

УНІВЕРСАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИ МЕЗОСКОПІЧНОГО ПОЛІМЕРНОГО ЛАНЦЮГА

Остап Калюжний¹, Ярослав Ільницький², Юрій Головач²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, хімічний факультет,
вул. Кирила і Мефодія 6, Львів, 79005, Україна

²Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

(Отримано 16 вересня 2014 р.; в остаточному вигляді — 10 жовтня 2014 р.)

У цій праці ми дослідили форму, якої набуває гнучка полімерна макромолекула в доброму розчиннику. Зокрема, ми цікавимося універсальними характеристиками форми, спільними для полімерів різного хімічного складу й залежними лише від вимірності простору d . Дотепер такі характеристики, зазвичай, вивчали на основі моделювання полімерного ланцюжка як блукання без самоперетинів. Наші дослідження виконані на підставі комп'ютерного моделювання із застосуванням методу дисипативної динаміки, що використовує параметризовані потенціали міжмолекулярної взаємодії. Отримані значення середньої асферичності, видовженості та співвідношення розмірів полімерного ланцюга при $d = 3$ добре узгоджуються з аналітичними передбаченнями та результатами моделювання за допомогою методу Монте-Карло і свідчать на користь того, що й за більш реалістичних умов форма полімерного клубка в доброму розчиннику є універсальною.

Ключові слова: полімерний ланцюг, універсальність, метод дисипативної динаміки.

PACS number(s): 61.25.Nq, 61.20.Ja, 89.75.Da

I. ВСТУП

Поняття універсальності, що виникло при теоретичному описі критичної поведінки моделей статистичної фізики [1] 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 (класу універсальності, див., наприклад, [2,3]). Класичним проявом універсальності у фізиці м'якої речовини є поведінка довгих гнучких полімерних ланцюгів у доброму розчиннику. На сьогодні добре встановленим вважається той факт, що різні за своєю хімічною будовою полімери підлягають однаковим законам скейлінгу [4,5]. Так, середній характерний розмір r полімерного клубка пов'язаний із його молекулярною масою (чи кількістю мономерів N) степеневим законом:

$$r \sim N^\nu, \quad (1.1)$$

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 ґратковою моделлю блукання із самоуніканням (self-avoiding walks, SAW). Зокрема, $\nu = 3/4$, $\nu \simeq 0.588$ для вимірності простору $d = 2$ і $d = 3$, відповідно [5]. Те, що маса полімера залежить від його характерного розміру степеневим з нецілим показником, разом із самоподібністю ланцюга на різних масштабах дає змогу розглядати полімери як найбільш характерний приклад фракталів у фізиці м'якої речовини [6].

Степеневим законам з універсальними показниками — законам 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 зовсім не так: зокрема, у фізиці полімерів є характеристики, які не описуються законами скейлінгу але є, проте, універсальними. Саме про такі характеристики — характеристики форми полімерних ланцюгів — і йдеться в цій статті. Структурні властивості макромолекул, зокрема форма та розмір типової конфігурації полімерного ланцюга, є цікавими 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 плиннів також суттєво залежить від розміру та форми індивідуальних макромолекул; форма полімера відіграє важливу роль у визначенні його молекулярної ваги в гелевій фільтраційній хроматографії [7].

Те, що форма, якої набуває полімерний клубок у доброму розчиннику, не сферична, відомо ще з класичних робіт В. Куна [8]. 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 [9]. Відповідно, універсальні характеристики форми полімерних ланцюгів (ми означимо їх детальніше в наступному розділі) були обчислені з використанням методу прямого перенормування й підтверджені чисельним моделюванням для моделі випадкових блукань із самоуніканням [7, 10–15]. У межах такої моделі полі-

мерний ланцюг розглядається як випадкове блукання на ґратці з накладеною умовою про заборону перетину траєкторії блукання. Наскільки нам відомо, існує лише одна робота [16], у якій універсальні характеристики форми полімерного ланцюга вивчено на основі моделі полімера, положення мономерів якого описується в неперервному просторі. Саме такому дослідженню присвячена наша стаття. Наша мета — перевірити, чи є універсальними характеристики форми полімерного ланцюга в методі дисипативної динаміки [17, 18]. Цей метод, що широко використовують для моделювання багаточастинкових систем, має мезоскопічну природу, тобто займає проміжне місце між атомарними (з одного боку) та континуальними (з іншого боку) моделями за рівнем деталізації. У моделі, яку ми розглянемо, молекули описано як непружні сфери із заданим потенціалом взаємодії (різним для молекул розчинника та молекул полімера). У попередній праці двох із нас [19] підтверджено справедливості законів скейлінгу для довжини ланцюжка, радіуса ґірації та гідродинамічного радіуса в такій моделі. Ця робота — наступний крок у дослідженні властивостей полімерного ланцюга в доброму розчиннику. Зокрема, тут ми вперше проаналізували такі універсальні характеристики форми, як асферичність, видовженість та відносна анізотропія ланцюжка.

Далі стаття має таку структуру: у розділі II А ми означимо спостережувані величини, якими цікавитимемося в нашому дослідженні і зробимо короткий огляд робіт, у яких ці спостережувані величини визначалися на основі методів ренормалізаційної групи та Монте-Карло; короткий опис нашого методу досліджень — методу дисипативної динаміки — подано в розділі II В. Результати наших досліджень викладені та обговорені в розділах III і IV.

