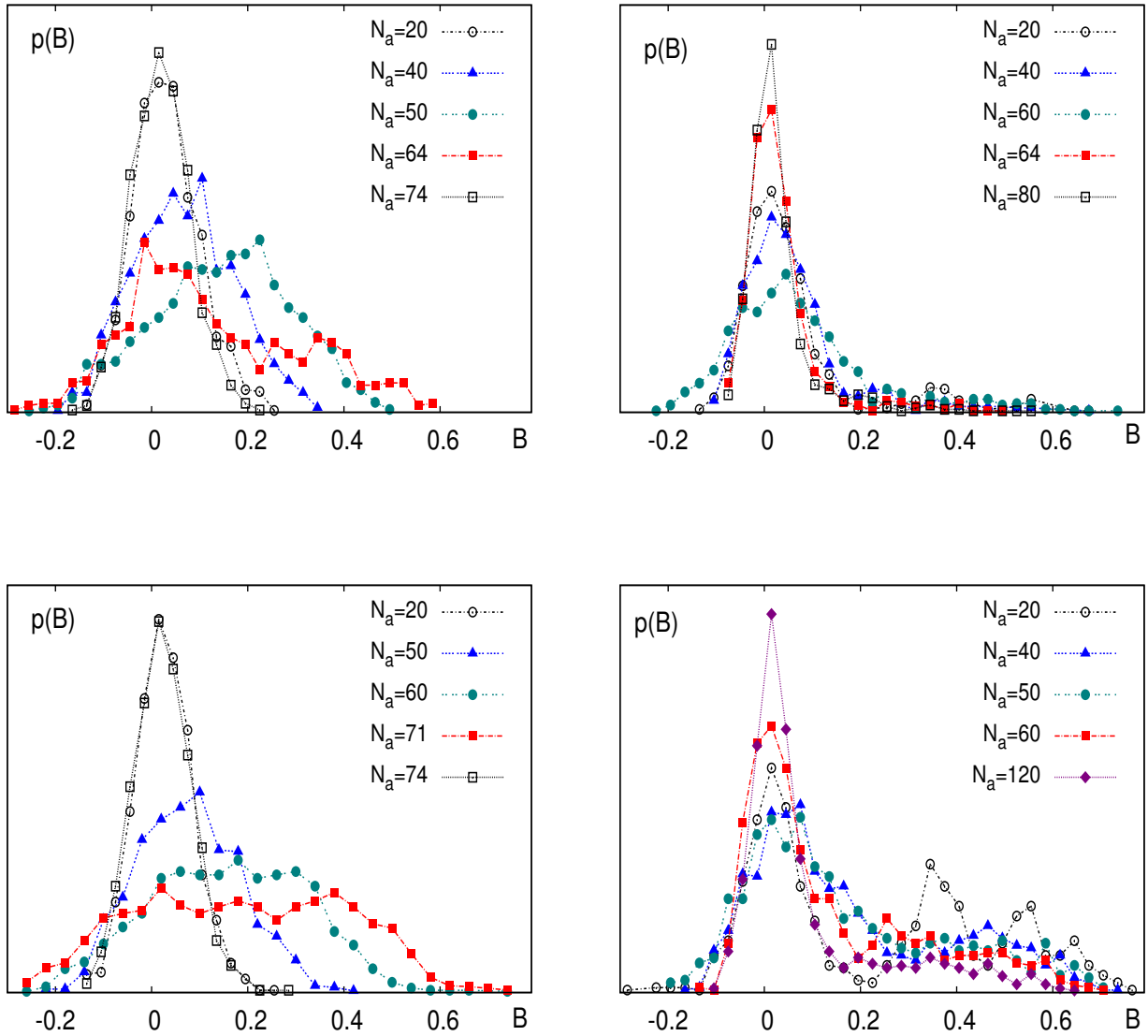


Рис. 4.6. Розподіл імовірності $p(B)$ для дескриптора форми B , показаний для вибраних значень агрегаційного числа N_a для молекулярних архітектур (a) – (d), які показані на Рис.4.1.

Часова еволюція для миттєвих значень дескриптора форми $B(t)$ у області, близькій до перехідної, показана на Рис.4.7 для вибраних характерних випадків (показано на кожній панелі). У всіх випадках можна бачити, що є певний рівень осциляції форми агрегата при переході від слабкої дископодібної ($-0.20 < B < 0$) до сферичної ($B = 0$) та стержнеподібної ($B > 0$) форм. Період осциляцій є близький до 2 часових одиниць для випадку (a) і близький до 5 для випадку (c). Випадок (b) характеризується, в основному, значеннями $B \sim 0$, з нечастими

виходами в область $B > 0$. Це пояснює, що прості середні для цього випадку, які показані на Рис.4.5, є досить малими. Випадок (d) характеризується швидкими осциляціями між слабкою дископодібною та високою стержнеподібною формами, що приводе до суттєво ненульових значень простих середніх для цього випадку на Рис.4.5.

Слід відмітити, що асферичні форми, які спостерігалися для амфифільних зірок у цьому розділі, нагадують хробакоподібні витягнуті та бургероподібні сплюснуті багатокомпонентні міцели, які спостерігалися у випадку міктоармових (miktoarm) зірок ABC [117, 119, 149]. Проте, у останньому випадку ці форми стабілізуються додаванням третьої компоненти, тоді, як двокомпонентні амфифільні зірки схильні до великомасштабних осциляцій, які спостерягалися у цій роботі. Можна припустити, що ці осциляції відбуваються завдяки делікатному балансу між ентальпійним та ентропійним вкладом. Додавання гідрофобних добавок [118] може стабілізувати форму агрегату.

4. Висновки

Дослідження, які виконані у цьому розділі, показали, що є сильна залежність між формою агрегатів, які формуються амфифільними зірками у воді, та деталями їх молекулярної архітектури. Це має перспективи бути застосованим у створенні систем для цільової доставки ліків, коли, як розмір, так і форма агрегатів відіграють значну роль для їх успішного транспортування судинами організму.

