УДК 544.23.022 *Оригинальная статья*

Определение θ-условий для параметризации внутрицепной жесткости модели линейной полимерной цепи в методе диссипативной динамики частиц

П.В. Комаров[1], И.К. Патренков[2], М.Д. Малышев[1], М.К. Глаголев[1]
[1]*ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»*
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28
[2]*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
pv_komarov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.433

Аннотация: При построении мезомасштабных моделей молекулярных систем структура всех химических компонент подвергается упрощению посредством преобразования, известного как «огрубление». В случае моделирования полимерных материалов конформационные свойства огрубленных моделей полимерных цепей могут не соответствовать исходным химическим прототипам. Это можно компенсировать посредством введения в модель дополнительных потенциалов. В рамках метода диссипативной динамики частиц выполнено определение θ-условий для модели линейной полимерной цепи типа «бусин на пружинках» в условиях бесконечно разбавленного раствора. Показано, что значение максимальной амплитуды консервативной силы, определяющей взаимодействие полимера и растворителя, отвечающее θ-условиям, сильно зависит от величины константы жесткости K_b потенциала деформации связей между бидами и имеет тенденцию к выходу на насыщение, когда $K_b > 30$. Для случая $K_b = 200$ были выполнены расчеты зависимости характеристического отношения C_∞ модельных цепей разной длины в зависимости от константы жесткости K_a потенциала деформации угла между связями бидов. Полученные результаты хорошо согласуются с данными из литературы и воспроизводятся с помощью теоретической оценки. Построенная функциональная зависимость C_∞ от K_a имеет универсальный характер и может использоваться для корректного построения моделей различных гомополимеров, когда важно учитывать их конформационные свойства.

Ключевые слова: мезомасштабное моделирование, диссипативная динамика частиц, линейные полимерные цепи, внутрицепная жесткость, характеристическое отношение.

Комаров Павел Вячеславович – д.ф.-м.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»
Патренков Иван Константинович – аспирант 1 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Малышев Максим Дмитриевич – к.ф.-м.н., младший научный сотрудник лаборатории компьютерного моделирования макромолекул ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»
Глаголев Михаил Константинович – к.ф.-м.н., научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»

Original paper

Determination of θ-conditions for the parameterization of the intrachain stiffness of a linear polymer chain in the dissipative particle dynamic method

P.V. Komarov[1], I.K. Patrenkov[2], M.D. Malyshev[1], M.K. Glagolev[1]
[1]*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow, Russia*
[2]*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.433

Abstract: To construct mesoscale models of molecular systems, the structure of all chemical components is simplified through a transformation known as «coarsening». In the case of modeling polymer materials, the conformational properties of roughened polymer chain models may not correspond to the original chemical prototypes. This can be compensated by introducing additional

© П.В. Комаров, И.К. Патренков, М.Д. Малышев, М.К. Глаголев, 2025

potentials into the model. Conditions for a model of a linear polymer chain with «beads and springs» in the infinitely diluted solution are determined using the dissipative particle dynamic method. It has been shown that the maximum amplitude value of the conservative force, that determines the interaction between the polymer and the solvent corresponding to these conditions, strongly depends on the stiffness constant K_b of the bond deformation potential. When K_b is greater than 30, this value tends to saturate. For K_b = 200, a relationship between the characteristic ratio of model chain lengths and the stiffness constant K_a was calculated. The results obtained are in good agreement with literature data and can be reproduced using theoretical calculations. The functional relationship between C_∞ and K_a is universal and can be applied to construct accurate models of various polymers when their conformational characteristics are important.
Keywords: mesoscale simulation, dissipative particle dynamics, linear polymer chains, intrachain stiffness, characteristic ratio.

Pavel V. Komarov – Dr. Sc., Docent, Leading Researcher, Laboratory of Physical Chemistry of Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, ORCID: 0000-0003-2138-5088
Ivan K. Patrenkov – 1st year postgraduate student, Department of General Physics, Tver State University, ORCID: 0009-0001-6389-5687
Maxim D. Malyshev – Ph. D., Junior Researcher, Laboratory of Computer Simulations of Macromolecules, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, ORCID: 0000-0002-2799-7512
Mikhail K. Glagolev – Ph. D., Researcher, Laboratory of Physical Chemistry of Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, ORCID: 0000-0003-1128-649X

Поступила в редакцию/received: 01.07.2025; после рецензирования/revised: 15.09.2025; принята/accepted: 16.09.2025.

