

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Остап Юрійович Калюжний  
Ярослав Миколайович Ільницький  
Юрій Васильович Головач

Визначення універсальних характеристик форми довгих гнучких полімерних ланцюгів в добром розчиннику методом дисипативної динаміки

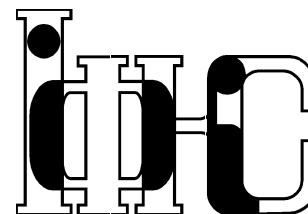
Роботу отримано 28 серпня 2014 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку лабораторією статистичної фізики складних систем

Виготовлено при ІФКС НАН України  
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-14-04U

Остап Калюжний\*, Ярослав Ільницький, Юрій Головач

ВИЗНАЧЕННЯ УНІВЕРСАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ФОРМИ ДОВГИХ ГНУЧКИХ ПОЛІМЕРНИХ ЛАНЦЮГІВ  
У ДОБРОМУ РОЗЧИННИКУ  
МЕТОДОМ ДИСИПАТИВНОЇ ДИНАМІКИ

\*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 6, 79005, Львів, Україна

ЛЬВІВ

УДК: 530.145

PACS: 61.25.Hg, 61.20.Ja, 89.75.Da

## Визначення універсальних характеристик форми довгих гнучких полімерних ланцюгів у доброму розчиннику методом дисипативної динаміки

Остап Калюжний, Ярослав Ільницький, Юрій Головач

**Анотація.** В цій роботі ми досліджуємо форму, якої набуває гнучка полімерна макромолекула у доброму розчиннику. Зокрема, ми цікавимося універсальними характеристиками форми, спільними для полімерів різного хімічного складу і залежними лише від вимірності простору  $d$ . Дотепер такі характеристики, зазвичай, вивчалися на підставі моделювання полімерного ланцюжка як блукання без самоперетинів. Наші дослідження виконані на підставі комп'ютерного моделювання із застосуванням методу дисипативної динаміки, що використовує реалістичні потенціали міжмолекулярної взаємодії. Отримані нами значення середньої асферичності, видовженості та співвідношення розмірів полімерного ланцюга при  $d = 3 - \langle A_3 \rangle \simeq 0.42$ ,  $\langle S_3 \rangle \simeq 0.52$ ,  $g_3 \simeq 6.21$  – добре узгоджуються із аналітичними передбаченнями та результатами моделювання Монте Карло і свідчать на користь того, що і за реалістичних умов форма полімерного клубка у доброму розчиннику є універсальною.

### Universal shape properties of a long flexible polymer chain in the dissipative particle dynamics method

Ostap Kalyuzhnyi, Jaroslav Ilnytskyi, Yuriy Holovatch

**Abstract.** In this paper we address the question of 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 realistic intermolecular potentials. Our results for the mean prolateness, asphericity and size ratio at  $d = 3 - \langle A_3 \rangle \simeq 0.42$ ,  $\langle S_3 \rangle \simeq 0.52$ ,  $g_3 \simeq 6.21$  – are in a good agreement with available analytic and MC simulation data and give an evidence of the universality of polymer coil shape under realistic conditions.

Подається в Журнал Фізичних Досліджень

Submitted to Journal of Physical Studies

© Інститут фізики конденсованих систем 2014  
Institute for Condensed Matter Physics 2014

## 1. 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 у 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  $\nu$  є універсальним – однаковим для довгих гнучких полімерів різного хімічного складу і залежить лише від вимірності простору, а універсальні характеристики поведінки полімерного ланцюга з високою точністю описуються ґратковою моделлю блукань із самоуниканням (self avoiding walks, SAW). Зокрема,  $\nu = 3/4$ ,  $\nu = 0.588$  для вимірності простору  $d = 2$  і  $d = 3$ , відповідно [5]. Те, що маса полімера залежить від його характерного розміру степеневим із нецілим показником, разом із самоподібністю ланцюга на різних масштабах дозволяє розглядати полімери як найбільш характерний приклад фракталів у фізиці м'якої речовини [6].

