

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

Калюжний Остап Юрійович

УДК 536.77, 539.19, 544.01, 544.77

**УНІВЕРСАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИ
МЕЗОСКОПІЧНОГО ПОЛІМЕРНОГО ЛАНЦЮГА,
ПОЛІМЕРНОЇ ЗІРКИ ТА ЇХ АГРЕГАТІВ**

01.04.24 – фізика колоїдних систем

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Ільницький Ярослав Миколайович, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України (м. Львів), провідний науковий співробітник відділу комп'ютерного моделювання багаточастинкових систем.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, доцент
Заїченко Олександр Сергійович, Національний університет «Львівська Політехніка» (м. Львів), провідний науковий співробітник кафедри технології біологічно активних сполук;

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Ковальчук Володимир Іванович, Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України (м. Київ), завідувач відділу макрокінетики природних дисперсних систем.

Захист відбудеться “24” березня 2021 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:
79011 м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою:
79026 м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат дисертації розісланий 23 лютого 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,

доктор фіз.-мат. наук



А.М. Швайка

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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. 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. 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). 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 граткових 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 граткової моделі блукань із самоуніканням (self-avoiding walks). Цей підхід дозволяє ефективно покриття фазового простору конформацій за використання помірних комп'ютерних ресурсів. Проте, граткові моделі не в змозі природнім чином врахувати ефекти жорсткості полімерних ланцюгів, їх хімічної осбливості, 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 використовується метод дисипативної динаміки.

Наукова новизна одержаних результатів.

- Вперше застосовано метод дисипативної динаміки для дослідження низки універсальних характеристик форми та розміру лінійних та зіркових кополімерів, а також агрегатів, що утворюються з них.
- Показано, що в моделі дисипативної динаміки власні значення тензора гірації для лінійного ланцюга проявляють властивості універсальності і скейлінгу за числа мономерів $N \geq 10$.
- Виявлено, що поблизу θ -точки розчинника гілки в гомогенній полімерній зірці співіснують у двох станах: стані клубка та в стані колапсу.
- 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.
- 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 значення одержаних 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 [2-5] здобувач здійснював написання програмного коду для формування початкового стану системи та для аналізу даних у рівноважному стані. У роботах [1-5] здобувач провів комп'ютерне моделювання, здійснив аналіз та візуалізацію отриманих результатів, підготував науковий текст. У роботах [2-4] 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 [1-5] та 7 матеріалах конференцій [6-12]. Статті [1-5] індексовано у наукометричній базі SCOPUS, [2-5] – також у наукометричній базі Web of Science Core Collection WoS(CC)

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 147 найменувань, результати роботи про ілюстровано на 31 рисунках і 2 таблицях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Перший розділ містить огляд літератури, в якому висвітлено попередні роботи присвячені характеристикам форми полімерних макромолекул та методам їх аналізу. **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 у даному дослідженні.

Другий розділ присвячений дослідженню форми гнучкого лінійного ланцюжка, довжиною $N=5-40$ мономерів, що перебуває в доброму розчиннику. Тут і надалі використовується вимірність простору $d=3$. Розчинник враховується в явному вигляді, як система сферичних частинок. Розглядається спеціальний випадок доброго розчинника, т.зв. атермічний розчинник, що характеризується однаковим парним потенціалом м'якого відштовхування між мономерами полімеру, мономерами полімеру і частинками розчинника та частинками розчинника між собою. В першу чергу розглянуті універсальні характеристики розміру полімеру. З попередніх робіт [de Gennes P.G., Witten T.A. // Phys. Today, 1980, **33**, 51-54] відомо,

що радіус гірації R_g та відстань початок-кінець R_e лінійного полімеру залежать від кількості мономерів N як:

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

Ці залежності відтворені в роботі (див. рис. 1(a)).

Усі властивості форми полімерного ланцюга обчислюються через комбінацію власних значень λ_i тензора гірації \mathbf{Q} , тому скейлінгові властивості останніх теж суттєві, але мало вивчені. В дисертації показано, що середні власні значення λ_i тензора гірації \mathbf{Q} характеризуються тими ж законами скейлінгу, що і R_e та R_g (див. рис.1(b)):