Ми дослідили наступні молекулярні архітектури: (a) чотири роз'єднані лінійні діблоки, (b) асиметричні міктоармові полімери, (c) диблочні зірки 1 (гідрофільні частини направлені назовні), і (c) диблочні зірки 2 (гідрофільні частини є поряд з центральним мономером). У всіх випадках із збільшенням агрегаційного числа однакова послідовність форм була отримана, а саме: сферичні міцели, асферичні міцели і сферичні везикули. Було знайдено, що “фазові границі” між ними залежать від деталей молекулярної архітектури. Для випадків (a)-(c) перехід між сферичною та асферичною міцелами відбувається поступово, при цьому перехід

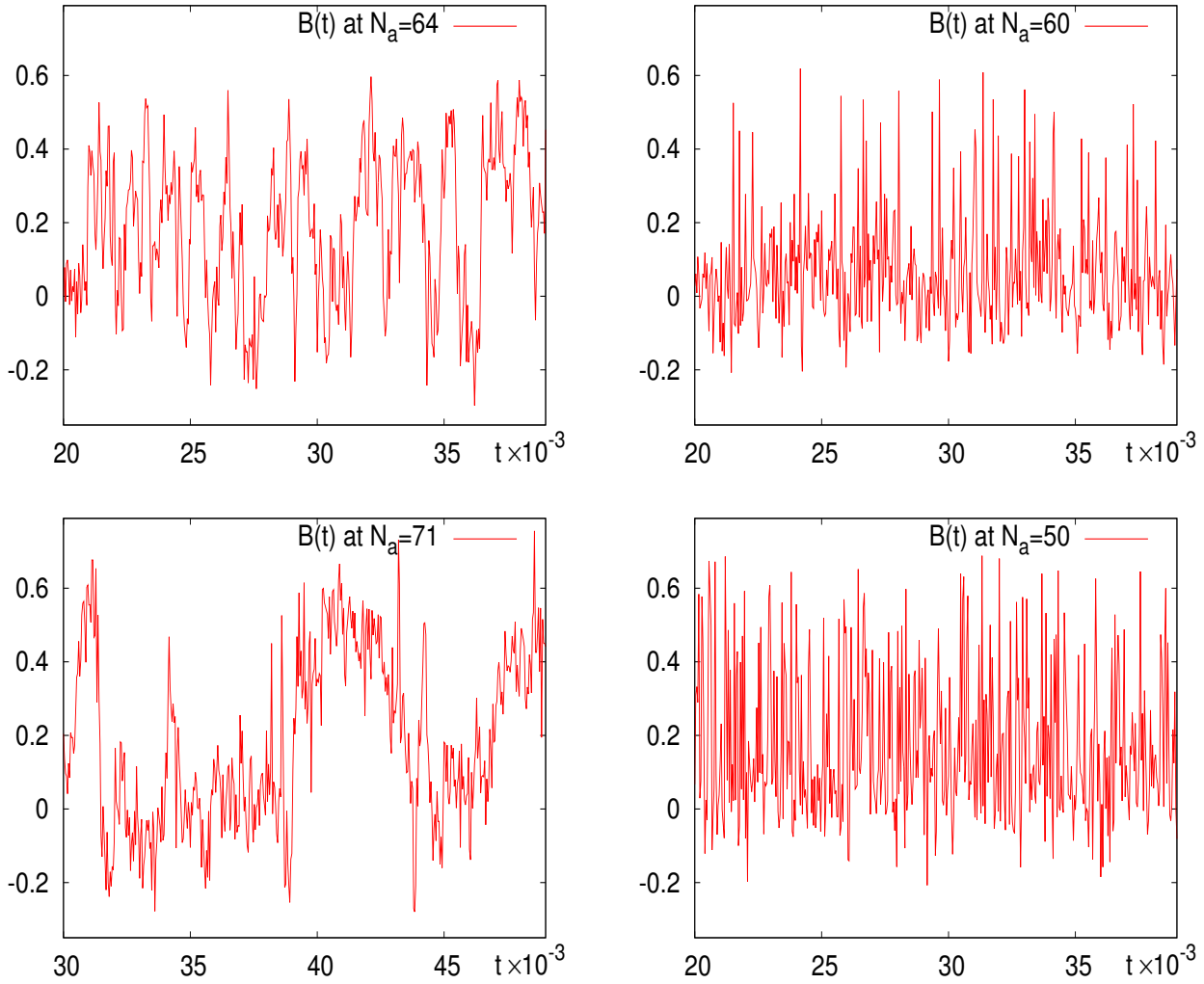


Рис. 4.7. Часова еволюція дескриптора форми B , показана для вибраних характерних випадків. Тут (a) – (d) позначають архітектуру молекул у відповідності до пояснення, приведення на Рис.4.1.

від асферичної міцели до сферичної везикули є у формі раптового переходу. У випадку (b) асферична міцела є менш стабільною і перехід до везикули відбувається при меншому значенні агрегаційного числа. Випадок (d) характеризується поступовими переходами між усіма формами.

Гістограми для розподілу імовірності дескриптора форми є відносно вузькими для обох режимів, як для сферичної міцели, так і для сферичної везикули, проте стають ширшими при підході до переходу міцела-везикула, що вказує на можливість існування широкої області різних форм. Було відмічено, що форма агрегатів осцилює між стержнеподібною, дископодібною та сферичною з періо-

дом осциляцій, які сильно залежать від молекулярної архітектури. Спостерігалися ефекти, як сповільнення, так і прискорення цих осциляцій. Результати досліджень, виконаних у цьому розділі, можуть бути використані для опису утворення агрегатів, заповнених не розчинними у воді агентами. Такі агрегати можуть використовуватися для цільової доставки ліків у живих організмах.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі проведено дослідження універсальних характеристик форми полімерного ланцюга, полімерної зірки та їх агрегатів. В якості метода досліджень використовувався комп'ютерні методи мезоскопічного моделювання, представлені методами дисипативної динаміки. Підсумовуючи виконані дослідження нижче приводяться основні результати роботи та отримані висновки.