1. Введение

Размер и внутрицепная жесткость являются одними из главных характеристик линейных полимерных цепей [1-3]. Они непосредственно влияют на структурные и механические свойства полимерных материалов и наноструктур на их основе, например, таких как одноцепочечные наночастицы [4]. В настоящее время компьютерное моделирование молекулярных систем является одним из компонентов виртуальной разработки новых материалов [5-7]. При этом моделирование с использованием полноатомной молекулярной динамики (МД) идеально подходит для определения многих физических свойств [8], благодаря чему этот метод позиционируется как альтернатива лабораторному эксперименту. Однако даже для простых полимерных систем приводит к огромным вычислительным затратам, если нужно сканировать большой объем пространства параметров. В этом случае применение мезомасштабных методов [9, 10], основанных на упрощении структуры макромолекул, является практическим подходом, позволяющим снизить вычислительные затраты и в то же время обеспечить понимание различных явлений на молекулярном уровне. Однако здесь следует учитывать следующее обстоятельство. Если в случае полноатомного МД моделирования можно воспроизвести многие свойства крупнотоннажных полимеров, что возможно благодаря достижениям в области построения и параметризации современных валентно-силовых полей, то при использовании мезомасштабных методов важно понимать, какие свойства

макромолекул может воспроизвести используемая модель, а какие свойства при этом теряются. Возможное несоответствие свойств модельных молекул в мезомасштабном моделировании исходным химическим прототипам объясняется следующей причиной. Для перехода на мезомасштабный уровень структура всех компонент молекулярных систем подвергается упрощению посредством преобразования, известного как «огрубление» [11, 12]. В ходе огрубления отдельные атомы внутри каждой химически значимой структурной единицы полимерной цепи объединяются вместе и заменяются единым бесструктурным шариком, именуемым бидом («бусина»). Это позволяет существенно уменьшить число степеней свободы при сохранении информации об основных структурных особенностях строения исходных молекул, обеспечивая увеличение скорости компьютерного моделирования. При этом информация о химической природе групп атомов, замененных на биды, учитывается посредством выбора взаимодействия между ними. Таким образом, точность предсказаний мезомасштабных моделей сильно зависит от сохранения значимых степеней свободы исходной системы и параметризации взаимодействий в модельной системе, которые могут драматически влиять на её поведение и физические свойства. Часто учет перечисленных факторов носит элемент компромисса.

Среди мезомасштабных методов можно выделить два популярных метода моделирования: ланжевеновскую динамику (ЛД) [5] и диссипативную динамику частиц (ДДЧ) [13]. В отличие от ЛД, ДДЧ обобщен для использования упрощенных мягких потенциалов, что существенно ускоряет динамику молекулярных систем, позволяя производить предсказание результатов фазовых переходов, направленности процессов самосборки, механических свойств и структуры полимерных систем [11, 14]. В обоих методах в качестве моделей линейных полимеров используется упрощенное представление полимерных цепей, известное как «бусины на пружинах». При этом, чтобы сохранить конформационные свойства макромолекулы на мезомасштабном уровне, рекомендуется использовать модель Гауссовой цепи [3, 15]. Это возможно, если каждый бид отвечает статистическому сегменту Куна. Во многих случаях это является неприемлемым, поскольку не позволяет сохранить информацию о локальном чередовании структурных единиц полимерных цепей, например, при моделировании блок-сополимеров, в которых длины блоков являются параметрами модели, а их длина меньше сегмента Куна. Одним из способов преодоления данной трудности является введение в модель полимерной цепи потенциалов, регулирующих внутрицепную жесткость. Надлежащий подбор параметров таких потенциалов может обеспечить воспроизводство

основных конформационных свойств моделей макромолекул [1, 16, 17].

В экспериментальной практике один из способов оценки жесткости полимерных цепей основан на измерении вязкости сильно разбавленных растворов в так называемых θ-условиях [3]. Это обусловлено тем, что в этом случае устраняется влияние растворителя на конформационные свойства полимерных цепей (эффективное взаимодействие между звеньями цепи равно нулю) и полимерные цепи ведут себя как идеальные. Именно в таких условиях, зная степень полимеризации цепи N, для нее можно наиболее точно определить среднеквадратичные расстояния между концами цепи $< R_{ee}^2 >$, оценить длину сегмента Куна и рассчитать характеристическое отношение C_∞ – параметр, характеризующий жесткость.