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

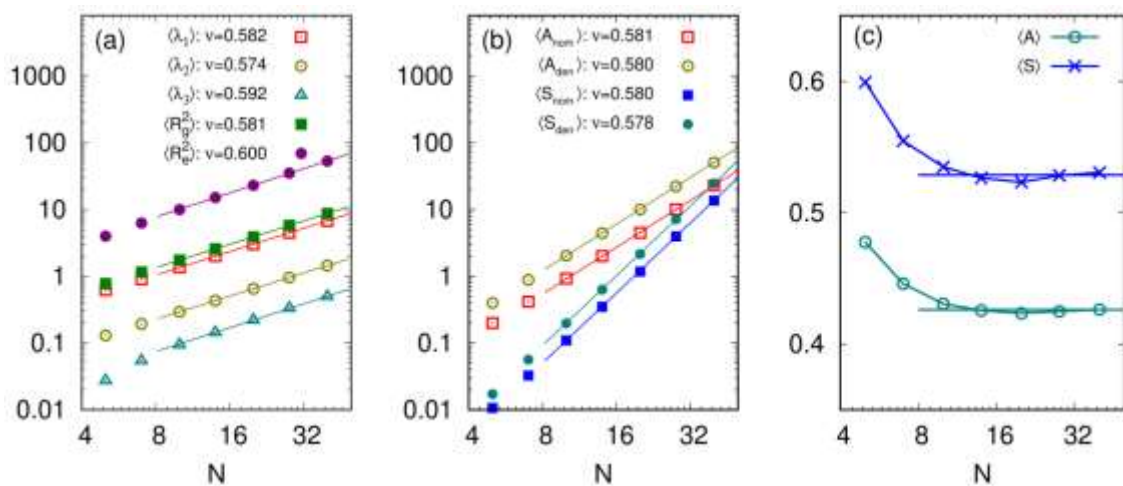


Рис.1. (a) – усереднені власні значення $\langle \lambda_\alpha \rangle$ тензора гірації та квадратів радіусу гірації $\langle R_g^2 \rangle$ і відстані між кінцями полімеру $\langle R_e^2 \rangle$; (b) – чисельник та знаменник виразів для асферичності та видовженості, (c) – асферичність та видовженість.

В роботі встановлено, що закони скейлінгу (1) і (2) справедливі для $N \geq 10$ (див. рис. 1 (a) і (b)). Отримання показника Флорі ν незалежно для кожної з цих характеристик дозволило, в межах точності моделювання, отримати оцінку близьку до теоретичної: $\nu=0.588$. Закон скейлінгу (2) призводить до незалежності асферичності A та видовженості S полімерного ланцюга від N при $N \geq 10$ (див. рис. 1(c)), а отже, вказує на їх універсальність. Отримані середні цих величин значення добре співпадають з результатами, отриманими методами Монте Карло [Bishop M., Saltiel C. // J. Chem. Phys., 1988, **88**, 6594].

Проаналізовано також характер розподілу низки характеристик форми, для прикладу наведені $p(g)$ та $p(A)$ (рис. 2 (a) і (c)). Форма цих розподілів – асиметрична розтягнута.

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

$$S = \frac{\prod_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3} \quad (4)$$

$$g = \frac{R_e^2}{R_g^2} \quad (5)$$

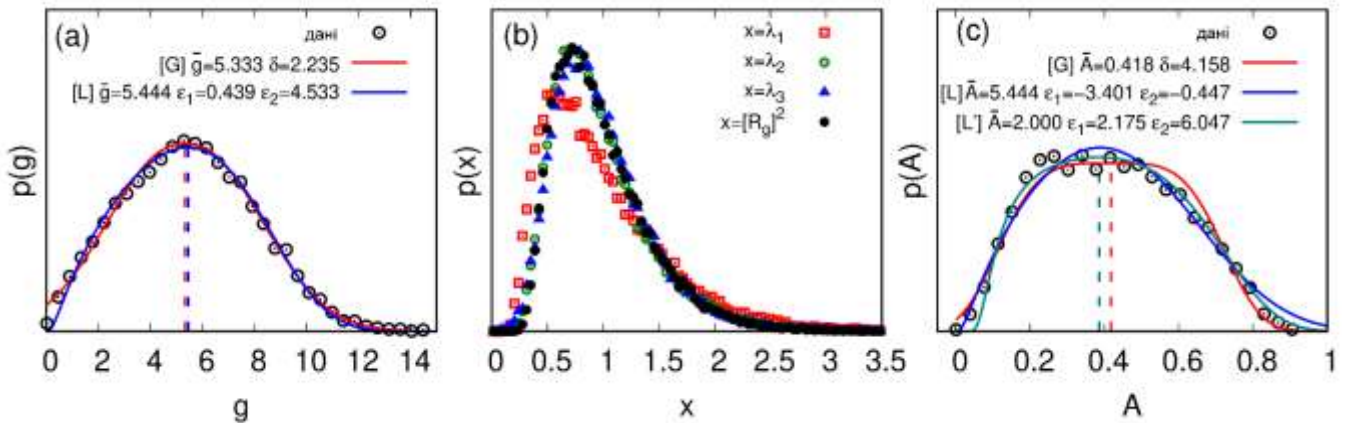


Рис.2 (a), (c) – розподіли ймовірностей відповідно $p(g)$ і $p(A)$ і результати їх апроксимації згідно з рівняннями (6) (позначено як [G]), (7) (позначено як [L]) та (8) (позначено як [L']), (b) – розподіли масштабованих власних значень тензора гірації.