1. Вперше проведено розрахунок та аналіз ряду універсальних характеристик форми та їх розподілів для полімерного ланцюга, гомогенної та гетерогенної полімерної зірки та їх агрегатів в рамках мезоскопічного комп'ютерного моделювання на основі методу дисипативної динаміки.
2. Ефективні середні розміри та характеристики форми мезоскопічного полімерного ланцюга у добромu розчиннику виходять на скейлінговий та універсальний режим поведінки при довжині $N \geq 10$.
3. За рахунок конкуренції вкладів у вільну енергію системи від ентальпії та ентропії залежність асферичності полімерної гомогенної зірки від якості розчинника є немонотонною і має максимальне значення при досягненні розчинником своєї θ -точки.
4. Поблизу θ -точки розчинника гілки гомогенної полімерної зірки можуть перебувати одночасно у двох співіснуючих конформаційних станах: стані клубка та в колапсованому стані, свідченням чого є наявність двох максимумів на розподілі асферичності індивідуальних гілок полімеру.
5. Метод дисипативної динаміки дозволяє коректно відтворити ефекти краудінгу для розчину зіркових полімерів різної функціональності.

6. Загальна послідовність змін форми агрегатів, утворених чотирма мезоскопічними моделями амфифільних полімерів (діблоковий лінійний, міктоармовий та два варіанти діблокових зіркових) при зміні їх агрегаційного числа N_a є однакова, а саме: сферичні міцели $\rightarrow$ асферичні міцели $\rightarrow$ сферичні везікули. Проте ці переходи відбуваються при різних значеннях N_a , яке суттєвим чином залежить від архітектури полімеру та мають різну ширину.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Blavatska V., von Ferber C., Holovatch Y. Shapes of macromolecules in good solvents: field theoretical renormalization group approach // *Condensed Matter Physics*. 2011. Vol. 14, no. 3. P. 33701. Access mode: <https://doi.org/10.5488/cmp.14.33701>.
2. *Polymers with Star-Related Structures* / Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Iatrou H., Driva P., Sakellariou G., and Chatzichristidi M. // *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier, 2012. P. 29–111. Access mode: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53349-4.00161-8>.
3. Exploiting lymphatic transport and complement activation in nanoparticle vaccines / Reddy S. T., Van Der Vlies A. J., Simeoni E., Angeli V., Randolph G. J., O'Neil C. P., Lee L. K., Swartz M. A., and Hubbell J. A. // *Nature biotechnology*. 2007. Vol. 25, no. 10. P. 1159–1164.
4. Minireview: Nanoparticles and the Immune System / Zolnik B. S., lez Fernandez A. G., Sadrieh N., and Dobrovolskaia M. A. // *Endocrinology*. 2010. Feb. Vol. 151, no. 2. P. 458–465. Access mode: <https://doi.org/10.1210/en.2009-1082>.
5. des Cloizeaux J. Theory of polymers in solution // *Phase Transitions Cargèse* 1980. Springer, 1982. P. 371–394.
6. Sciutto S. Study of the shape of random walks. II. Inertia moment ratios and the two-dimensional asphericity // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1995. Vol. 28, no. 13. P. 3667.
7. Bishop M., Saltiel C. J. The shapes of two-, four-, and five-dimensional linear and ring polymers // *The Journal of chemical physics*. 1986. Vol. 85, no. 11. P. 6728–6731.

8. Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J., Holovatch Y. Universal shape properties of a mesoscopic polymer chain // *Journal of Physical Studies*. 2014. Vol. 18, no. 4. Access mode: <https://doi.org/10.30970/jps.18.4602>.
9. Universal shape characteristics for the mesoscopic polymer chain via dissipative particle dynamics / Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Y., and von Ferber C. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016. oct. Vol. 28, no. 50. P. 505101. Access mode: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/50/505101>.
10. Nardai M., Zifferer G. Simulation of dilute solutions of linear and star-branched polymers by dissipative particle dynamics // *The Journal of chemical physics*. 2009. Vol. 131, no. 12. P. 124903.
11. Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J., von Ferber C. Shape characteristics of the aggregates formed by amphiphilic stars in water: dissipative particle dynamics study // *Condensed Matter Physics*. 2017. Mar. Vol. 20, no. 1. P. 13802. Access mode: <https://doi.org/10.5488/cmp.20.13802>.
12. Universal Size and Shape Ratios for Arms in Star-Branched Polymers: Theory and Mesoscopic Simulations / Kalyuzhnyi O., Haidukivska K., Blavatska V., and Ilnytskyi J. // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2019. Vol. 28, no. 4. P. 1900012.
13. Universal shape characteristics for the mesoscopic star-shaped polymer via dissipative particle dynamics simulations / Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Y., and von Ferber C. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2018. apr. Vol. 30, no. 21. P. 215101. Access mode: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aabc16>.
14. Stanley H. E., Wong V. K. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena // *American Journal of Physics*. 1972. June. Vol. 40, no. 6. P. 927–928. Access mode: <https://doi.org/10.1119/1.1986710>.
15. Domb C. The critical point: a historical introduction to the modern theory of critical phenomena. CRC Press, 1996.
16. Gennes P. G. D., Witten T. A. Scaling Concepts in Polymer Physics // *Phys.*