II. СПОСТЕРЕЖУВАНІ ВЕЛИЧИНИ І МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ

В цьому розділі ми введемо характеристики форми полімерного ланцюга — асферичність, видовженість, співвідношення розмірів та відносну анізотропію, — які визначатимемо за допомогою методу дисипативної динаміки, та коротко опишемо сам метод.

A. Величини, які описують форму полімера

У перших теоретичних дослідженнях характеристик форми полімера, що складається з N мономерів, уведено 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 до його четвертої частини (мономера № $N/4 - r_3$) [8]. Зокрема, знайдено значення цих відношень для моделі випадкового блукання (random walk, RW), коли нехтується взаємодією виключеного об'єму і полімерний ланцюг розглядається як блукання із само-

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

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{8}{\pi} \simeq 2.55, \quad \frac{r_1}{r_3} = 4\sqrt{2} \simeq 5.66. \quad (2.1)$$

Така асимптотична оцінка, яку отримав Кун ще в 1934 р. [8], свідчить про те, що форма клубка, утвореного RW, 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 і відносна анізотропія форми. Їх обчисленню, зокрема, і присвячена наша робота. Ці величини означаються в термінах тензора ґірації, як це буде показано нижче.

Для набору N частинок із координатами, що описуються радіус-векторами $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$, тензор ґірації Q — це тензор, який описує другий момент у розміщенні частинок:

$$Q_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x_n^i - x_{\text{CM}}^i)(x_n^j - x_{\text{CM}}^j) \quad i, j = 1, \dots, d. \quad (2.2)$$

Тут d — вимірність простору (ми цікавитимемося випадком $d = 3$), x_n^i — i -та компонента радіуса-вектора n -тої частинки: $\mathbf{R}_n = (x_n^1, x_n^2, \dots, x_n^d)$, а $x_{\text{CM}}^i = \sum_{n=1}^N x_n^i / N$, $i = 1, \dots, d$ — координати вектора центру мас \mathbf{R}_{CM} . Форму розташування набору частинок (відповідно форму полімера, утвореного набором мономерів) можна характеризувати власними значеннями тензора ґірації λ_i . Наприклад, якщо всі власні значення λ_i рівні між собою, то розташування системи частинок має сферичну симетрію. Позначимо через

$$\bar{\lambda} \equiv \text{Tr } Q / d = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^d \lambda_i$$

середнє арифметичне власних значень тензора ґірації. Тоді асферичність полімера означається як [10]:

$$A_d = \frac{1}{d(d-1)} \sum_{i=1}^d \frac{(\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} = \frac{d}{d-1} \frac{\text{Tr } \hat{Q}^2}{(\text{Tr } Q)^2}. \quad (2.3)$$

Де $\hat{Q} \equiv Q - \bar{\lambda}I$, а I — одинична матриця. Якщо всі власні значення рівні між собою: $\lambda_i = \bar{\lambda}$, то $A_d = 0$, що відповідає сферичній формі. Асферичність набуває максимального значення, якщо всі власні значення, крім одного, дорівнюють нулеві. Тоді форма полімера при $d = 3$ буде схожа на стержень. Ще одна величина, якою можна характеризувати форму полімера — це видовженість S_d . При $d = 3$ вона означається як

$$S_3 = \frac{\prod_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3} = 27 \frac{\det \hat{Q}}{(\text{Tr } Q)^3}. \quad (2.4)$$

Якщо полімер максимально витягнутий, як стержень ($\lambda_1 \neq 0, \lambda_2 = \lambda_3 = 0$), то легко побачити що видовженість S_3 дорівнюватиме двом. Для максимально сплюснутого полімера, як диск ($\lambda_1 = \lambda_2, \lambda_3 = 0$), цей вираз набуватиме значення $-1/4$, а для сферичної конфігурації $S_3 = 0$.

Загалом, видовженість S_3 є додатною для видовжених конформацій полімера, при цьому $\lambda_1 \gg \lambda_2, \lambda_2 \simeq \lambda_3$, і від'ємною для сплюснутих конформацій, коли $\lambda_1 \gg \lambda_3, \lambda_1 \simeq \lambda_2$, а саме значення S_3 характеризує, наскільки видовженою чи сплюснутою є та чи інша конформація. Уведемо ще одну величину, яка характеризує тривимірні об'єкти й часто іменується відносною анізотропією форми:

$$\kappa^2 \equiv \frac{3}{2} \frac{\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4}{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^2} - \frac{1}{2}. \quad (2.5)$$

Для сферичної молекули $\kappa^2 = 0$, для безмежно тонкого стержня $\kappa^2 = 1$, а для безмежно тонкого диска $\kappa^2 = 1/4$.

У реальних експериментах спостерігаються усереднені за часом характеристики форми полімера. Останні обчислюють як відповідні середні $\langle \dots \rangle$: за ансамблем конфігурацій ланцюга при аналітичних обчисленнях чи за часовою траєкторією дисипативної динаміки при застосуванні методу, яким ми користатимемося в цій роботі. Звернімо увагу на те, що в означення величин A_d і S_3 формули (2.3) і (2.4) входять відношення, а отже відповідні середні можна означити як середні від частки чи частку від середніх.