Запропоновані наближені аналітичні вирази, які моделюють універсальну поведінку розподілів вказаних характеристик форми:

$$p_G(x) = A \exp \left[- \left(\frac{x - x_0}{\sigma_0} \right)^\delta \right], \bar{x} = x_0 \quad (6)$$

$$p_L(x) = B \exp \left[\left(\frac{x'}{x} \right)^{\varepsilon_1} - \left(\frac{x}{x'} \right)^{\varepsilon_2} \right], \bar{x} = x' \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad (7)$$

$$p'_L(x) = C \exp \left[- \left(\frac{x_1}{x} \right)^{\varepsilon_1} - \left(\frac{x}{x_2} \right)^{\varepsilon_2} \right], \bar{x} = \left(x_1^{\varepsilon_1} x_2^{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^{\frac{1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (8)$$

Також вперше розглянуті розподіли для масштабованих власних значень тензора гірації $p(\lambda_i^*)$ (рис.2 (b)), де $\lambda_i^* = \lambda_i / \langle \lambda_i \rangle$. Вони демонструють новий аспект скейлінгу: що не лише середні значення $\langle \lambda_i \rangle$, але і їх розподіли, є універсальними і не залежать від природи полімеру. Це теж слугує валідацією методу дисипативної динаміки з точки зору опису властивостей універсальності полімерів.

В третьому розділі розглянуті характеристики форми та розміру зіркових полімерів. **В першій частині третього розділу** проаналізовано характеристики форми та розміру за різної якості розчинника. Розглянуто п'ять моделей зіркових

полімерів: гомогенна та чотири типи гетерогенних зірок, з однаковою молекулярною масою.

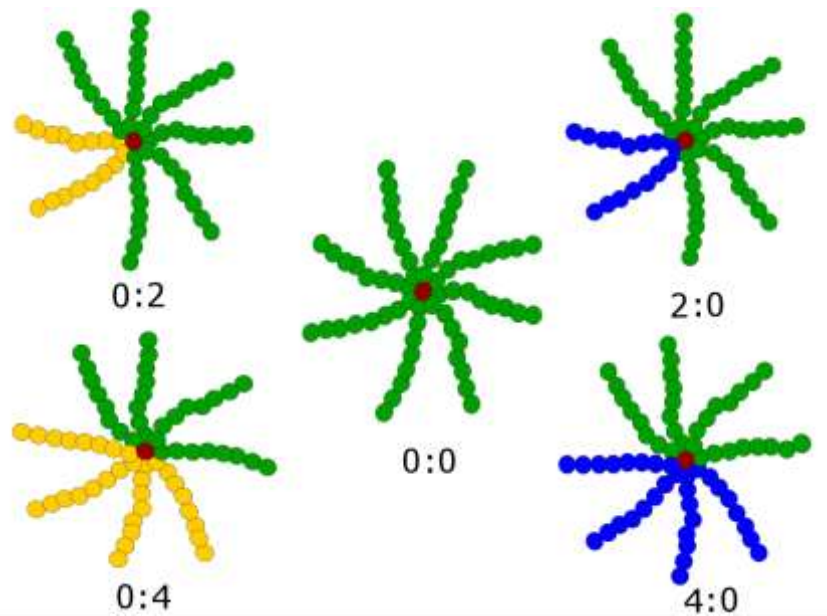


Рис.3 Ілюстрації зірок, які розглядаються в цій роботі. Кожна зірка складається з $f_a+f_b+f_c=8$ гілок однакової довжини $N_f=8$ мономерів, з'єднаних з центральним ядром (червона сфера). f_a та f_b вказує на кількість сольвофільних та сольвофобних гілок. Для гомогеної зірки ($f_a=0$, $f_b=0$ і надалі вона позначається як $(0:0)$, всі гілки з $f_c=8$ мають однакову сольвофобність, яка змінюється від доброго до поганого режиму розчинника. Для гетерогенних 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.

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 на відстані x_{ij} .

$$F_{ij}^c = \begin{cases} a(1 - x_{ij}) \frac{x_{ij}}{x_{ij}}, & x_{ij} < 1, \\ 0, & x_{ij} \geq 1, \end{cases} \quad (9)$$

Для всіх п'яти моделей зірок спостерігається зменшення радіусу гірації при зрості параметру a , що, в свою чергу, відображає рух молекули до стану колапсу.

$$\phi = \frac{N b \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{glob}} \quad (10)$$