При подгонке конформационных свойств мезомасштабных моделей полимерных цепей, θ-условия реализуются путем регулирования взаимодействия между бидами цепи и растворителем. В случае ЛД моделирования это контролируется условием обращения в ноль второго вириального коэффициента, что свидетельствует об идеальном характере раствора и отсутствии избыточных взаимодействий между компонентами системы. Однако в случае ДДЧ моделирования – это не выполнимо, что обусловлено чисто отталкивающим характером взаимодействия бидов. Нам удалось найти лишь две работы, где авторы выполнили определение θ-условий при проведении ДДЧ расчетов [18, 19]. Авторы этих работ использовали стандартную параметризацию метода ДДЧ и модель полимеров бусин на пружинках без учета дополнительных потенциалов, что не всегда является адекватным. Таким образом, является интересным изучить, как меняется внутрицепная жесткость полимерных цепей при использовании нестандартной параметризации моделей полимерных цепей.

Целью данной работы является определение θ-условий для модели линейной полимерной цепи «бусин на пружинках», в бесконечно разбавленном растворе при использовании методологии ДДЧ-моделирования. Это является важным для правильного выбора параметров потенциалов, регулирующих внутрицепную жесткость моделей линейных полимеров, и корректного построения моделей различных молекулярных систем, в которых важно учитывать конформационные свойства полимерных цепей. Поскольку метод ДДЧ подробно описан в многочисленных публикациях и обзорах, с которыми читатель может ознакомиться самостоятельно [13, 14, 20], далее мы упомянем лишь его ключевые детали, необходимые для понимания использованной параметризации в данном исследовании.

2. Модель и ее параметризация

В ДДЧ молекулярной системе сопоставляется мезомасштабная (огрубленная) модель построение которой основывается на использовании одинаковых сферических частиц (бидов) единичного диаметра ($\sigma = 1$) и массы ($m = 1$). Единица энергии принимается равной $k_B T = 1$ (k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура), что дает единицу времени $\tau_{DPD} = \sigma(m / k_B T)^{1/2}$. Эволюция моделируемой системы описывается системой уравнений Ньютона. Химическая природа групп атомов, сопоставляемых бидам определяется посредством параметризации короткодействующих отталкивающих консервативных сил. Их максимальная амплитуда a_{ij} (индексы соответствуют обозначениям подсистем модели) пропорциональна параметрам Флори-Хаггинса χ_{ij} [20-22]. Кроме этого, на каждый бид дополнительно действуют связанные между собой диссипативная и стохастическая сила. Вместе они обеспечивают термостатирование системы и учет гидродинамических взаимодействий.

В случае моделирования молекул дополнительно вводятся силы деформации связей между бидами, которые определяются гармоническим потенциалом:

$$U_b = K_b \left(\left| r_{ij} \right| - l_0 \right)^2 . \quad (1)$$

Для его параметризации используются два параметра: равновесная длина связей l_0 и константа жесткости K_b. Дополнительно для контроля за внутрицепной жесткостью вводят потенциал деформации угла между соседними связями, который также может описываться гармоническим потенциалом вида:

$$U_a = K_a (\phi - \phi_0)^2 , \quad (2)$$

с двумя константами: равновесным углом между связями ϕ_0 и константой жесткости K_a. Таким образом, чтобы построить модель полимерной цепи в ДДЧ, необходимо сопоставить химически значимым группам атомов биды разных типов и определить константы потенциалов, определяющих их взаимодействие. Последнее может быть достигнуто путем подгонки свойств модельных цепей, исходя из экспериментальных данных.