Степеневим законам із універсальними показниками – законам скейлінгу – підлягає і ряд інших властивостей довгого гнучкого полімерного ланцюга (таких як загальна кількість конфігурацій, тощо). Тому часом універсальність і скейлінг вживаються як тотожні поняття. Однак, це зовсім не так: зокрема, у фізиці полімерів є характеристики, які не описуються законами скейлінгу але є, тим не менше, універсальними. Саме про такі характеристики – характеристики форми полімерних ланцюгів – і йтиме мова у цій статті. Структурні властивості макромолекул, такі, як 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 плинів також

суттєво залежить від розміру та форми індивідуальних макромолекул; форма полімеру відіграє важливу роль у визначенні його молекулярної ваги у гелевій фільтраційній хроматографії [7].

Те, що форма, якої набуває полімерний клубок у доброму розчиннику не є сферичною, 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 і підтверджені чисельним моделюванням для моделі випадкових блукань із самоуніканням [7, 10–15]. В рамках такої моделі, полімерний ланцюг розглядається як випадкове блукання на гратці із накладеною умовою про заборону перетину траєкторії блукання. Наскільки нам відомо, на сьогодні не існує жодної роботи, в якій би форма полімерного ланцюга досліджувалась на підставі моделі полімера із реалістичним потенціалом взаємодії. Саме такому дослідженню присвячена наша робота. Нашою метою буде перевірити, чи універсальними є характеристики форми полімерного ланцюга в методі дисипативної динаміки [16, 17]? Цей метод, що широко використовується 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 описуються як непружні сфери із заданим потенціалом взаємодії (різним для молекул розчинника і молекул полімера). У нашій попередній роботі [18] було підтверджено справедливність законів скейлінгу у такій моделі, то ж наступним природним кроком є перевірка інших універсальних характеристик.

Решта статті має таку структуру: в розділі 2.1 ми означимо спостережувані величини, якими цікавитимемося в нашому дослідженні і зробимо короткий огляд робіт, в яких ці спостережувані визначалися на підставі методів ренормалізаційної групи та Монте Карло; короткий опис нашого методу досліджень – методу дисипативної динаміки – приведений в розділі 2.2. Результати наших досліджень викладені та обговорені в розділах 3 і 4.

## 2. Спостережувані і метод дослідження

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

### 2.1. Величини, які описують форму полімеру

В перших теоретичних дослідженнях характеристик форми полімера, що складається з  $N$  мономерів, вводились безрозмірні відношення довжин радіус-векторів, проведених із 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, було знайдено значення цих відношень для моделі випадкового блукання (random walk, RW), коли нехтується взаємодією виключеного об'єму і полімерний ланцюг розглядається як блукання із самоперетинами. У границі  $N \rightarrow \infty$  ці відношення набувають значень:

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

Така асимптотична оцінка, отримана Куном 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 (в якому присутні 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 знаходженню, зокрема, і буде причвячена наша робота. Ці величини означаються в термінах тензору гірації, як це буде показано нижче.

Для набору  $N$  частинок із координатами, що описуються радіус-векторами  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$  тензор гірації  $Q$  – це тензор який описує другий момент в розміщенні частинок:

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

Тут  $d$ -вимірність простору (ми цікавитимемося випадком  $d = 3$ ),  $x_n^i$  –  $i$ -та компонента радіуса-вектора  $n$ -тої частинки:  $\vec{R}_n =$

$(x_n^1, x_n^2, \dots, x_n^d)$  а  $x_{CM}^i = \sum_{n=1}^N x_n^i / N$ ,  $i = 1, \dots, d$  – координати вектора центру мас  $\vec{R}_{CM}$ . Форму розташування набору частинок (відповідно, форму полімера, утвореного набором мономерів) можна характеризувати власними значеннями тензора гірації  $\lambda_i$ . Наприклад, якщо всі власні значення  $\lambda_i$  є 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 гірації. Тоді асферичність полімеру означається як [10]:

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

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 нулю. Тоді форма полімеру при  $d = 3$  буде схожа на стержень. Ще одна величина, якою можна характеризувати форму полімеру – це видовженість  $S_3$ . При  $d = 3$  вона означається як

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

Якщо полімер є максимально витягнутий, як стержень ( $\lambda_1 \neq 0$ ,  $\lambda_2 = \lambda_3 = 0$ ) то легко побачити що видовженість  $S_3$  буде рівна двом. Для максимально сплюсненого полімеру, як диск ( $\lambda_1 = \lambda_2$ ,  $\lambda_3 = 0$ ) цей вираз буде набувати значення  $-1/4$ , а для сферичної конфігурації  $S_3 = 0$ .