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

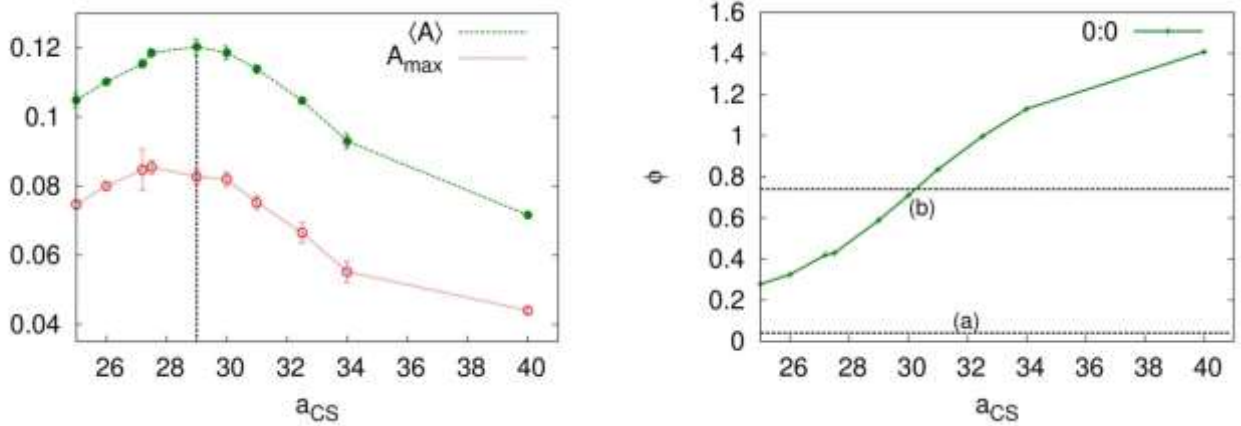


Рис.4 Ліва панель: асферичність гомогенної зірки при різних значеннях параметру сольвофобності мономерів a_{CS} . Тут $\langle A \rangle$ та A_{max} це середні та максимальні значення асферичності з розподілу $P_L(A) = \text{Вехр} \left[- \left(\frac{A'}{A} \right)^{\varepsilon_1} - \left(\frac{A}{A'} \right)^{\varepsilon_2} \right]$, $A_{max} = A' \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)^{\frac{1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}$. Права панель: суцільна лінія: параметр упакування ϕ гомогенної зірки (0:0) при різних значеннях параметру гідрофобності мономерів a_{CS} . Штрихована лінія: упакування у випадку, коли всі гілки є повністю випрямленими (a) і коли вони є тісно упаковані (b).

Проведений аналіз форми гомогенної зірки показав, що її асферичність досягає свого максимального значення в околі θ -точки, яка характеризується компенсацією відштовхувальної та притягальної взаємодії, в результаті чого полімер поводить себе як ідеальний ланцюжок. Для такої ж моделі спостерігається подібний максимум в роботі Ціферера [Nardai M., Zifferer G.// *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 124903]. В дисертації запропоновано детальне пояснення механізму цього ефекту, який виникає за рахунок конкуренції між ентальпійним та ентропійним внесками у вільну енергію системи $F=U-TS$. Коли полімер знаходиться в доброму розчиннику всі гілки перебувають в режимі клубка та оточені сольватаційною оболонкою. В такому випадку виникає ефективне відштовхування між гілками, що призводить до не нульового внеску ентальпії U у вільну енергію U випадку поганого розчинника 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. У випадку θ -розчинника $U=0$ і поведінка вільної енергії F визначається лише ентропією S . В результаті всі гілки набувають властивостей нескорельованих випадкових блукань і можливе співіснування суттєво відмінних конформацій, а отже, відносно високої асферичності.

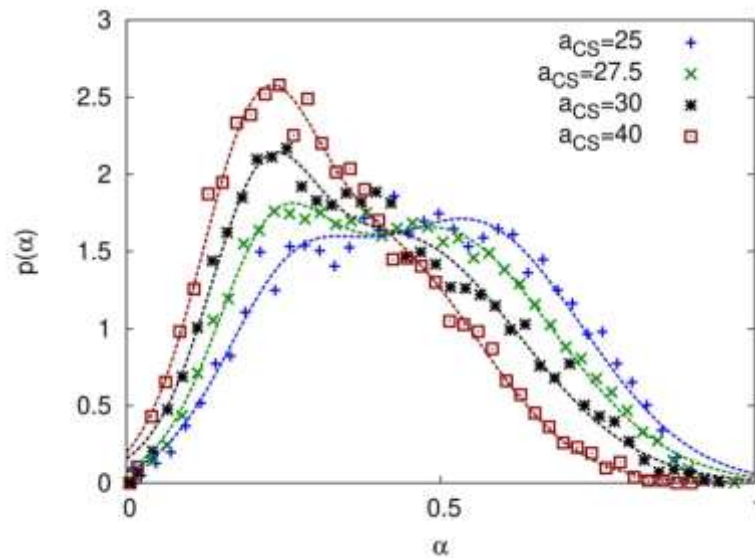


Рис.5 Розподіл асферичності $p(\alpha)$ індивідуальних гілок гомогенної зірки при різних значеннях сольвофобності її гілок a_{CS} .

Ця інтерпретація підтверджена аналізом розподілу асферичності індивідуальних гілок (рис.5). Розподіл асферичності гомогенної зірки в околі θ -точки має два максимуми, які можуть бути добре відтворенні апроксимацією розподілу за допомогою суми двох розподілів Гауса. Це підтверджує одночасне співіснування двох типів конформації, а саме: ближчої до конформації клубка та ближчої до конформації стану колапсу.