Обидва способи означень використовують у літературі. Частки від середніх позначають як:

$$\hat{A}_d = \frac{1}{d(d-1)} \sum_{i=1}^d \frac{\langle (\lambda_i - \bar{\lambda})^2 \rangle}{\langle \bar{\lambda}^2 \rangle}, \quad (2.6)$$

$$\hat{S}_3 = \frac{\prod_{i=1}^3 \langle (\lambda_i - \bar{\lambda}) \rangle}{\langle \bar{\lambda}^3 \rangle}, \quad (2.7)$$

$$\hat{\kappa}^2 = \frac{3}{2} \frac{\langle \lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 \rangle}{\langle (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^2 \rangle} - \frac{1}{2}, \quad (2.8)$$

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

$$\langle A_d \rangle = \frac{1}{d(d-1)} \left\langle \sum_{i=1}^d \frac{(\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} \right\rangle, \quad (2.9)$$

$$\langle S_3 \rangle = \left\langle \frac{\prod_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3} \right\rangle, \quad (2.10)$$

$$\langle \kappa^2 \rangle = \frac{3}{2} \left\langle \frac{\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4}{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^2} \right\rangle - \frac{1}{2}. \quad (2.11)$$

Така відмінність в означенні приводить до того, що при обчисленні \hat{A}_d, \hat{S}_3 недооцінюється внесок від компактних конфігурацій полімерного ланцюга і, як результат, отримуються завищені значення характеристик форми [11].

Метод	$\langle A_3 \rangle$	\hat{A}_3	$\langle S_3 \rangle$	\hat{S}_3	g_3	$\langle \kappa^2 \rangle$
RW	0.394 ^e	0.526 ^c	0.475 ^b	0.887 ^a	6 ^a	—
MC	0.431(2) ^b	0.546(8) ^c	0.541(4) ^b	—	6.25(3) ^b	—
DR	0.415 ^b	0.529 ^a	—	0.893 ^a	6.258 ^d	—
DPD, $\langle \dots \rangle$ [m]	0.43(1) 0.416(3)	0.54(2) —	0.53(2) 0.472(5)	0.91(5) —	6.0(1) 5.537(8)	0.95(1) 0.827(5)

Таблиця. Середні асферичність, видовженість, відношення розмірів та відносна анізотропія форми полімерного ланцюга при $d = 3$, обчислені різними методами. Другий рядок: модель випадкових блукань із самоперетинами (random walk, RW). Третій, четвертий рядки: модель випадкових блукань із самоуніканням (self avoiding walk, SAW). MC: Монте-Карло, DR: пряме перенормування (direct renormalization). П'ятий та шостий рядки: метод дисипативної динаміки (DPD) для описаної в розділі II В моделі полімера. П'ятий рядок — середні арифметичні, шостий — медіани (деталі описано в розділі III). Скорочення: ^a [10], ^b [12], ^c [13], ^d [14], ^e [15].

У третьому й четвертому рядках таблиці наведено значення $\langle A_3 \rangle$ і $\langle S_3 \rangle$ отримані в результаті аналітичних обчислень при $d = 3$ (полімерна теорія поля, пряме перенормування, DR) та чисельного моделювання методами Монте-Карло (MC). Відповідні значення \hat{A}_3, \hat{S}_3 — суттєво вищі: $\hat{A}_3 = 0.529, \hat{S}_3 = 0.893$ (DR), $\hat{A}_3 = 0.546 \pm 0.008$ (MC). Перед тим, як перейти до докладнішого пояснення методу досліджень, означимо ще одну величину, т. зв. співвідношення розмірів, яким також часто користуються при кількісному описі форми полімерного ланцюга. Для цього згадаймо ще дві величини, якими прийнято характеризувати розмір полімерного клубка: відстань від початку лан-

цюга до його кінця R_e (end-to-end distance, позначена як r_1 в (2.1) і радіус гірації. Квадрат радіуса гірації характеризує розподіл мономерів щодо центра мас і означається як:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{CM})^2 = \sum_{i=1}^d Q_{ii} = \text{Tr } Q, \quad (2.12)$$

друга рівність у (2.12) пов'язує квадрат радіуса гірації з тензором гірації (2.2). Відомо, що в границі великих значень N, R_e і R_g змінюються з N за однаковим степеневим законом [4, 5]:

$$\sqrt{\langle R_e^2 \rangle} \simeq A_e N^\nu, \quad \sqrt{\langle R_g^2 \rangle} \simeq A_g N^\nu, \quad N \rightarrow \infty, \quad (2.13)$$

де показник ν є універсальною (спільною для всіх довгих гнучких полімерів) величиною, що залежить лише від вимірності простору, при $d = 3$ $\nu \simeq 0.588$ [5] (пор. з (1.1)). Однак амплітуди A_e , A_g — не універсальні, вони різні для різних полімерів. Універсальність знову спостерігається для відношення амплітуд: як показують обчислення, підтверджені аналітичними ренормгруповими доведеннями [4, 5], відношення

$$g_d \equiv \langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle, \quad (2.14)$$

подібно до критичного показника ν , залежить лише від вимірності простору. Для моделі випадкового блукання (RW) $g_d = 6$, а врахування взаємодії виключеного об'єму при $d = 3$ в моделі блукання із самоуніканням (self-avoiding walk, SAW) приводить до значення g_3 , поданого в третьому і четвертому рядках шостого стовпчика таблиці.