Загалом, видовженість  $S_3$  є додатньою для видовжених конформацій полімера, при цьому  $\lambda_1 \gg \lambda_2$ ,  $\lambda_2 \simeq \lambda_3$  і від'ємною для сплюснених конформацій, коли  $\lambda_1 \gg \lambda_3$ ,  $\lambda_1 \simeq \lambda_2$ , а саме значення  $S_3$  характеризує, наскільки видовженою чи сплюсненою є та чи інша конформація. В реальних експериментах спостерігаються усереднені за часом характеристики форми полімера. Останні обчислюються як відповідні середні  $\langle \dots \rangle$ : за ансамблем конфігурацій ланцюга при аналітичних обчисленнях чи за кроками 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 використовуються в літературі. Середні від частки позначаються як:

$$\hat{A}_d = \frac{1}{d(d-1)} \sum_{i=1}^d \frac{\langle (\lambda_i - \bar{\lambda})^2 \rangle}{\langle \bar{\lambda}^2 \rangle}, \quad (2.5)$$

$$\hat{S}_3 = \frac{\prod_{i=1}^3 \langle (\lambda_i - \bar{\lambda}) \rangle}{\langle \bar{\lambda}^3 \rangle}, \quad (2.6)$$

і, як це слідує із самого означення, відрізняються від відповідних середніх асферичності і видовженості:

$$\langle A_d \rangle = \frac{1}{d(d-1)} \left\langle \sum_{i=1}^d \frac{(\lambda_i - \bar{\lambda})^2}{\bar{\lambda}^2} \right\rangle \quad (2.7)$$

$$\langle S_3 \rangle = \left\langle \frac{\prod_{i=1}^3 (\lambda_i - \bar{\lambda})}{\bar{\lambda}^3} \right\rangle. \quad (2.8)$$

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

Табл. 1. Середні асферичність, видовженість та співвідношення розмірів 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). Останній рядок метод дисипативної динаміки (DD) для описаної в розділі 2.2 моделі полімера.

Метод	$\langle A_3 \rangle$	$\langle S_3 \rangle$	$g_3$
RW	0.394 [15]	0.475 [12]	6 [10]
MC, [12]	$0.431 \pm 0.002$	$0.541 \pm 0.004$	$6.249 \pm 0.03$
DR	0.415, [12]	–	6.258, [14]
DD, ця стаття	0.42	0.52	6.21

В третьому і четвертому рядках таблиці 1 приведено 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) [12]. Відповідні значення  $\hat{A}_3$ ,  $\hat{S}_3$  – суттєво вищі:  $\hat{A}_3 = 0.529$ ,  $\hat{S}_3 = 0.893$  (DR, [10]),  $\hat{A}_3 = 0.546 \pm 0.008$  (MC, [13]). В наших подальших дослідженнях ми зосередимося на визначенні величин  $\langle A_3 \rangle$  і  $\langle S_3 \rangle$ : адже саме їх значення характеризує розподіл ймовірності ‘миттєвих’ значень  $A_3$  і  $S_3$ . Перед тим, як перейти до детальнішого пояснення методу дослідження, означимо ще одну величину, т. зв. співвідношення розмірів, яким також часто користуються при кількісному описі форми полімерного ланцюга. Для цього згадаємо ще дві величини, якими прийнято характеризувати розмір полімерного клубка: відстань від початку ланцюга 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 відносно центру мас і означається як:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (\vec{R}_n - \vec{R}_{CM})^2 = \sum_{i=1}^d Q_{ii} = \text{Tr} Q, \quad (2.9)$$

друга рівність в (2.9) 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]:

$$\sqrt{\langle R_e^2 \rangle} \simeq A_e N^\nu, \quad \sqrt{\langle R_g^2 \rangle} \simeq A_g N^\nu, \quad N \rightarrow \infty, \quad (2.10)$$

де показник  $\nu$  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  $A_e$ ,  $A_g$  – неуніверсальні, вони різні для різних полімерів. Універсальність знову спостерігається для відношення амплітуд: як показують обчислення, підтверджені аналітичними ренормгруповими доведеннями [4, 5], відношення

$$g_d \equiv \langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle \quad (2.11)$$

подібно до критичного показника  $\nu$  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 самоуниканням (self avoiding walk, SAW) приводить до значення  $g_3$  поданого в третьому і четвертому рядках четвертого стовпчика таблиці 1.