- Today*. 1980. Vol. 33, no. 6. P. 51. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2914118>.
17. des Cloiseaux J. *Polymers in Solutions: Their Modelling and Structure*. Clarendon Press: Oxford, 1990.
 18. Feder J. *The Fractal Dimension* // *Fractals*. Springer US, 1988. P. 6–30. Access mode: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2124-6_2.
 19. Olemskoi A. I., Flat A. Y. Application of fractals in condensed-matter physics // *Physics-Uspekhi*. 1993. Dec. Vol. 36, no. 12. P. 1087–1128. Access mode: <https://doi.org/10.1070/pu1993v036n12abeh002208>.
 20. Kuhn W. Über die gestalt fadenförmiger moleküle in lösungen // *Kolloid-Zeitschrift*. 1934. Vol. 68, no. 1. P. 2–15.
 21. Brezin E., Le Guillou J., Zinn-Justin J. Phase transitions and critical phenomena // *Domb and hi-S-Green Eds.(Acadeiuic, New York, 197G)* Vol. 1976. Vol. 5.
 22. Zinn-Justin J. Quantum field theory and critical phenomena // *International Series of Monographs on Physics*. 1992.
 23. Aronovitz J., Nelson D. Universal features of polymer shapes // *Journal de physique*. 1986. Vol. 47, no. 9. P. 1445–1456.
 24. Jagodzinski O., Eisenriegler E., Kremer K. Universal shape properties of open and closed polymer chains: renormalization group analysis and Monte Carlo experiments // *Journal de Physique I*. 1992. Vol. 2, no. 12. P. 2243–2279.
 25. Cannon J. W., Aronovitz J. A., Goldbart P. Equilibrium distribution of shapes for linear and star macromolecules // *Journal de Physique I*. 1991. Vol. 1, no. 5. P. 629–645.
 26. Bishop M., Saltiel C. J. Application of the pivot algorithm for investigating the shapes of two-and three-dimensional lattice polymers // *The Journal of chemical physics*. 1988. Vol. 88, no. 10. P. 6594–6596.
 27. Benhamou M., Mahoux G. Long polymers in good solvent: ε -expansion of the ratio of the radius of gyration to the end to end distance // *Journal de Physique Lettres*. 1985. Vol. 46, no. 15. P. 689–693.

28. Diehl H., Eisenriegler E. Universal shape ratios for open and closed random walks: exact results for all d // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1989. Vol. 22, no. 3. P. L87.
29. Schaefgen J. R., Flory P. J. Synthesis of multichain polymers and investigation of their viscosities // *Journal of the American Chemical Society*. 1948. Vol. 70, no. 8. P. 2709–2718.
30. Preparation and properties of monodisperse branched polystyrene / Morton M., Helminiak T., Gadkary S., and Bueche F. // *Journal of Polymer Science*. 1962. Vol. 57, no. 165. P. 471–482.
31. Khanna K., Varshney S., Kakkar A. Miktoarm star polymers: advances in synthesis, self-assembly, and applications // *Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 1, no. 8. P. 1171–1185.
32. Gast A. P. Structure, interactions, and dynamics in tethered chain systems // *Langmuir*. 1996. Vol. 12, no. 17. P. 4060–4067.
33. Advances in Chemical Physics: Polymeric Systems / Grest G., Fetters L., Huang J., and Richter D. // *Advances in Chemical Physics*. 1996. P. 67–163.
34. Star polymers viewed as ultrasoft colloidal particles / Likos C., Löwen H., Watzlawek M., Abbas B., Jucknischke O., Allgaier J., and Richter D. // *Physical review letters*. 1998. Vol. 80, no. 20. P. 4450.
35. Witten T., Pincus P. Colloid stabilization by long grafted polymers // *Macromolecules*. 1986. Vol. 19, no. 10. P. 2509–2513.
36. Sikorski A. Monte Carlo study of the collapse transition of flexible and semiflexible star-branched polymers // *Polymer*. 1993. Vol. 34, no. 6. P. 1271–1281.
37. Phase-separation kinetics of mixtures of linear and star-shaped polymers / Factor B. J., Russell T. P., Smith B. A., Fetters L. J., Bauer B. J., and Han C. C. // *Macromolecules*. 1990. Vol. 23, no. 20. P. 4452–4455.
38. Controlling the self-assembly and dynamic response of star polymers by selective telechelic functionalization / Vlassopoulos D., Pakula T., Fytas G., Pitsikalis M., and Hadjichristidis N. // *The Journal of chemical physics*. 1999. Vol. 111, no. 4. P. 1760–1764.

39. Relaxation of self-entangled many-arm star polymers / Grest G. S., Kremer K., Milner S. T., and Witten T. // *Macromolecules*. 1989. Vol. 22, no. 4. P. 1904–1910.
40. Su S. J., Denny M. S., Kovac J. Computer simulation of the dynamics of shape fluctuations in uniform star polymers // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24, no. 4. P. 917–923.
41. Su S. J., Kovac J. Concentration dependence of shape fluctuations of uniform star polymers // *The Journal of Physical Chemistry*. 1992. Vol. 96, no. 10. P. 3931–3934.
42. Strating P., Wiegel F. Transport coefficients for rigid star-like polymers // *International journal of modern physics B*. 1994. Vol. 8, no. 08. P. 1081–1091.
43. Sikorski A., Romiszowski P. Computer simulation of relaxation phenomena in star-branched polymers. Temperature dependence // *Macromolecular theory and simulations*. 1999. Vol. 8, no. 2. P. 103–109.
44. Dynamics of regular star polymers: the intrinsic viscosity / Ganazzoli F., Allegra G., Colombo E., and Vitis M. D. // *Macromolecules*. 1995. Vol. 28, no. 4. P. 1076–1084.
45. Šolc K. Shape of a Random-Flight Chain // *The Journal of Chemical Physics*. 1971. Vol. 55, no. 1. P. 335–344.
46. Šolc K., Stockmayer W. Kinetics of diffusion-controlled reaction between chemically asymmetric molecules. I. general theory // *The Journal of Chemical Physics*. 1971. Vol. 54, no. 7. P. 2981–2988.
47. Zifferer G. Shape distribution and correlation between size and shape of star-branched tetrahedral lattice chains in athermal and theta systems // *The Journal of chemical physics*. 1999. Vol. 110, no. 9. P. 4668–4677.
48. Xue L., Agarwal U., Lemstra P. Shear degradation resistance of star polymers during elongational flow // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, no. 21. P. 8825–8832.
49. Well-defined, model long chain branched polyethylene. 2. Melt rheological behavior / Lohse D., Milner S. T., Fetters L., Xenidou M., Hadjichristidis N.,