Для проведения расчетов были построены модельные системы растворов, содержащие одиночную полимерную цепь из N_{beads} типа А. Значение N менялось от 32 до 256. Растворитель был представлен одиночными бидами типа В. Цепь и растворитель были помещены в кубическую ячейку моделирования с длиной ребра L с включенными периодическими граничными условиями. Была использована стандартная параметризация для максимальной амплитуды отталкивания между бидами одного типа ($a_{AA} = a_{BB} = 25$), а также диссипативной и случайной

силы, отвечающей среднечисленной плотности, равной 3. Амплитуда консервативной силы a_{AB}, описывающей взаимодействие полимера и растворителя варьировалась от 25 до 63. Поскольку $a_{AB} = 25 + 3{,}497\,\chi_{AB}$, а $\chi_{AB} \propto 1/T$ [20], изменение a_{AB} эквивалентно изменению температуры системы.

Для обеспечения условия бесконечно разбавленного раствора длина ребра ячейки моделирования L для цепей с разным N устанавливалась равной удвоенному значению радиуса инерции цепи при $a_{AB} = 25$ и выключенном потенциале деформации угла между связями. Равновесная длина связей между бидами l_0 была выбрана равной 1σ. Значение константы деформации связей K_b варьировалось от 4 до 200 (в безразмерных единицах, принятых в ДДЧ). Внутрицепная жесткость контролировалась потенциалом деформации угла между связями. Равновесное значение угла ϕ_0 между связями было выбрано равным 180°, константа жесткости K_a варьировалась от 0 до 3,5. Все расчеты были выполнены с использованием пакета LAMMPS [23]. Интегрирование уравнений движения выполнялось с шагом 0,01 τ_{DPD}.

Как уже отмечалось выше, при использовании стандартной параметризации в методе ДДЧ отсутствует притяжение между частицами. Поэтому достижение θ-условий для одиночной цепи может быть определено только косвенным образом посредством использования теоретической взаимосвязи между средним расстоянием между концами цепи $< R_{ee} >$ и ее степенью полимеризации N, теоретически установленной для модели свободносочлененной цепи. Такое приближение является допустимым, поскольку при использовании максимальной амплитуды отталкивания между бидами одного типа, равной 25, биды имеют малое значение исключенного объема. В этом случае для определения θ-условий хорошим приближением будет следующая взаимосвязь $< R_{ee}^2 > = \alpha N$. Значение параметра α зависит от природы растворителя. Когда $\alpha > 1$, растворитель считается термодинамически «хорошим» для данного полимера, и наоборот когда $\alpha < 1$ растворитель считается «плохим». Таким образом, отношение $< R_{ee}^2 > / N$ является характерным свойством структуры полимерной цепи, не зависящим от молекулярной массы или длины цепи. При этом, фактические размеры модельной цепи отличаются от её невозмущенного размера на коэффициент α. Поскольку значение константы $a_{AB} \propto 1/T$ (определяющей взаимодействие между полимером и растворителем), то посредством ее изменения можно достичь такого значения, когда $\alpha = 1$, т.е. условий при котором цепь достигает своих невозмущенных размеров. Эта особая точка (a_{AB}^*) и будет отвечать θ-

условиям в методе ДДЧ.

3. Результаты

Первый этап расчетов был выполнен при выключенном потенциале деформации угла между связями для случая $K_b = 200$. При таком значении константы K_b жесткости средняя длина связи $<l>$ между бидами поддерживается равной 1,0 ± 0,08 [24]. На рис. 1 показан отклик радиуса инерции цепи $R_g(t)$ и распределение среднечисленной плотности бидов $\rho(r)$ относительно центра масс цепи на изменение параметра a_{AB}, регулирующего взаимодействие полимерной цепи с растворителем, построенные в результате обработки траекторий моделирования на интервале времени длительностью 100000 ДДЧ шагов. Из рис. 1 а хорошо видно постепенное уменьшение радиуса инерции цепи с ростом отталкивания между бидами цепи и растворителя. При a_{AB}>30 цепь формирует компактные наночастицы, что хорошо показывает профиль распределения плотности бидов цепи, см. рис. 1 б. Когда $a_{AB} \approx 28$, распределение $\rho(r) \propto \exp(-cr^2)$, что примерно указывает при каких условиях реализуется переход полимерной цепи из клубкового в глобулярное состояние. Исходя из этого, в дальнейших расчетах мы ограничили диапазон изменений a_{AB} от 25 до 30.