Наостанок, введемо ще характеристику, яка часто іменується як відносна анізотропія форми:

$$\kappa^2 \equiv \frac{3}{2} \frac{\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4}{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^2} - \frac{1}{2} \quad (2.12)$$

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

## 2.2. 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 випадку ґраткової моделі) та ін. У цій роботі ми будемо використовувати метод дисипативної динаміки (DD), 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 мономерів) 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 можливість опису явища колапсу полімеру у поганому розчиннику, мікрофазне розшарування діблок-кополімерів та ін. Гроот і Воррен [19] доклали значних зусиль для встановлення зв’язку між параметрами модельних потенціалів у методі DD 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 і додаткова перевага м’якого характеру міжчастинкової взаємодії, що приводять до скінченних сил навіть при повному перекритті центрів частинок. Це, в свою чергу, дає можливість ще більшого зросту інтервалу часової дискретизації при чисельному розв’язку рівнянь руху.

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  $k_B$  - постійна Больцмана,  $T$  - температура, одиниця часу  $t^* = 1$ . Перш за все мономерні пов’язані гармонічними зв’язками, результатом яких є сила:

$$\vec{F}_{ij}^B = -k r_{ij} \hat{r}_{ij}, \quad (2.13)$$

де  $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ ,  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ ,  $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$  і  $k$  – константа взаємодії. Крім цього діють ще незв’язні парні сили, які можна подати у виді трьох

доданків:

$$\vec{F}_{ij} = \vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R, \quad (2.14)$$

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

$$\vec{F}_{ij}^C = \begin{cases} a(1 - r_{ij})\hat{r}_{ij}, & r_{ij} < 1, \\ 0, & r_{ij} \geq 1, \end{cases} \quad (2.15)$$

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})\hat{r}_{ij}, \quad (2.16)$$

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\theta_{ij}\Delta t^{-1/2}\hat{r}_{ij}. \quad (2.17)$$

Тут  $a$  - енергія відштовхування між двома частинками при їх повному перекритті (тобто при  $r_{ij} = 0$ ),  $w^D(r_{ij})$  та  $w^R(r_{ij})$  вагові функції загасання відповідно дисипативної та випадкової сил з відстанню, які, як показано Еспаньолом і Ворреном [17] взаємопов'язані умовою  $w^D(r_{ij}) = [w^R(r_{ij})]^2$ . 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 в [18].

### 3. Результати

Симуляції виконано для низки розмірів ланцюжка, від  $N = 5$  до 40. Лінійний розмір кубічної симуляційної комірки було вибрано рівним  $L = 5(N-1)^{0.6}$ , що складає приблизно п'ять радіусів гірації ланцюжка, який зрівноважено у доброму розчиннику. Це, згідно із оцінками поданими в роботі [18], зводить нанівець "самовзаємодію" ланцюжка із його періодичними образами через використання періодичних граничних умов. При кожному значенні  $N$  виконано  $2 \cdot 10^6$  кроків DD із часовим кроком  $\Delta t = 0.04$ . Кроки від 0 до  $5 \cdot 10^5$  відкинута як такі, на протязі 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.

Спочатку ми проаналізуємо масштабну поведінку величин  $R_g$  та  $R_e$ , асимптотика яких при великих  $N$  подана в (2.10). Оскільки це не

є основною метою цієї роботи, ми обмежимося перевіркою того, що діапазон розглянутих довжин ланцюжка  $L = 5 - 40$  та часовий інтервал симуляції ( $2 \cdot 10^6$  кроків дисипативної динаміки) приводять до надійних оцінок для показника  $\nu$ . Тут і надалі маємо на увазі, що  $R_g$  та  $R_e$  обчислюються із 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 (2.9). Такий аналіз уже було зроблено в [18], де показано що при використанні відносно недовгих ланцюжків ( $N \leq 40$ ), правильний інтервал значень  $\nu$  можна отримати при використанні скейлінгової форми за кількістю зв'язків  $N-1$ , яка містить додаткові члени, пов'язані із поправкою до скейлінгу:

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

Вважаючи 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 отримуємо:

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

$$= A' + \nu \ln(N-1) + \ln \left[ 1 + \frac{B'}{(N-1)^\Delta} + \dots \right]. \quad (3.4)$$

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:

$$\ln R_g = -1.058 + 0.579 \ln(N-1) + \ln \left[ 1 + \frac{0.584}{N-1} \right], \quad (3.5)$$

$$\ln R_e = -0.214 + 0.598 \ln(N-1) + \ln \left[ 1 + \frac{0.403}{N-1} \right]. \quad (3.6)$$

Таким чином, показник  $\nu = 0.579 \pm 0.008$  та  $\nu = 0.598 \pm 0.005$  для відповідно поведінки величин  $R_g$  та  $R_e$ , ці значення добре узгоджуються із результатами, отриманими теоретично  $\nu = 0.5882 \pm 0.0011$  [20]

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 із достатньою точністю.