В. Метод дисипативної динаміки

Низка методів комп'ютерного моделювання, придатних для вивчення рівноважних властивостей простих рідин та полімерів, може бути використана і для дослідження масштабних властивостей полімерного ланцюжка в доброму розчиннику та властивостей його форми. Це, зокрема, такі методи, як Монте-Карло, молекулярна динаміка, бравнова та дисипативна динаміка, прямий перерахунок станів (для ґраткової моделі) та ін. У цій праці ми будемо використовувати метод дисипативної динаміки (DPD), який має мезоскопічну природу, тобто займає проміжне місце між атомарними, з одного боку, та континуальними, з іншого боку, моделями за рівнем деталізації. Розглядатимемо модельну комірку кубічної форми з лінійним розміром не меншим ніж $5R'_g$, де R'_g — оцінка середнього значення радіуса ґрації ланцюжка довжиною N : $R'_g \approx [b(N-1)]^{0.59}$, де $b \approx 0.9$ — середня довжина зв'язку між мономерами оцінена в роботі [19]. Комірка містить один ланцюжок, що відповідає режиму безмежно малого розведення. 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 випадки поганого та доброго розчинника). Це дає змогу описати явища колапсу полімера в поганому розчиннику, мікрофазне розшарування диблок-кополімерів та ін. Гроот і Воррен [20] доклали значних зусиль для встановлення зв'язку між параметрами модельних потенціалів у методі DPD та такими макроскопічними властивостями рідин, як стисливість та в'язкість. Основною перевагою мезоскопічних методів такого типу є огрублення масштабу опису, при якому нехтується менш суттєвими властивостями системи на малих відстанях і часах. Крім цього, є й додаткова перевага м'якого характеру міжчастинкової взаємодії, що приводить до скінченних 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 DPD має ту перевагу, що положення мономерів задаються в неперервному просторі. Це дозволяє ефективніше описати фазовий простір конформацій за допомогою ланцюжків короткої довжини. Порівняно з методом молекулярної динаміки, яка використовує атомістичні потенціали, метод DPD дає змогу уникнути попадання системи в метастабільні стани (у нашому випадку — це самозапалутаний ланцюжок). Недоліком методу DPD є те, що інформація про поведінку системи на масштабах менших за діаметр кульки є втраченою. Це, проте, не впливає на опис універсальних властивостей полімерного ланцюжка в доброму розчиннику, оскільки він має властивість самоподібності.

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

$$\mathbf{F}_{ij}^B = -kr_{ij}\hat{r}_{ij}, \quad (2.1)$$

де $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $\hat{r}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ і k — константа взаємодії. Крім цього, діють ще незв'язні парні сили, які можна подати у вигляді трьох доданків:

$$\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R, \quad (2.2)$$

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 всіх цих доданків:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a(1-r_{ij})\hat{r}_{ij}, & r_{ij} < 1, \\ 0, & r_{ij} \geq 1, \end{cases} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{r}_{ij}, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\theta_{ij}\Delta t^{-1/2}\hat{r}_{ij}. \quad (2.5)$$

Тут a — енергія відштовхування між двома частинками за їх повного перекриття (тобто при $r_{ij} = 0$), $w^D(r_{ij})$ та $w^R(r_{ij})$ вагові функції загасання відповідно дисипативної та випадкової сил із відстанню, які, як показали Еспаньйол і Воррен [18] взаємопов'язані умовою $w^D(r_{ij}) = [w^R(r_{ij})]^2$. У цій статті ми розглядаємо випадок атермічного розчинника, а саме: амплітуда відштовхування a між мономерами полімерного ланцюга, між мономерами та частинками розчинника, як і між частинками розчинника, збігаються. У цій моделі притягання між частинками не описується

в явному вигляді, натомість вважається що система м'яких частинок перебуває під зовнішнім тиском, що забезпечує таку їх ефективну густину, яка відповідає рідкому стану. При виконанні комп'ютерних симуляцій використано такі числові значення констант взаємодії: $a = 25$, $k = 4$, $\gamma = 6.75$, $\sigma^2 = 2\gamma$, більше деталей стосовно їх вибору подано у [19].

III. РЕЗУЛЬТАТИ

Симуляції виконано для низки розмірів ланцюжка — від $N = 5$ до 40. Лінійний розмір кубічної симуляційної комірки вибрано рівним $L = 5(N - 1)^{0.6}$, що становить приблизно п'ять радіусів ґірації ланцюжка, який зрівноважено в доброму розчиннику. Це, згідно з оцінками поданими в роботі [19], зводить нанівещь “самовзаємодію” ланцюжка з його періодичними образами через використання періодичних граничних умов. При кожному значенні N виконано $2 \cdot 10^6$ кроків DPD із часовим кроком $\Delta t = 0.04$. Кроки від 0 до $5 \cdot 10^5$ відкинуто як такі, протягом яких система приходила до рівноваги. Усереднення властивостей ланцюжка виконано на кроках від $5 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^6$. З метою пошуку статистичної похибки для різних середніх цей часовий інтервал було розбито на чотири підінтервали однакової довжини та обчислено частинні середні в

кожному з підінтервалів. Стандартне відхилення для середніх при кожному N визначалось із статистичної вибірки відповідних чотирьох частинних середніх.