- Mendelson R., Garcia-Franco C., and Lyon M. // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, no. 8. P. 3066–3075.
50. Controlled architecture viscosity modifiers for driveline fluids: enhanced fuel efficiency and wear protection / Schober B. J., Vickerman R. J., Leeb O.-D., Dimitrakisa W. J., and Gajanayakec A. // Proceedings of the 14th Annual Fuels & Lubes Asia Conference. 2008.
 51. Knoll K., Nießner N. Styrolux+ and styroflex+-from transparent high impact polystyrene to new thermoplastic elastomers: Syntheses, applications and blends with other styrene based polymers // *Macromolecular Symposia* / Wiley Online Library. 1998. Vol. 132. P. 231–243.
 52. Mishra M., Kobayashi S. Star and hyperbranched polymers. CRC Press, 1999. Vol. 53.
 53. Polymers with complex architecture by living anionic polymerization / Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., and Iatrou H. // *Chemical reviews*. 2001. Vol. 101, no. 12. P. 3747–3792.
 54. Douglas J. F., Roovers J., Freed K. F. Characterization of branching architecture through” universal” ratios of polymer solution properties // *Macromolecules*. 1990. Vol. 23, no. 18. P. 4168–4180.
 55. Shiwa Y., Oono Y., Baldwin P. R. Crossover from semidilute to concentrated polymer solutions: finite volume fraction effects // *Modern Physics Letters B*. 1990. Vol. 4, no. 22. P. 1421–1428.
 56. Osmotic pressure of linear, star, and ring polymers in semidilute solution. A comparison between experiment and theory / Merkle G., Burchard W., Lutz P., Freed K. F., and Gao J. // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26, no. 11. P. 2736–2742.
 57. Zhu S. Analytical functions for molecular weight and branching distributions in star-, comb-, and random-branched polymers // *Macromolecules*. 1998. Vol. 31, no. 21. P. 7519–7527.
 58. Vlahos C. H., Horta A., Freire J. J. Conformational properties of AxBf-x star copolymers // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25, no. 22. P. 5974–5980.

59. Duplantier B. Polymer network of fixed topology: renormalization, exact critical exponent γ in two dimensions, and $d=4-\varepsilon$ // *Physical review letters*. 1986. Vol. 57, no. 8. P. 941.
60. Ohno K., Binder K. Scaling theory for radial distributions of star polymers in dilute solution in the bulk and at a surface, and scaling of polymer networks near the adsorption transition // *The Journal of chemical physics*. 1991. Vol. 95, no. 7. P. 5444–5458.
61. Ohno K., Binder K. Scaling theory of star polymers and general polymer networks in bulk and semi-infinite good solvents // *Journal de Physique*. 1988. Vol. 49, no. 8. P. 1329–1351. Access mode: <https://doi.org/10.1051/jphys:019880049080132900>.
62. Miyake A., Freed K. F. Excluded volume in star polymers: chain conformation space renormalization group // *Macromolecules*. 1983. Vol. 16, no. 7. P. 1228–1241.
63. Miyake A., Freed K. F. Internal chain conformations of star polymers // *Macromolecules*. 1984. Vol. 17, no. 4. P. 678–683.
64. Vlahos C., Kosmas M. Conformational properties of regular comb polymers // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1987. Vol. 20, no. 6. P. 1471.
65. von Ferber C., Holovatch Y. Copolymer networks and stars: Scaling exponents // *Physical Review E*. 1997. Vol. 56, no. 6. P. 6370.
66. von Ferber C., Holovatch Y. Star polymers // *Condensed Matter Physics*. 2002.
67. Synthesis of star-shaped polymers via coordination of bipyridyl-terminated polyoxyethylene with metal ions / Chujo Y., Naka A., Krämer M., Sada K., and Saegusa T. // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 1995. Vol. 32, no. 6. P. 1213–1223.
68. Morphology of model three-component three-arm star-shaped copolymers / Okamoto S., Hasegawa H., Hashimoto T., Fujimoto T., Zhang H., Kazama T., Takano A., and Isono Y. // *Polymer*. 1997. Vol. 38, no. 21. P. 5275–5281.
69. A lattice model of uniform star polymers / Lipson J., Whittington S., Wilkinson M., Martin J., and Gaunt D. // *Journal of Physics A: Mathematical and*

- General*. 1985. Vol. 18, no. 8. P. L469.
70. Lattice models of branched polymers: statistics of uniform stars / Wilkinson M., Gaunt D., Lipson J., and Whittington S. // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1986. Vol. 19, no. 5. P. 789.
 71. Barrett A., Tremain D. Lattice walk models of uniform star polymers with many arms // *Macromolecules*. 1987. Vol. 20, no. 7. P. 1687–1692.
 72. Branched polymers attached in a wedge geometry / Colby S., Gaunt D., Torrie G., and Whittington S. // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1987. Vol. 20, no. 8. P. L515.
 73. Ganazzoli F., Allegra G. The Θ -temperature of linear and star polymers // *Macromolecules*. 1990. Vol. 23, no. 1. P. 262–267.
 74. Ganazzoli F., Fontelos M. A., Allegra G. The umbrella shape of star polymers in the theta state // *Polymer*. 1991. Vol. 32, no. 1. P. 170–180.
 75. Ganazzoli F. Two-and three-body interactions in the Θ state: linear and star polymers // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25, no. 26. P. 7357–7364.
 76. Boothroyd A., Ball R. Conformation of star polymers without excluded volume // *Macromolecules*. 1990. Vol. 23, no. 6. P. 1729–1734.
 77. Boothroyd A., Fetters L. Static properties of star-branched polymers in dilute solution // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24, no. 18. P. 5215–5217.
 78. Irvine D., Mayes A., Griffith-Cima L. Self-consistent field analysis of grafted star polymers // *Macromolecules*. 1996. Vol. 29, no. 18. P. 6037–6043.
 79. Halperin A., Joanny J. Adsorption of star polymers // *Journal de Physique II*. 1991. Vol. 1, no. 6. P. 623–636.
 80. Raphael E., Pincus P., Fredrickson G. Conformation of star polymers in high-molecular-weight solvents // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26, no. 8. P. 1996–2006.
 81. Birshtein T., Zhulina E. Conformations of star-branched macromolecules // *Polymer*. 1984. Vol. 25, no. 10. P. 1453–1461.
 82. Duplantier B., Saleur H. Exact tricritical exponents for polymers at the FTHETA point in two dimensions // *Physical review letters*. 1987. Vol. 59,

no. 5. P. 539.