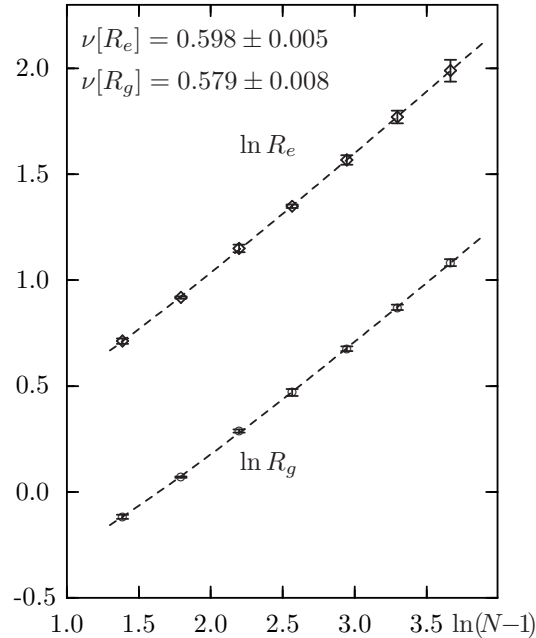


Рис. 1. Залежності середнього радіусу гірації  $R_g$  та відстані між кінцями полімерного ланцюжка  $R_e$  від його довжини  $L$  у подвійному логарифмічному масштабі. Інтерполяції із використанням формули (3.3) подано у виді неперевних кривих. Подано також значення критичного показника  $\nu$  отриманого із аналізу скейлінгової поведінки обох характеристик.

Результатом проведеного аналізу розв'язків рівнянь руху для полімерного ланцюжка в середовищі є повна інформація про рівноважні координати кожного з полімерів. Вище ми використали цю інформацію для аналізу масштабної поведінки  $R_g$  та  $R_e$ . А зараз, використовуючи дані стосовно тензора гірації (2.2), перейдемо до аналізу результатів для характеристик форми полімерного ланцюжка, описаних в розділі 2.1.

Зауважимо спочатку що, на відміну від характеристик довжини

полімера  $R_g$  та  $R_e$ , характеристики форми не демонструють масштабної поведінки залежної від довжини ланцюжка  $N$ . В теоретичних підходах цікавляться асимптотичними значеннями цих величин при безмежній довжині ланцюжка  $N$ . При виконанні комп'ютерних симуляцій резонно дослідити відхилення значень характеристик форми від їхніх асимптотичних відповідників залежно від  $N$  і оцінити асимптотичні значення шляхом усереднення за інтервалом достатньо великих  $N$ . Це буде зроблено у цій роботі дещо пізніше. Проте, не менш цікавим видається дослідження можливої зміни форми розподілу значень для цих характеристик при різних  $N$ . З цією метою на Рис. 2 та 3 подано розподіли значень для  $A_3$ ,  $S$ ,  $g_3$  і  $\kappa^2$  (усі означені вище в розділі 2.1), які отримані нами для довжин ланцюжка від  $N = 5$  до 40. Отримані дані згладжено за допомогою кривих *bezier*.

Зауважимо таке. По-перше, розподіли для  $A_3$ ,  $S_3$  та  $g_3$  вказують на те, що при певних  $N$  спостерігається декілька виразних максимумів, що може свідчити про наявність декількох найімовірніших конформацій, цей ефект відсутній для розподілу  $\kappa^2$ . Зауважимо також суттєві зсуви усіх чотирьох розподілів, отриманих при  $N = 5$ , відносно їх відповідників при більших  $N$ . Так, розподіли для  $A_3$  і  $S_3$  при  $N = 5$  суттєво зсунуті вправо, вказуючи на вищу вагу конформацій із високою асферичністю. Розподіл для  $g_3$  – навпаки суттєво зсунутий вліво для  $N = 5$ , порівняно із розподілами для інших  $N$ . Розподіл для  $\kappa^2$  незначно зсунутий вправо і характеризується вищим максимумом при  $\kappa \approx 1$ . Зауважимо, що найсуттєвіші зміни у формі розподілів відбуваються при зміні довжини полімеру у невеликому інтервалі від  $N = 5$  до  $N = 7$ , в той час як подальший зріст  $N$  приводить до відносно невеликих зсувів усіх розподілів, за винятком розподілу для  $g_3$ . Форма останнього насичується при  $N \geq 10$ . 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 приводить до переважання одних форм над іншими.