Спершу ми проаналізуємо масштабну поведінку величин R_g та R_e , асимптотика яких при великих N подана в (2.13). Оскільки це не основна мета нашої роботи, то ми обмежимося перевіркою того, що діапазон розглянутих довжин ланцюжка $N = 5 - 40$ та часовий інтервал симуляції ($2 \cdot 10^6$ кроків дисипативної динаміки) приводять до надійних оцінок для показника ν . Тут і далі маємо на увазі, що R_g та R_e обчислюються з відповідних середніх за такими формулами: $R_g = \sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ та $R_e = \sqrt{\langle R_e^2 \rangle}$, де вираз для моментального значення R_g^2 подано в (2.12). Такий аналіз уже зроблено у [19], де показано що, використовуючи відносно недовгі ланцюжки ($N \leq 40$), правильний інтервал значень ν можна отримати, застосувавши скейлінгову форму за кількістю зв'язків $N - 1$, яка містить додаткові члени, пов'язані з поправкою до скейлінгу:

$$\langle R_g^2 \rangle = A(N - 1)^{2\nu} \left[1 + \frac{B}{(N - 1)^\Delta} + \dots \right], \quad (3.1)$$

де $\Delta = 1$ [19]. Уважаючи поправку, пропорційну до $(N - 1)^{-\Delta}$, малою, отримуємо такий вираз для R_g :

$$R_g = \sqrt{\langle R_{1N}^2 \rangle} \approx A^{1/2}(N - 1)^\nu \left[1 + \frac{1}{2} \frac{B}{(N - 1)^\Delta} + \dots \right]. \quad (3.2)$$

Логарифмуючи обидві частини, одержуємо:

$$\begin{aligned} \ln R_g &= \frac{1}{2} \ln A + \nu \ln(N - 1) + \ln \left[1 + \frac{1}{2} \frac{B}{(N - 1)^\Delta} + \dots \right] \\ &= A' + \nu \ln(N - 1) + \ln \left[1 + \frac{B'}{(N - 1)^\Delta} + \dots \right], \end{aligned} \quad (3.3)$$

де константи A' та B' введено для зручності. Залежності R_g та R_e від $N - 1$ у подвійному логарифмічному масштабі та їх інтерполяція формулою (3.3) подані на рис. 1. Межі точності вказано для кожної точки, звідки бачимо, що для більшості точок величина відхилення не перевищує розміру символів, якими зображено ці точки. Коефіцієнти аналітичної форми (3.3) отримано за допомогою методу найменших квадратів:

$$\ln R_g = -1.058 + 0.579 \ln(N - 1) + \ln \left[1 + \frac{0.584}{N - 1} \right], \quad (3.4)$$

$$\ln R_e = -0.214 + 0.598 \ln(N - 1) + \ln \left[1 + \frac{0.403}{N - 1} \right]. \quad (3.5)$$

Отже, показник $\nu = 0.579 \pm 0.008$ та $\nu = 0.598 \pm 0.005$ для поведінки відповідно величин R_g та R_e . Ці значення добре узгоджуються з результатами, отриманими теоретично $\nu = 0.5882 \pm 0.0011$ [21] та із симуляцій, виконаних різними методами [5]. Це підтверджує, що набір довжин полімерного ланцюжка $N = 5 - 40$ і

кількість виконаних часових кроків симуляції $2 \cdot 10^6$ описують закони скейлінгу полімерного ланцюжка з достатньою точністю.

Результатом проведеного аналізу розв'язків рівнянь руху для полімерного ланцюжка в середовищі є повна інформація про рівноважні координати кож-

ного з полімерів. Вище ми використали цю інформацію для аналізу масштабної поведінки R_g та R_e . А тепер, використовуючи дані стосовно тензора гірації (2.2), перейдемо до аналізу результатів для характеристик форми полімерного ланцюжка, описаних в розділі II А.

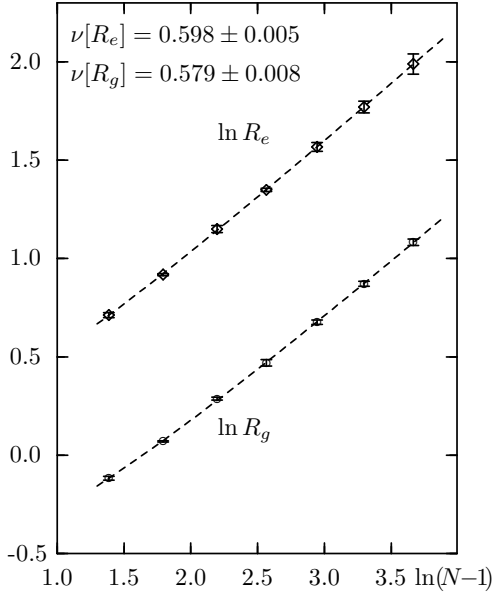


Рис. 1. Залежності середнього радіуса гірації R_g та відстані між кінцями полімерного ланцюжка R_e від його довжини $(N - 1)$ у подвійному логарифмічному масштабі. Інтерполяції з використанням формули (3.3) подано у вигляді штрихованих кривих. Подано також значення критичного показника ν , отриманого з аналізу скейлінгової поведінки обох характеристик.