В другій частині третього розділу проведено аналіз впливу функціональності зіркового полімеру на його характеристики форми та розміру, отримані результати порівнюються з результатами відомих теоретичних анзаців [Daoud M., Cotton J. // J. Phys., 1982, **43**, 531] та результатами Монте Карло моделювання [Zifferer G. // Macromol. Theory and Simul., 1999, **8**, 433; Batoulis J., Kremer K. // Macromol., 1989, **22**, 4277]. Спочатку наведемо результати для фактора форми $g(f)$ (Рис.7).

$$g(f) = \frac{\langle R_{g,f}^2 \rangle}{\langle R_{g,1}^2 \rangle} \quad (11)$$

де $\langle R_{g,f}^2 \rangle$ - квадрат радіусу гірації зіркового полімеру з f гілками і $\langle R_{g,1}^2 \rangle$ - квадрат радіусу гірації лінійного полімеру, який складається з такої ж кількості мономерів, як і зірковий полімер. Ці результати представленні на рис.7 і порівнюються з результатами, отриманими методом Монте Карло на ґратці (а) [Zifferer G. // Macromol. Theory and Simul., 1999, **8**, 433] та (d) [Batoulis J., Kremer K. // Macromol., 1989, **22**, 4277], а також з аналітичними результатами, отриманими для моделі Гауса (b) та в рамках анзацу Дауда-Котона (c) [Daoud M., Cotton J. // J. Phys., 1982, **43**, 531]. При цьому ми припускаємо степеневу залежність $g(f) \approx C f^\alpha$, для всіх даних при $f \gg 1$. Також на Рис. 6 у верхній правій панелі представленні результати для фактора асферичності

$$p_A(f) = \frac{\langle A_f \rangle}{\langle A_1 \rangle} \quad (12)$$

Де A_f - асферичність зірки з f гілками та A_1 асферичність лінійного ланцюга з еквівалентною молекулярною масою. З цього графіку можна побачити, що $p_A(f)$ стає лінійною при зростанні f , що дозволяє припустити її лінійну залежність при великих f

$$p_A(f) \approx Df^\delta, f \gg 1, N = const \quad (13)$$

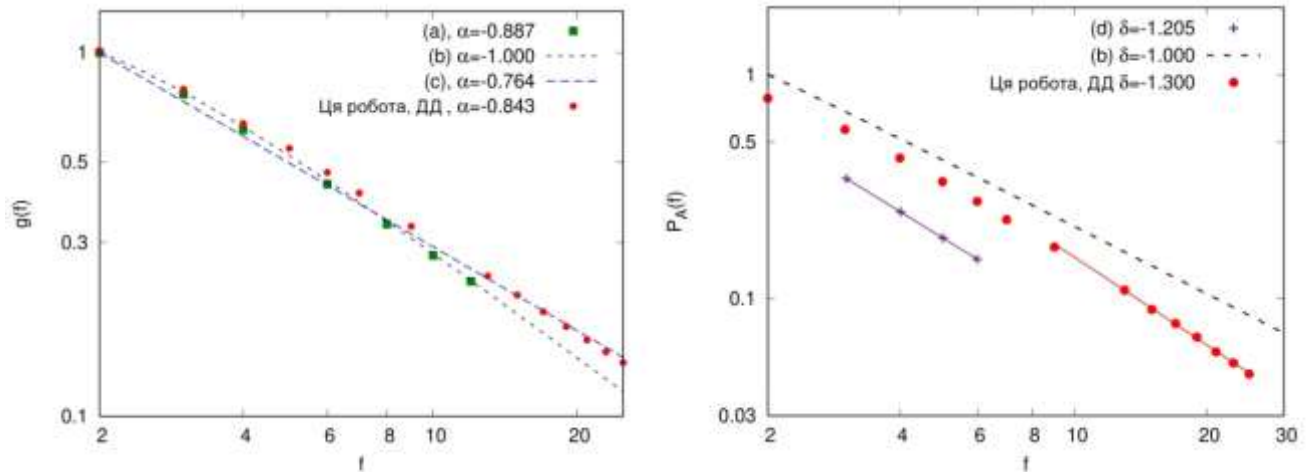


Рис.6. Ліва панель: фактор форми $g(f)$ як функція числа гілок f . Дані представлені у координатах $\log\text{-}\log$, що дозволяє зробити оцінку для показника α згідно рівняння б. Права панель: теж саме для фактора асферичності зірок $p_A(f)$.

Також розглянуті 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 $\langle a_f \rangle$ та їх безрозмірні відповідники $p_e(f)$, $p_g(f)$ і $p_a(f)$, утворені шляхом нормалізації на відповідні характеристики вільного лінійного ланцюга з такою ж молекулярною масою.

Отримані результати для кількісних характеристик ступеня видовження зірки та її індивідуальних гілок при зрості функціональності гілки, добре узгоджуються з результатами методів Монте Карло та молекулярної динаміки, отриманими іншими авторами. Це особливо важливе як з точки зору універсальності таких властивостей, де результат не залежить від деталей моделювання, так із точки зору валідації методу дисипативної динаміки для опису ефектів виключеного об'єму при локальному скупченні гілок зіркового полімеру.