Зважаючи на те, що форми розподілів для значень  $A_3$ ,  $S_3$  та  $\kappa^2$  при  $7 \leq N \leq 40$  практично співпадають (не враховуючи високочастотні флуктуації), є сенс отримати середні розподіли для цих величин. Аналогічно, розподіли для  $g_3$  усереднимо на інтервалі  $14 \leq N \leq 40$ . Результати для усереднених таким чином розподілів подано на Рис. 4 та 5.

Ці розподіли дають можливість оцінити як середні значення від-

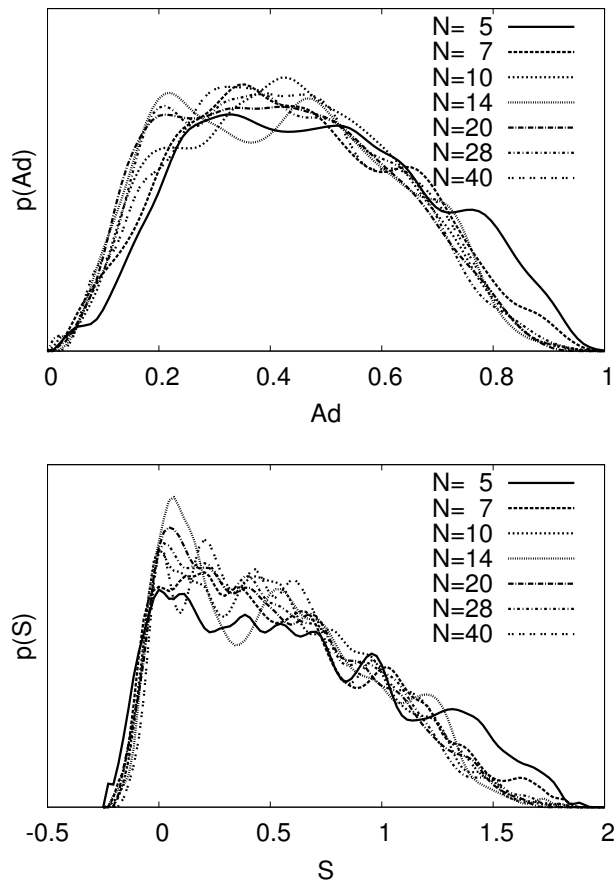


Рис. 2. Розподіл значень величин  $A_3$  (зліва) та  $S_3$  (справа) отримані при різних довжин полімера  $N$ .

повідних характеристик форми, так і їх відносний розкид (через дисперсію розподілів). Зауважимо, що ця дисперсія пов'язана не із недостатньою точністю виконаних симуляцій, а має фізичну природу – через широкий спектр можливих конформацій полімера в доброму розчиннику. Середні значення для характеристик форми, отримані шляхом усереднення відповідних величин за поданими вище розподілами містяться в Табл. 1. Там же виконано порівняння отриманих результатів із даними інших робіт.