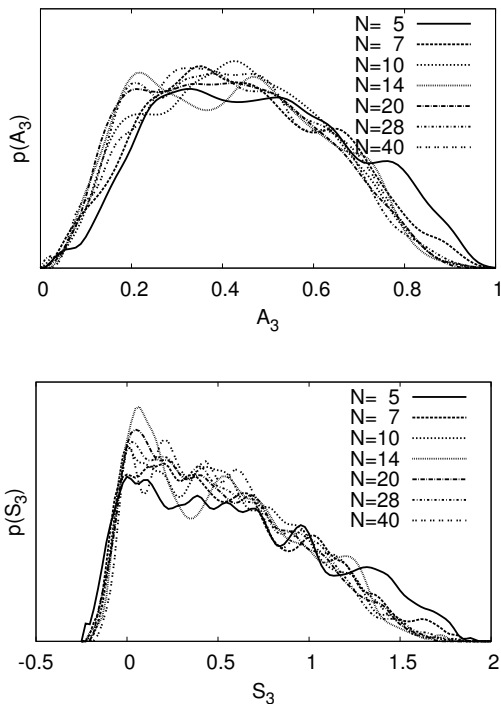


Рис. 2. Розподіл значень величин A_3 (зверху) та S_3 (знизу), отримані за різних довжин полімера N .

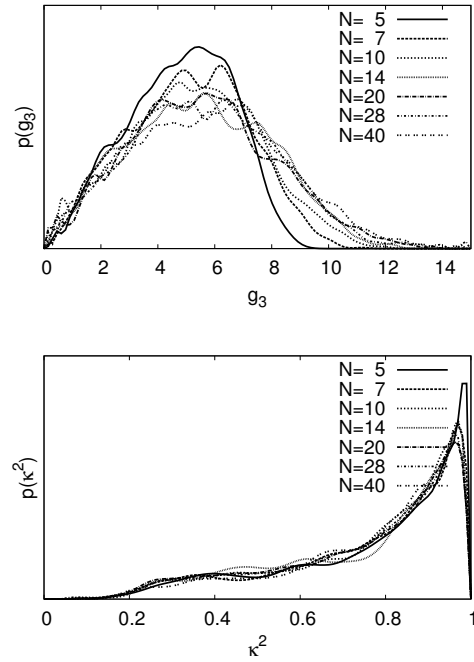


Рис. 3. Розподіл значень величин g_3 (зверху) та κ^2 (знизу), отримані за різних довжин полімера N .

Зауважимо спочатку що, на відміну від характеристик довжини полімера R_g та R_e , характеристики форми не демонструють масштабної поведінки, залежної від довжини ланцюжка N . У теоретичних підходах цікавляться асимптотичними значеннями цих величин при безмежній довжині ланцюжка N . Виконуючи комп'ютерні симуляції резонно дослідити відхилення значень характеристик форми від їх асимптотичних відповідників залежно від N і оцінити асимптотичні значення усередненням за інтервалом достатньо великих N . Це буде зроблено в цій праці дещо пізніше. Проте не менш цікавим видається дослідження можливої зміни форми розподілу значень для цих характеристик за різних N . З цієї метою на рис. 2 та 3 подано розподіли значень для A_3 , S_3 , g_3 і κ^2 (усі означені вище в розділі II А), які ми отримали для довжин ланцюжка від $N = 5$ до 40. Одержані дані згладжено за допомогою кривих Безьє. Зауважимо таке. По-перше, розподіли для A_3 , S_3 та g_3 вказують на те, що за певних N спостерігається декілька виразних максимумів, що може свідчити про наявність декількох найімовірніших конформацій. Цього ефекту нема для розподілу κ^2 . Зауважимо також суттєві зсуви всіх чотирьох розподілів, отриманих при $N = 5$, відносно їх відповідників за більших N . Так, розподіли для A_3 і S_3 за $N = 5$ суттєво зсунуті вправо, вказуючи на вищу вагу конформацій із високою асферичністю. Розподіл для g_3 — навпаки, суттєво зсунутий уліво для $N = 5$, порівняно з розподілами для інших N . Розподіл для κ^2 незначно зсунутий управо і характеризується вищим максимумом за $\kappa \approx 1$. Зауважимо, що найсуттєвіші зміни у формі розподілів відбуваються за зміни довжини полімера в невеликому інтервалі від $N = 5$ до $N = 7$, тоді як подальше зростання N приводить до відносно невеликих зсувів усіх розподілів, за винят-

ком розподілу для g_3 . Форма останнього насичується за $N > 10$. Ці спостереження вказують, що, незважаючи на відсутність скейлінгової поведінки для характеристик форми полімера в доброму розчиннику, форми їх розподілів можуть суттєво відрізнитись, особливо для малих довжин ланцюжка $N \sim 5 - 7$. Це, очевидно, пов'язано із обмеженою конформаційною свободою відносно коротких ланцюжків, що спричиняє до переважання одних форм над іншими.