83. Duplantier B., Saleur H. Exact surface and wedge exponents for polymers in two dimensions // *Physical review letters*. 1986. Vol. 57, no. 25. P. 3179–82.
84. Groh B., Schmidt M. Density-functional theory for structure and freezing of star polymer solutions // *The Journal of Chemical Physics*. 2001. Vol. 114, no. 12. P. 5450–5456.
85. Moughton A. O., Hillmyer M. A., Lodge T. P. Multicompartment block polymer micelles // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, no. 1. P. 2–19.
86. Breathable properties of m-Aramid nanofibrous membrane with high thermal resistance / Park Y. S., Lee J. W., Nam Y. S., and Park W. H. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132, no. 8.
87. Kozlovskaya V., Xue B., Kharlampieva E. Shape-adaptable polymeric particles for controlled delivery // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49, no. 22. P. 8373–8386.
88. Zifferer G. Monte Carlo simulation studies of the size and shape of linear and star-branched polymers embedded in the tetrahedral lattice // *Macromolecular theory and simulations*. 1999. Vol. 8, no. 5. P. 433–462.
89. Zimm B. H., Stockmayer W. H. The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings // *The Journal of Chemical Physics*. 1949. dec. Vol. 17, no. 12. P. 1301–1314. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.1747157>.
90. Batoulis J., Kremer K. Thermodynamic properties of star polymers: good solvents // *Macromolecules*. 1989. nov. Vol. 22, no. 11. P. 4277–4285. Access mode: <https://doi.org/10.1021/ma00201a024>.
91. Grest G. S., Kremer K., Witten T. A. Structure of many arm star polymers: a molecular dynamics simulation // *Macromolecules*. 1987. nov. Vol. 20, no. 6. P. 1376–1383. Access mode: <https://doi.org/10.1021/ma00172a035>.
92. Alessandrini J. L., Carignano M. A. Static scattering function for a regular star-branched polymer // *Macromolecules*. 1992. may. Vol. 25, no. 3. P. 1157–1163. Access mode: <https://doi.org/10.1021/ma00029a024>.
93. Bishop M., Clarke J. H. R., Freire J. J. Computer simulation study of the validity of scaling and renormalization group theories for two-dimensional star

- polymers // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. feb. Vol. 98, no. 4. P. 3452–3456. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.464064>.
94. Wei G. Shapes and Sizes of Gaussian Macromolecules. 1. Stars and Combs in Two Dimensions // *Macromolecules*. 1997. apr. Vol. 30, no. 7. P. 2125–2129. Access mode: <https://doi.org/10.1021/ma9609902>.
 95. Duplantier B. Statistical mechanics of polymer networks of any topology // *Journal of Statistical Physics*. 1989. feb. Vol. 54, no. 3-4. P. 581–680. Access mode: <https://doi.org/10.1007/bf01019770>.
 96. Hsu H.-P., Nadler W., Grassberger P. Scaling of Star Polymers with 1-80 Arms // *Macromolecules*. 2004. jun. Vol. 37, no. 12. P. 4658–4663. Access mode: <https://doi.org/10.1021/ma0355958>.
 97. Radius of gyration and viscosity of linear and star polymers in different regimes / Rey A., Freire J. J., Bishop M., and Clarke J. H. // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25, no. 4. P. 1311–1315.
 98. Binder K. Monte Carlo and molecular dynamics simulations in polymer science. Oxford University Press, 1995.
 99. Kotelyanskii M., Theodorou D. N. Simulation methods for polymers. CRC Press, 2004.
 100. Galiatsatos V. Molecular simulation methods for predicting polymer properties. Wiley-Interscience, 2005.
 101. Theodorou D. N., Suter U. W. Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass // *Macromolecules*. 1985. Vol. 18, no. 7. P. 1467–1478.
 102. Gelin B. R. Molecular modeling of polymer structures and properties. Hanser Publishers, 1994.
 103. Monte Carlo algorithms for the atomistic simulation of condensed polymer phases / Leontidis E., Forrest B. M., Widmann A. H., and Suter U. W. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1995. Vol. 91, no. 16. P. 2355–2368.
 104. A direct approach to conformational dynamics based on hybrid Monte Carlo / Schütte C., Fischer A., Huisinga W., and Deuffhard P. // *Journal of Compu-*

- tational Physics*. 1999. Vol. 151, no. 1. P. 146–168.
105. End-bridging Monte Carlo: A fast algorithm for atomistic simulation of condensed phases of long polymer chains / Mavrantzas V. G., Boone T. D., Zervopoulou E., and Theodorou D. N. // *Macromolecules*. 1999. Vol. 32, no. 15. P. 5072–5096.
 106. Modeling the separation of macromolecules: A review of current computer simulation methods / Slater G. W., Holm C., Chubynsky M. V., de Haan H. W., Dubé A., Grass K., Hickey O. A., Kingsburry C., Sean D., Shendruk T. N., et al. // *Electrophoresis*. 2009. Vol. 30, no. 5. P. 792–818.
 107. de Pablo J. J., Yan Q., Escobedo F. A. Simulation of phase transitions in fluids // *Annual review of physical chemistry*. 1999. Vol. 50, no. 1. P. 377–411.
 108. Ryckaert J.-P., Bellemans A. Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point // *Chemical Physics Letters*. 1975. Vol. 30, no. 1. P. 123–125.
 109. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. Oxford university press, 2017.
 110. Blavatska V., von Ferber C., Holovatch Y. Shapes of macromolecules in good solvents: field theoretical renormalization group approach // *arXiv preprint arXiv:1106.2042*. 2011.
 111. Groot R. D., Warren P. B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation // *The Journal of chemical physics*. 1997. Vol. 107, no. 11. P. 4423–4435.
 112. Espanol P., Warren P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics // *EPL (Europhysics Letters)*. 1995. Vol. 30, no. 4. P. 191.
 113. Morphological Changes in Block Copolymer Melts Due to a Variation of Intramolecular Branching. Dissipative Particles Dynamics Study / Ilnytskyi J. M., Patsahan T., Holovko M., Krouskop P. E., and Makowski M. P. // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41, no. 24. P. 9904–9913.
 114. Ilnytskyi J. M., Patsahan T., Sokołowski S. Nanostructures in a binary mixture confined in slit-like pores with walls decorated with tethered polymer brushes