У четвертому розділі вивчається вплив молекулярної архітектури гетерогенних зірок на форму агрегатів, які вони формують в розчині. Розглянуто чотири молекулярні архітектури (рис.7, ліва панель): 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_a молекул розчиннику. У рівноважному стані формується агрегат, характеристики якого досліджуються при різних значеннях N_a . Утворені агрегати характеризуються наступними законами скейлінгу:

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}, \langle R_h^{-1} \rangle^{-1}, \sim (n_h N_a)^{1/3}, \quad (14)$$

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 везикула (рис. 7, права панель).

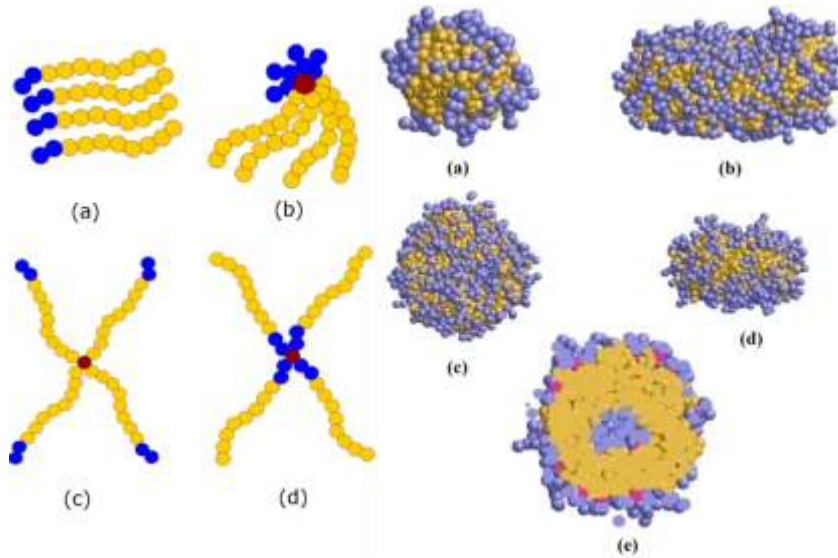


Рис.7. Ліва панель: архітектура полімерних молекул, яка використовується в цьому дослідженні. (a) лінійні диблокові кополімери, (b) міктоармова полімерна зірка, (c) диблокова полімерна зірка 1, (d) диблокова полімерна зірка. Права панель: набір основних форм агрегатів амфіфільних зірок, які спостерігалися 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.

Оцінені фазові границі між цими формами залежно від молекулярної архітектури. У більшості випадків знайдено різкий перехід між асферичною міцеллою та везикулою (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.