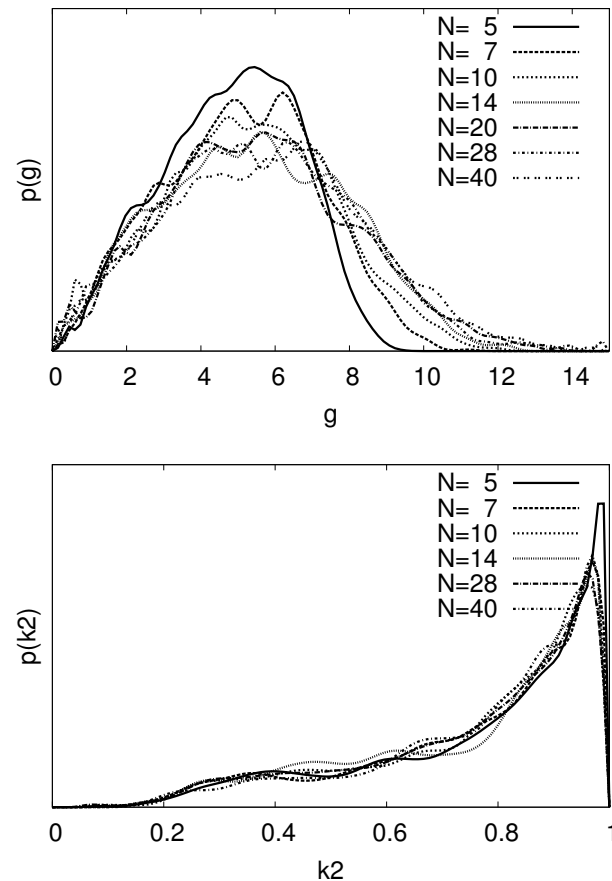


Рис. 3. Розподіл значень величин  $g_3$  (зліва) та  $\kappa^2$  (справа) отримані при різних довжин полімера  $N$ .

#### 4. Висновки

В цій роботі ми займалися пошуком універсальності в поведінці довгого гнучкого полімерного ланцюжка у 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 проводилися за допомогою методу ре-



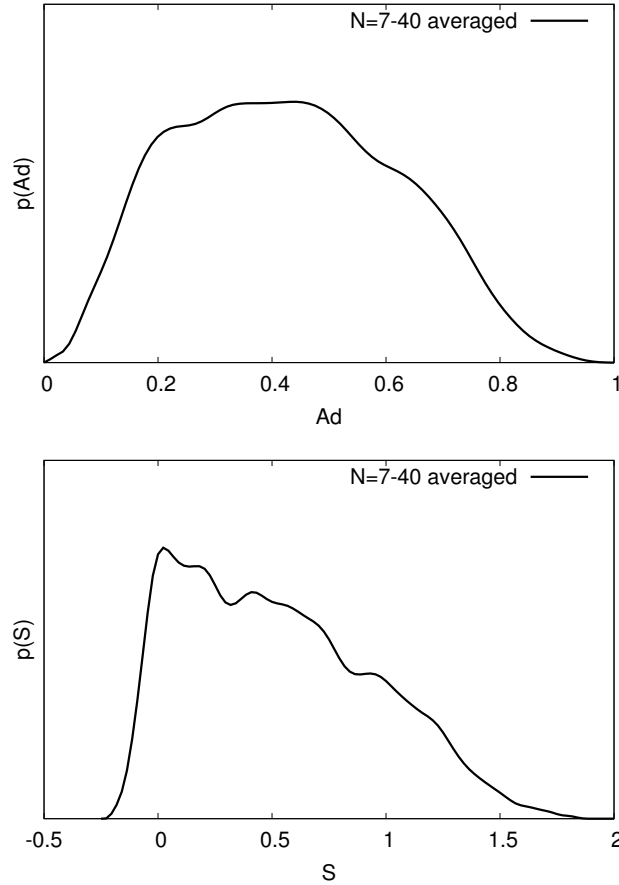


Рис. 4. Розподіли значень величин  $A_3$  (зліва) та  $S_3$  (справа) отримані шляхом усереднення даних для довжин полімерного ланцюжка  $7 \leq N \leq 40$ .

нормалізаційної групи [9, 20] а чисельне моделювання виконувалося за допомогою методу Монте Карло для моделі блукань із самоуніканням. В нашій роботі вперше розглянуто питання про універсальність за реалістичних умов: коли задані потенціали взаємодії між молекулами розчинника і між молекулами полімера, а полімерний ланцюг має скінчену довжину. Звичайно, годі сподіватися строгого виконання законів скейлінгу для системи скінчених розмірів. Однак,