- in the form of stripes: Dissipative particle dynamics study // *The Journal of chemical physics*. 2011. Vol. 134, no. 20. P. 204903.
115. Ilnytskyi J. M., Sokolowski S., Patsahan T. Dissipative particle dynamics study of solvent mediated transitions in pores decorated with tethered polymer brushes in the form of stripes // *arXiv preprint arXiv:1303.6061*. 2013.
 116. Dissipative particle dynamics simulations of polymersomes / Ortiz V., Nielsen S. O., Discher D. E., Klein M. L., Lipowsky R., and Shillcock J. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol. 109, no. 37. P. 17708–17714.
 117. Cui Y., Zhong C., Xia J. Multicompartment micellar solutions in shear: a dissipative particle dynamics study // *Macromolecular rapid communications*. 2006. Vol. 27, no. 17. P. 1437–1441.
 118. Xia J., Zhong C. Self-Assembly of Two Agents in a Core-Shell-Corona Multicompartment Micelle Studied by Dissipative Particle Dynamics Simulations // *Macromolecular rapid communications*. 2006. Vol. 27, no. 19. P. 1654–1659.
 119. Xie J., Li X., Xia Y. *Macromol. Rapid Commun.* 22/2008 // *Macromolecular Rapid Communications*. 2008. Nov. Vol. 29, no. 22. P. NA–NA. Access mode: <https://doi.org/10.1002/marc.200890045>.
 120. Dissipative particle dynamics study on the multicompartment micelles self-assembled from the mixture of diblock copolymer poly (ethyl ethylene)-block-poly (ethylene oxide) and homopolymer poly (propylene oxide) in aqueous solution / Zhao Y., You L.-Y., Lu Z.-Y., and Sun C.-C. // *Polymer*. 2009. Vol. 50, no. 22. P. 5333–5340.
 121. Guida R., Zinn-Justin J. Critical exponents of the N-vector model // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1998. Vol. 31, no. 40. P. 8103.
 122. Zinn-Justin J. Quantum field theory and critical phenomena. Clarendon Press, Oxford, 2002. Vol. 113.
 123. Schlijper A., Hoogerbrugge P., Manke C. Computer simulation of dilute polymer solutions with the dissipative particle dynamics method // *Journal of Rheology*. 1995. Vol. 39, no. 3. P. 567–579.
 124. Effect of solvent quality on the conformation and relaxation of polymers via

- dissipative particle dynamics / Kong Y., Manke C., Madden W., and Schlijper A. // *The Journal of chemical physics*. 1997. Vol. 107, no. 2. P. 592–602.
125. Spenley N. Scaling laws for polymers in dissipative particle dynamics // *EPL (Europhysics Letters)*. 2000. Vol. 49, no. 4. P. 534–40.
126. Symeonidis V., Karniadakis G. E., Caswell B. Dissipative particle dynamics simulations of polymer chains: scaling laws and shearing response compared to DNA experiments // *Physical review letters*. 2005. Vol. 95, no. 7. P. 076001.
127. Hydrodynamic interaction in polymer solutions simulated with dissipative particle dynamics / Jiang W., Huang J., Wang Y., and Laradji M. // *The Journal of chemical physics*. 2007. Vol. 126, no. 4. P. 044901.
128. Ilnytskyi J. M., Holovatch Y. How does the scaling for the polymer chain in the dissipative particle dynamics hold? // *Condensed Matter Physics*. 2007. dec. Vol. 10, no. 4. P. 539. Access mode: <http://dx.doi.org/10.5488/CMP.10.4.539>.
129. Ilnytskyi J., Holovatch Y. How does the scaling for the polymer chain in the dissipative particle dynamics hold? // *arXiv preprint arXiv:0712.0359*. 2007.
130. Mehboudi A., Saidi M. S. Physically based wall boundary condition for dissipative particle dynamics // *Microfluidics and nanofluidics*. 2014. Vol. 17, no. 1. P. 181–198.
131. Controlling electroosmotic flow by polymer coating: a dissipative particle dynamics study / Cao Q., Zuo C., Li L., Yang Y., and Li N. // *Microfluidics and nanofluidics*. 2011. Vol. 10, no. 5. P. 977–990.
132. Sciutto S. The shape of self-avoiding walks // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1996. Vol. 29, no. 17. P. 5455.
133. Sciutto S. Study of the shape of random walks // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1994. Vol. 27, no. 21. P. 7015.
134. Rudnick J., Gaspari G. The aspharity of random walks // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1986. Vol. 19, no. 4. P. L191.
135. Gaspari G., Rudnick J., Beldjenna A. The shapes of open and closed random walks: a $1/d$ expansion // *Journal of Physics A: Mathematical and General*.