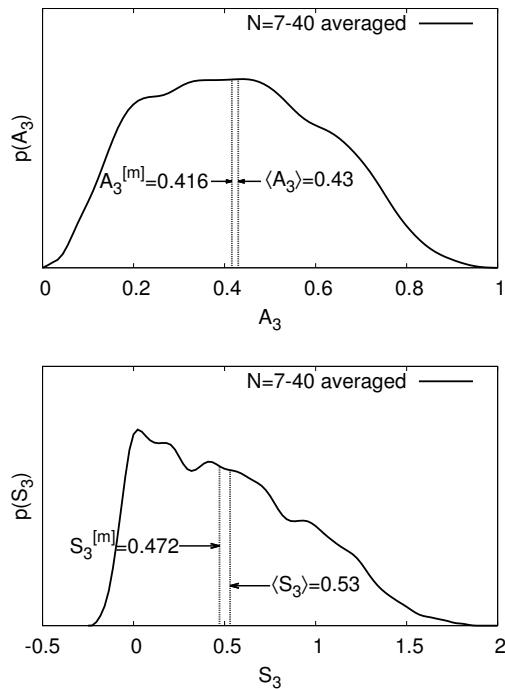


Рис. 4. Розподіли значень величин A_3 (зверху) та S_3 (знизу) отримані усередненням розподілів на інтервалі $7 \leq N \leq 40$. На рисунках також подано середні ($\langle A_3 \rangle$, $\langle S_3 \rangle$) та медіанні ($A_3^{[m]}$, $S_3^{[m]}$) значення (див. пояснення в тексті).

Зважаючи на те, що форми розподілів для значень A_3 , S_3 та κ^2 при $7 \leq N \leq 40$ практично збігаються (не враховуючи високочастотних флуктуацій), є сенс отримати середні розподіли для цих величин. Аналогічно, розподіли для g_3 усереднено на інтервалі $14 \leq N \leq 40$. Результати для усереднених таким чином розподілів подано на рис. 4 та 5. Ці розподіли дають змогу оцінити як середні значення відповідних характеристик форми, так і їх відносний розкид (через дисперсію розподілів) при кожному значенні N . Зауважимо, що ця дисперсія пов'язана не з недостатньою точністю виконаних симуляцій, а має фізичну природу — через широкий спектр можливих конформацій полімера в доброму розчиннику. Консервативна оцінка похибки остаточних середніх значень зроблена з аналізу статистичної вибірки середніх, отриманих для різних N . Ці остаточні середні значення подано в таблиці у п'ятій лінійці (позначений $\langle \dots \rangle$), де також зроблено їх порівняння з даними інших робіт.

Оскільки отримані розподіли несиметричні, то є сенс обчислити на їх основі не лише середнє значення, а й так зване медіанне значення. Для спостережува-

ної величини X позначатимемо його як $X^{[m]}$. За означенням (див. наприклад [22]), медіанне значення ділить площу під кривою розподілу випадкової величини навпіл. Порівняння середніх й медіанних значень спостережуваної величини характеризує ступінь асиметричності розподілу. Для симетричного розподілу середнє і медіанне значення збігаються. У наших обчисленнях ми отримали медіанні значення асферичності $A_3^{[m]}$, видовженості $S_3^{[m]}$, співвідношення розмірів $g_3^{[m]}$ та відносної анізотропії $\kappa_{[m]}^2$ полімерного ланцюга при $d = 3$, які подані в таблиці (у шостій лінійці позначений $[m]$), та на рис. 4 і 5. Як бачимо з цих малюнків, для слабоасиметричних розподілів (асферичність, співвідношення розмірів) різниця в середніх і медіанних значеннях невелика, тоді як розподіли видовженості та відносної анізотропії характеризуються суттєвою відмінністю між середніми та медіанними значеннями.

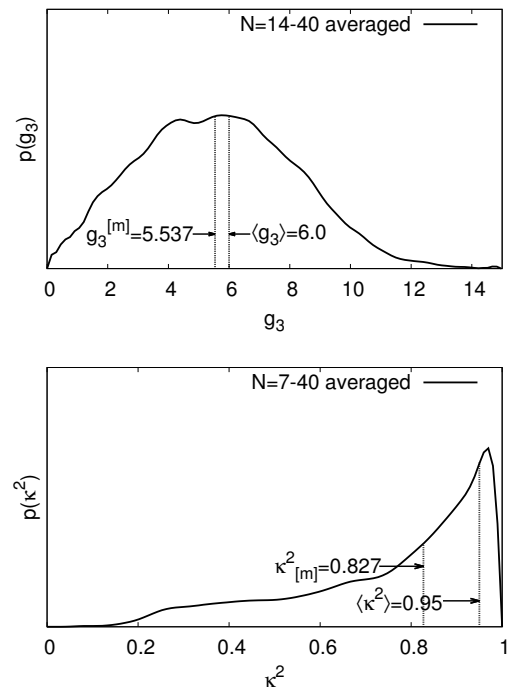


Рис. 5. Розподіли значень величин g_3 (зверху) та κ^2 (знизу), отримані усередненням розподілів на інтервалі відповідно $14 \leq N \leq 40$ та $7 \leq N \leq 40$. На рисунках також подано середні ($\langle g_3 \rangle$, $\langle \kappa^2 \rangle$) та медіанні ($g_3^{[m]}$, $\kappa_{[m]}^2$) значення (див. пояснення в тексті).