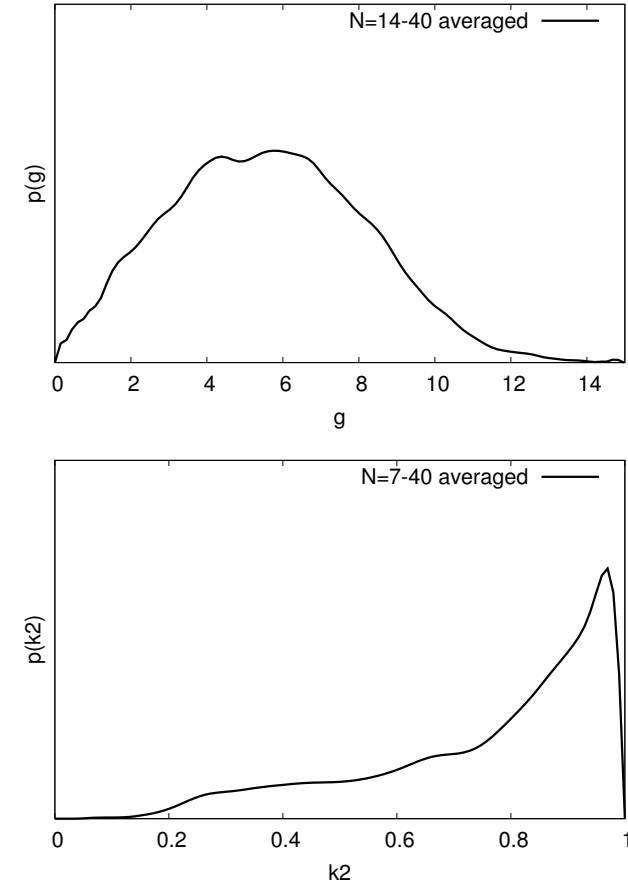


Рис. 5. Розподіли значень величин  $g_3$  (зліва) та  $\kappa^2$  (справа) отримані шляхом усереднення даних для довжин полімерного ланцюжка відповідно при  $14 \leq N \leq 40$  та  $7 \leq N \leq 40$ .

вже для довжин полімера  $N \sim 10$  спостерігається кросвер до асимптотичної поведінки [18]. Особливістю універсальних характеристик, які ми обчислили є те, що вони не характеризують степеневі закони (закони скейлінгу) а характеризують форму, якої набуває полімерний ланцюг в доброму розчиннику. Отримані нами значення середньої асферичності, видовженості та співвідношення розмірів полімерного ланцюга при  $d = 3 - \langle A_3 \rangle \simeq 0.42$ ,  $\langle S_3 \rangle \simeq 0.52$ ,  $g_3 \simeq 6.21$

– добре узгоджуються із аналітичними передбаченнями та результатами моделювання Монте Карло (див. таблицю 1) і свідчать на користь того, що і за реалістичних умов форма полімерного клубка у добромому розчиннику є універсальною.

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».

## Література

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. Збірник НТШ **9** (2014) 22 - 33.
3. *Order, Disorder and Criticality. Advanced Problems of Phase Transition Theory*, edited by Yu. Holovatch. **vol. 1:** (World Scientific, Singapore, 2004); **vol. 2:** (World Scientific, Singapore, 2007); **vol. 3:** (World Scientific, Singapore, 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); A.I. Olemskoi, A.Ya. Flat. Physics-Uspokhi **36** (1993) 1087-1128 [УФН **163** (1993) 1-50].
7. V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch. Condens. Matter Phys. **14** (2011) 33701.
8. W. Kuhn, Kolloid-Zeitschrift **68** (1934) 2 .
9. Див., наприклад, Е. Brézin, J. C. Le Guillou, and J. Zinn-Justin, in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green, Vol. 6, (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. Physique **47** (1986) 1445.
11. J.W. Cannon, J.A. Aronovitz, P. Goldbart, J. Phys. I (France) **1** (1991) 629.

12. O. Jagodzinski, E. Eisenriegler, K. Kremer, J. Phys. I (France) **2** (1992) 2243.
13. M. Bishop, C.J. Saltiel, J. Chem. Phys. **88** (1988) 6594.
14. M. Behamou, G. Mahoux, J. Physique Lett. **46** (1985) L689.
15. H.W. Diehl, E. Eisenriegler, J. Phys. A **22** (1989) L87.
16. P.J. Hoogerbrugge, J.M.V.A. Koelman, Europhys. Lett. **19** (1992) 155.
17. P. Español, P. Warren, Europhys. Lett. **30** (1995) 191.
18. J.M. Ilnytskyi, Yu. Holovatch. Condens. Matter Phys. **10** (2007) 539.
19. R.G. Groot, P.B. Warren, **107** (1997) 4423.
20. R. Guida, J. Zinn-Justin, J. Phys. A **31** (1998) 8103.