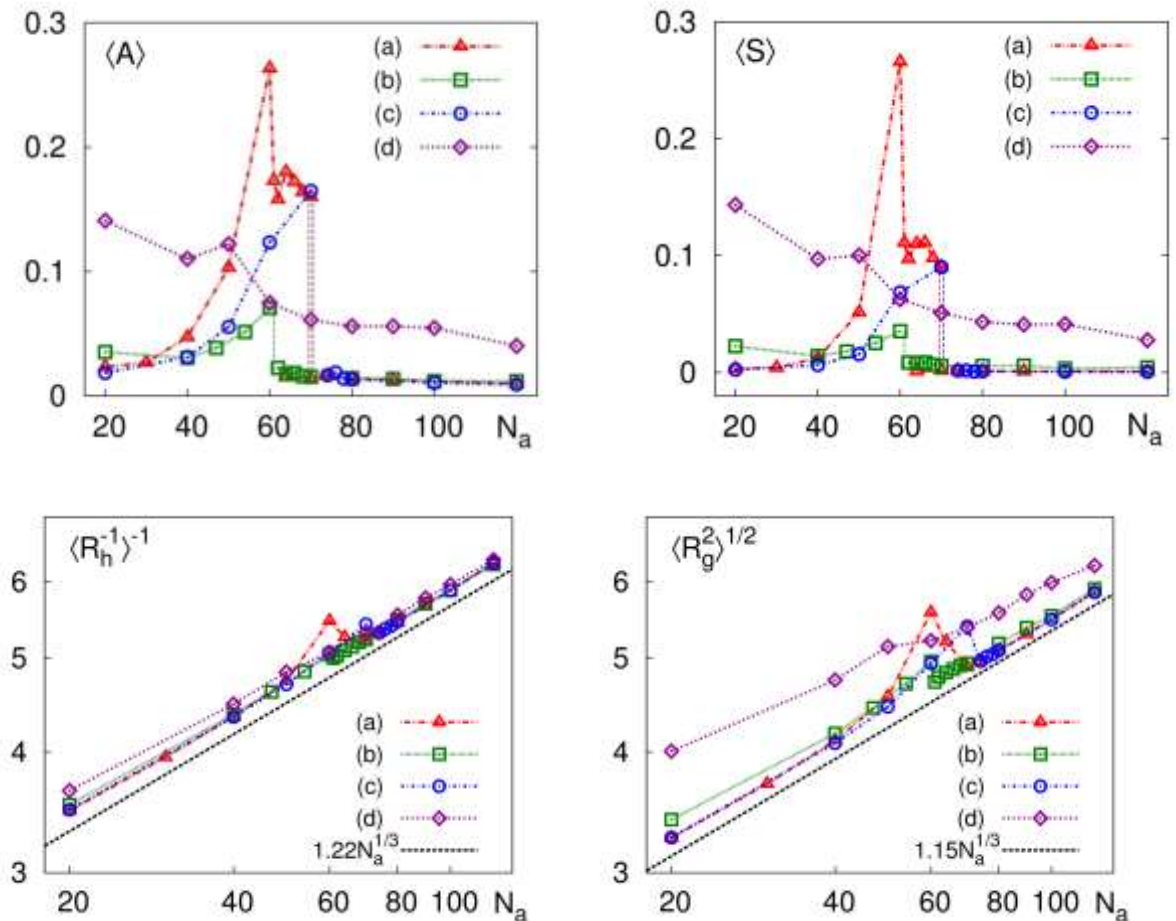


Рис. 8 Верхня ліва панель: залежність асферичності від агрегаційного числа N_a . Верхня права панель: залежність видовженості і від агрегаційного числа N_a . Нижня ліва панель: залежність гідродинамічного радіусу від агрегаційного числа N_a . Нижня права панель: залежність радіусу гірації і від агрегаційного числа N_a .

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконані дослідження універсальних характеристик форми полімерного ланцюга, полімерної зірки та їх агрегатів. В якості методу досліджень використовувався метод дисипативної динаміки. Підсумовуючи здійснені дослідження нижче наведені основні результати роботи та висновки.

1. Розроблено мезоскопічні моделі для низки полімерних архітектур: лінійного ланцюга та гомо- та гетерозірок та застосовано до них мезоскопічний метод дисипативної динаміки.
2. Для кожного типу молекулярної архітектури вперше виконано розрахунок широкого спектру характеристик форми молекул, їх агрегатів та, для випадку зірок, індивідуальних гілок.
3. Встановлено, що ефективні середні розміри та характеристики форми полімерного ланцюга у доброму розчиннику та форма розподілу їх значень набувають властивостей універсального скейлінгового режиму поведінки при довжині лінійних фрагментів молекул $N \geq 10$ мономерів.

4. Знайдено, що, за рахунок конкуренції внесків 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 θ -точки.
5. Поблизу θ -точки розчинника гілки гомогенної полімерної зірки можуть перебувати одночасно у двох співіснуючих конформаційних станах: стані клубка та в стан колапсу, свідченням чого є наявність двох максимумів на розподілі асферичності індивідуальних гілок полімеру.
6. Метод дисипативної динаміки дозволяє коректно відтворити ефекти локального скупчення гілок для розчину зіркових полімерів різної функціональності.
7. Загальна послідовність змін форми агрегатів, утворених чотирма моделями амфіфільних полімерів (дблоковий лінійний, міктоармовий та два варіанти дблокових 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.

Результати дисертації опубліковано в таких роботах

1. Калюжний, О. Універсальні характеристики форми мезоскопічного полімерного ланцюга / О. Калюжний, Я. Ільницький, Ю. Головач // Журн. Фіз. Досл. – 2014. – т. 18. – Р. 4602.
2. Kalyuzhnyi, O. Universal shape characteristics for the mesoscopic polymer chain via dissipative particle dynamics / O. Kalyuzhnyi, Ja. Ilnytskyi, Yu. Holovatch, C. von Ferber // J. Phys.: Condens. Matter – 2016. - Vol. 28. – P. 505101.
3. Kalyuzhnyi, O. Shape characteristics of the aggregates formed by amphiphilic stars in water: dissipative particle dynamics study / O.Y. Kalyuzhnyi, J.M. Ilnytskyi, C. von Ferber // Condens. Matter Phys.– 2017. – Vol 20. – P. 13802: 1–10.
4. Kalyuzhnyi, O. Universal shape characteristics for the mesoscopic star-shaped polymer via dissipative particle dynamics simulations / O. Kalyuzhnyi, Ja. Ilnytskyi, Yu. Holovatch, C. von Ferber // J. Phys.: Condens. Matter. – 2018. – Vol. 30. – P. 215101.
5. Kalyuzhnyi, O. Universal size and shape ratios for arms in star-branched polymers: theory and mesoscopic simulations / O. Kalyuzhnyi, K. Haidukivska, V. Blavatska, J. M. Ilnytskyi // Macromol. Theory Simul. – 2019. – Vol. 28. – P. 1900012.
6. Kalyuzhnyi, O. Universal shape properties of mesoscopic polymer chains and polymer stars / O. Kalyuzhnyi, Ja. Ilnytskyi, Yu. Holovatch, C. von Ferber // 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. Universal shape properties of mesoscopic polymer stars / O. Kalyuzhnyi, Ja. Ilnytskyi, Yu. Holovatch, C. von Ferber // Workshop on Current Problems in Physics. – Lviv: Ukraine, 2016. –P. 9.
8. Калюжний, О. Агрегація амфіфільних зіркових полімерів у воді / О. Калюжний, Я. Ільницький, Ю. Головач, К. фон Фербер // Різдвяні дискусії. –