IV. ВИСНОВКИ

Нашою метою був пошук універсальності в поведінці довгого гнучкого полімерного ланцюжка в доброму розчиннику. Суттєвою відмінністю нашого дослідження від інших робіт [7, 10–15] є те, що моделювання відбувалося за допомогою методу дисипативної динаміки. Дотепер аналітичні розрахунки універсальних характеристик полімерного ланцюжка проводили за допомогою методу ренормалізаційної групи [9, 21], а чисельне моделювання виконували за допомогою ме-

тоту Монте-Карло для моделі блукань із самоуніканням. У нашій праці вперше розглянуто питання про універсальність за більш реалістичних умов: коли задані потенціали взаємодії між молекулами розчинника й між молекулами полімера, а полімерний ланцюг має скінченну довжину. Отримані розподіли спостережуваних величин мають різний ступінь асиметрії і є відносно широкими. Це можна пояснити з таких міркувань. У випадку розгляду полімерного ланцюжка на атомарному рівні спектр його конформацій є дискретним (через наявність скінченної кількості станів: типово три стани для кожного торсійного кута). У цьому разі розподіли величин, які характеризують форму полімера, матимуть низку відокремлених піків. При огрубленні опису до мезоскопічного рівня ці максимуми розмиваються та з'єднуються між собою, утворюючи широкий розподіл. Звичайно, годі сподіватися строгого виконання законів скейлінгу для системи скінченних розмірів. Однак уже для довжин полімера $N \sim 10$ спостерігається кросовер до асимпто-

тичної поведінки [19]. Особливістю універсальних характеристик, які ми обчислили, є те, що вони не характеризують степеневих законів (законів скейлінгу), а форму, якої набуває полімерний ланцюг у доброму розчиннику. Отримані значення середньої асферичності, видовженості та співвідношення розмірів полімерного ланцюга при $d = 3$ добре узгоджуються з аналітичними передбаченнями та результатами моделювання Монте-Карло (див. таблицю) і свідчать на користь того, що й за більш реалістичних умов форма полімерного клубка в доброму розчиннику є універсальною.

Ми вдячні Крістіанові фон Ферберу (Ковентрі) та Вікторії Блавацькій (Львів) за корисні обговорення. Робота виконана за часткової підтримки проектів 7-ї рамкової програми IRSES 269139 “Динаміка та явища кооперації у складних фізичних та біологічних середовищах” і IRSES 612669 “Структура і еволюція складних систем із застосуванням у фізиці і науках про життя”.

-
- [1] Див., наприклад, Н. Е. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, Oxford, 1971); С. Domb, *The Critical Point* (Taylor & Francis, London, 1996).
- [2] Ю. Головач, Фіз. зб. НТШ **9**, 22 (2014).
- [3] *Order, Disorder and Criticality. Advanced Problems of Phase Transition Theory. Vols. 1–3*, edited by Yu. Holovatch (World Scientific, Singapore, 2004–2012).
- [4] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1979).
- [5] J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Polymers in Solution* (Clarendon, Oxford, 1990).
- [6] J. Feder, *Fractals* (Plenum Press, New York and London, 1988); А. І. Олемскої, А. Я. Флат, Phys. Usp. **36**, 1087 (1993) [Усп. физ. наук **163**, 1 (1993)].
- [7] V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch. Condens. Matter Phys. **14**, 33701 (2011).
- [8] W. Kuhn, Kolloid Z. **68**, 2 (1934).
- [9] E. Brézin, J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, in: *Phase Transitions and Critical Phenomena. Vol. 6*, edited by C. Domb, M. S. Green, (Academic Press, London, 1976); D. J. Amit, *Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena* (World Scientific, Singapore, 1989); J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [10] J. A. Aronovitz, D. R. Nelson, J. Phys. (Paris) **47**, 1445 (1986).
- [11] J. W. Cannon, J. A. Aronovitz, P. Goldbart, J. Phys. I **1**, 629 (1991).
- [12] O. Jagodzinski, E. Eisenriegler, K. Kremer, J. Phys. I **2**, 2243 (1992).
- [13] M. Bishop, C. J. Saltiel, J. Chem. Phys. **88**, 6594 (1988).
- [14] M. Behamou, G. Mahoux, J. Phys. Lett. (Paris) **46**, L689 (1985).
- [15] H. W. Diehl, E. Eisenriegler, J. Phys. A **22**, L87 (1989).
- [16] M. M. Nardai, G. Zifferer, J. Chem. Phys. **131**, 124903 (2009).
- [17] P. J. Hoogerbrugge, J. M. V. A. Koelman, Europhys. Lett. **19**, 155 (1992).
- [18] P. Español, P. Warren, Europhys. Lett. **30**, 191 (1995).
- [19] J. M. Ilnytskyi, Yu. Holovatch. Condens. Matter Phys. **10**, 539 (2007).
- [20] R. G. Groot, P. B. Warren, **107**, 4423 (1997).
- [21] R. Guida, J. Zinn-Justin, J. Phys. A **31**, 8103 (1998).
- [22] D. Sornette, *Critical Phenomena in Natural Sciences* (Springer, Berlin Heidelberg, New York, 2006).

UNIVERSAL SHAPE PROPERTIES OF A MESOSCOPIC POLYMER CHAIN

Ostap Kalyuzhnyi¹, Jaroslav Ilnytskyi², Yuriy Holovatch²

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Chemistry,
6, Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA-79005, Ukraine,*

²*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine*

In this paper we address the question of a shape which is acquired by the long flexible polymer macromolecule in a good solvent. In particular, we are interested in the universal shape properties that are shared by polymers of different chemical content and depend on the space dimension d only. So far, the latter were analyzed mainly using the self-avoiding walk representation of a polymer chain. Here, we perform a series of simulations for a linear polymer chain using dissipative particle dynamics based on parametrized intermolecular potentials. Our results for the mean prolateness, asphericity and size ratio at $d = 3$ are in a good agreement with available analytic and MC simulation data and give some evidence of the universality of polymer coil shape under more realistic conditions.