1987. Vol. 20, no. 11. P. 3393.
136. Wei G., Eichinger B. Shape distributions for Gaussian molecules: circular and linear chains as asymmetric ellipsoids // *Macromolecules*. 1990. Vol. 23, no. 22. P. 4845–4855.
 137. Lhuillier D. A simple model for polymeric fractals in a good solvent and an improved version of the Flory approximation // *Journal de Physique*. 1988. Vol. 49, no. 5. P. 705–710.
 138. Kocak G., Tuncer C., Bütün V. pH-Responsive polymers // *Polymer Chemistry*. 2017. Vol. 8, no. 1. P. 144–176.
 139. Havránková J., Limpouchová Z., Procházka K. Monte Carlo Study of Heteroarm Star Copolymers in Good and Selective Solvents // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2003. aug. Vol. 12, no. 7. P. 512–523. Access mode: <https://doi.org/10.1002/mats.200350012>.
 140. Grest G. S. Structure of Many-Arm Star Polymers in Solvents of Varying Quality: A Molecular Dynamics Study // *Macromolecules*. 1994. jun. Vol. 27, no. 13. P. 3493–3500. Access mode: <https://doi.org/10.1021/ma00091a009>.
 141. Daoud M., Cotton J. Star shaped polymers : a model for the conformation and its concentration dependence // *Journal de Physique*. 1982. Vol. 43, no. 3. P. 531–538. Access mode: <https://doi.org/10.1051/jphys:01982004303053100>.
 142. Blavatska V., Metzler R. Conformational properties of complex polymers: rosette versus star-like structures // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2015. mar. Vol. 48, no. 13. P. 135001. Access mode: <https://doi.org/10.1088/1751-8113/48/13/135001>.
 143. Lattice models of branched polymers: dimensions of uniform stars / Whittington S. G., Lipson J. E. G., Wilkinson M. K., and Gaunt D. S. // *Macromolecules*. 1986. jul. Vol. 19, no. 4. P. 1241–1245. Access mode: <https://doi.org/10.1021/ma00158a050>.
 144. Spenley N. A. Scaling laws for polymers in dissipative particle dynamics //

- Europhysics Letters (EPL)*. 2000. feb. Vol. 49, no. 4. P. 534–540. Access mode: <https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00183-2>.
145. Groot R. D., Madden T. J. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation // *The Journal of chemical physics*. 1998. Vol. 108, no. 20. P. 8713–8724.
146. Aggregation of theta-polymers in spherical confinement / Zierenberg J., Mueller M., Schierz P., Marenz M., and Janke W. // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 141, no. 11. P. 114908.
147. Zierenberg J., Janke W. Exploring different regimes in finite-size scaling of the droplet condensation-evaporation transition // *Physical Review E*. 2015. Vol. 92, no. 1. P. 012134.
148. Zierenberg J., Schierz P., Janke W. Canonical free-energy barrier of particle and polymer cluster formation // *Nature Communications*. 2017. Vol. 8, no. 1. P. 1–7.
149. Multicompartment micelles from ABC miktoarm stars in water / Li Z., Kesselman E., Talmon Y., Hillmyer M. A., and Lodge T. P. // *Science*. 2004. Vol. 306, no. 5693. P. 98–101.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. *Калюжний О., Ільницький Я., Головач Ю.* Універсальні характеристики форми мезоскопічного полімерного ланцюга // *Журн. Фіз. Досл.* 2014. Т. 18. Р. 4602-1–4602-8177.
2. *Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C.* Universal shape characteristics for the mesoscopic polymer chain via dissipative particle dynamics // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2016. Vol. 28. P. 505101.
3. *Kalyuzhnyi O. Y., Ilnytskyi J. M., von Ferber C.* Shape characteristics of the aggregates formed by amphiphilic stars in water: dissipative particle dynamics study // *Condens. Matter Phys.* 2017. Vol. 20, no. 1. P. 13802.
4. *Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C.* Universal shape characteristics for the mesoscopic star-shaped polymer via dissipative particle dynamics simulation // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2018. Vol. 30. P. 215101.
5. *Kalyuzhnyi O., Haidukivska K., Blavatska V., Ilnytskyi J. M.* Universal size and shape ratios for arms in star-branched polymers: theory and mesoscopic simulation // *Macromol. Theory Simul.* 2019. P. 1900012.
6. *Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C.* Universal shape characteristics for the mesoscopic star-shaped polymer via dissipative particle dynamics simulation // The 41st conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, Vienna, Austria, February 14–17, 2016, Book of Abstract. – Vienna: 2016. –p. 67.
7. *Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C.* Universal shape

characteristics for the mesoscopic star-shaped polymer via dissipative particle dynamics simulation // Workshop on Current Problems in Physics. – Lviv: Ukraine, 2016. –Р. 9.

8. *Калюжний О., Ільницький Я., Головач Ю., фон Фербер К.* Агрегація амфіфільних зіркових полімерів у воді. // Різдвяні дискусії. – 2017, Львів, Україна, 11-12 січня, 2017, Програми і тези доповідей. – Львів:2017 – с. 8.
9. *Калюжний О., Ільницький Я., фон Фербер К.* Агрегація амфіфільних зіркових полімерів у воді: методом дисипативної динаміки. // XVII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, Львів, Україна, 8-9 червня, 2017, Збірка тез. – Львів:2017 – с. 24.
10. *Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C.* Universal shape proeprties of mesoscopic polymer chains, polymer stars and their aggregates // 10th Liquid Matter Conference, Ljublana, Slovenia, July 17-21, 2017, Book of Abstract. – Ljublana: 2017. – p. 4.048.
11. *Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C.* Universal shape proeprties of mesoscopic polymer chains, polymer stars and their aggregates // Ulam Computer Simulations Workshop, Lviv, Ukraine, June 21-24, 2017. Book of Abstract.– Lviv: 2017. – p. 61 .
12. *Kalyuzhnyi O., Ilnytskyi J. M., Holovatch Yu., von Ferber C.* Universal shape proeprties of mesoscopic polymer chains, polymer stars and their aggregates // 5-th Conference on Statistical Psysics: Modern Trends and Application, Lviv, Ukraine, July 3-6, 2019. Book of Abstract.– Lviv: 2019. – p. 31.

ДОДАТОК Б

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні наукові результати та положення дисертації представлені та обговорені на наукових семінарах відділу комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем, лабораторії статистичної фізики складних систем та семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України, а також були представлені на міжнародних наукових конференціях, зокрема: 41st conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, Wien (Austria) 2016; Workshop on Current Problems in Physics, Lviv (Ukraine) 2016; 17 Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених, Львів (Україна) 2017; 10th Liquid Matter Conference, Lublana (Slovenia) 2017; Ulam Computer Simulations Workshop, Lviv (Ukraine) 2017; 19 Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених, Львів (Україна) 2019; 5-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv (Ukraine) 2019.