- 2017, Львів, Україна, 11-12 січня, 2017, Програми і тези доповідей. – Львів:2017 – с. 8.
9. Калюжний, О. Агрегація амфіфільних зіркових полімерів у воді: методом дисипативної динаміки / О. Калюжний, Я. Ільницький, К. фон Фербер // 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. Universal shape properties of mesoscopic polymer chains, polymer stars and their aggregates. / O. Kalyuzhnyi, Ja. Pnytskyi, Yu. Holovatch, C. von Ferber // 10th Liquid Matter Conference, Ljubiana, Slovenia, July 17-21, 2017, Book of Abstract. – Ljubiana: 2017. – p. 4.048.
 11. Kalyuzhnyi, O. Universal shape properties of mesoscopic polymer chains, polymer stars and their aggregates / O. Kalyuzhnyi, Ja. Pnytskyi, Yu. Holovatch, C. von Ferber // Ulam Computer Simulations Workshop, Lviv, Ukraine, June 21-24, 2017. Book of Abstract.– Lviv: 2017. – p. 61 .
 12. Kalyuzhnyi, O. Universal shape properties of mesoscopic polymer chains, polymer stars and their aggregates / O. Kalyuzhnyi, Ja. Pnytskyi // 5-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Application, Lviv, Ukraine, July 3-6, 2019. Book of Abstract.– Lviv: 2019. – p. 31.

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, 2020.

Дисертація присвячена дослідженню універсальних характеристик форми полімерів різної топології методам дисипативної динаміки. У якості першого кроку даного дослідження було проведено аналіз характеристик форми лінійного полімерного ланцюга. Було показано, що відповідні ефективні середні розміри та характеристики форми виходять на скейлінговий та універсальний режим поведінки при довжині $N \geq 10$.

В подальшому було проведено аналіз характеристик форм зіркових полімерів в залежності від якості розчинника та при різній функціональності гілок. При цьому асферичність гомогенної зірки досягає свого максимального значення, коли розчинник є близько до θ -точки. Цей ефект пояснюється конкуренцією між ентальпійним та ентропійним вкладом у вільну енергію системи. Окрім того, проведено аналіз набору параметрів, які дозволяють характеризувати вплив ефектів локального скупчення гілок.

І наостанок, було досліджено вплив молекулярної архітектури амфифільних зіркових полімерів на форму агрегатів, які вони формують у водоподібному розчиннику. Розглянуто чотири молекулярні архітектури. У всіх випадках із збільшенням агрегаційного числа була отримана однакова послідовність форм, а саме: сферичні міцели, асферичні міцели і сферичні везикули.

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

АННОТАЦИЯ

Калюжный О. Ю. Универсальные характеристики формы мезоскопической полимерной цепи, полимерной звезды и их агрегатов. Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.24 "Физика коллоидных систем" (104 - Физика и астрономия). - Институт физики конденсированных систем НАН Украины, Львов, 2020.

Диссертация посвящена исследованию универсальных характеристик формы полимеров различной топологии методам диссипативной динамики. В качестве первого шага данного исследования был проведен анализ характеристик формы линейного полимерной цепи. Было показано, что соответствующие эффективные средние размеры и характеристики формы выходят на скейлинговый и универсальный режим поведения при длине $N \geq 10$.

В дальнейшем был проведен анализ характеристик форм звездных полимеров в зависимости от качества растворителя и при разной функциональности ветвей. При этом асферичность гомогенной звезды достигает своего максимального значения, когда растворитель является близко к θ -точки. Этот эффект объясняется конкуренцией между энтальпийного и энтропийным вкладом в свободную энергию системы. Кроме того, проведен анализ набора параметров, которые позволяют характеризовать влияние эффектов локального скопления веток.

И напоследок, было исследовано влияние молекулярной архитектуры амфифильных звездных полимеров на форму агрегатов, которые они формируют в водоподобном растворителе. Рассмотрены четыре молекулярные архитектуры. Во всех случаях с увеличением агрегацию числа была получена одинаковая последовательность форм, а именно: сферические мицеллы, асферические мицеллы и сферические везикулы.

Ключевые слова: универсальность, метод диссипативной динамики, полимерная цепь, полимерная звезда, агрегация, мицеллы, , амфифильность θ - раствор.

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 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. We have shown that effective average size and shape characteristics of the mesoscopic polymer chain in a good solvent show 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 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.

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. Five different versions of the star polymer models have been studied: one model homogeneous polymer star and four versions of heterogeneous models. It has been analysed that 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. 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.

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. Our results, obtained using dissipative particle dynamics, are in a good agreement with results, generated using Monte Carlo and molecular dynamic simulations. 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.

Keywords: universality, dissipative particle dynamisc method, polymer chain, star-like polymer, aggregation, micells, amphiphilicity, θ - solvent.