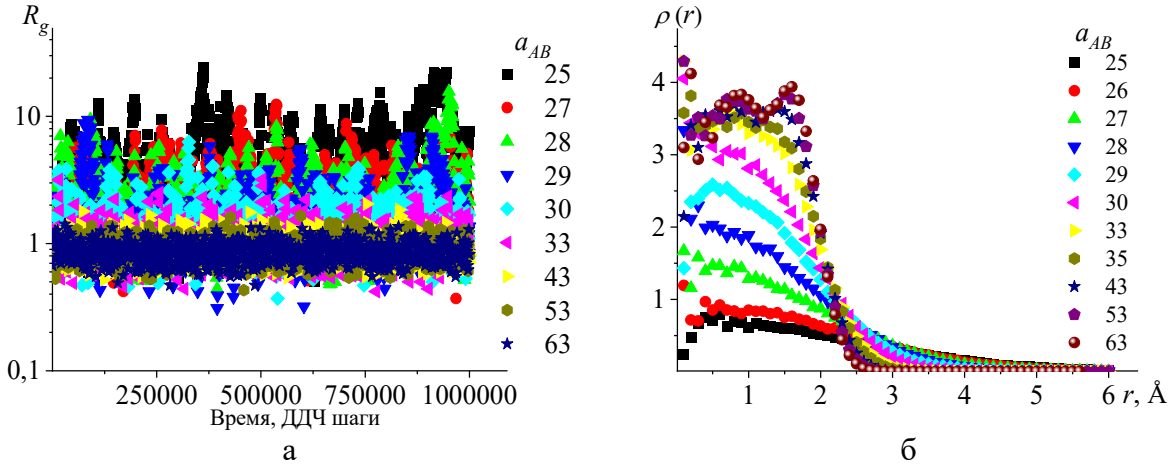

Рис. 1. Примеры поведения радиуса инерции модели полимерной цепи с $N = 64$ (а) и распределения среднечисленной радиальной плотности бидов в составе цепи (б) в зависимости от изменения параметра a_{AB} определяющего взаимодействие полимер/растворитель.

Результаты расчетов $< R_g^2 > / N$ как функции a_{AB}, выполненные для разных N, показаны на рис. 2. Можно видеть, что в окрестности $a_{AB} \approx 28$ все пять зависимостей пересекаются. Из этого можно заключить, что в окрестности этой точки геометрические свойства полимерной цепи демонстрируют масштабную инвариантность. Это означает, что

эффективное взаимодействие между звеньями цепи равно нулю и цепь проявляет свойства гауссова клубка, что характерно именно для θ-температуры, т.е. $a^*_{AB} \approx 28$.

Для более точного определения величины a^*_{AB}, отвечающей достижению θ-условий, был выполнен расчет $< R_g^2 >$ как функции N. Для каждого a_{AB} полученные зависимости $< R_g^2(N) >$ были аппроксимированы функциями $N^{2\nu}$, см. рис. 3 а. Найденные значения коэффициентов 2ν при разных a_{AB} показаны на рис. 3 б. Из рисунка видно, что показатель степени, равный единице (т.е. $2\nu = 1$), отвечает значению $a^*_{AB} = 28{,}05 \pm 0{,}25$, что незначительно уточняет оценку, полученную выше.

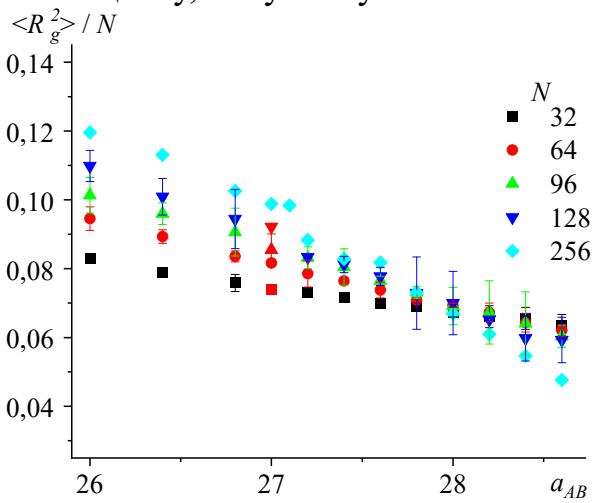

Рис. 2. Отношение среднего квадрата радиуса инерции $< R_g^2 >$ к длине цепи как функция параметра a_{AB} (определяющего взаимодействие полимер/растворитель) при разных N.

На следующем этапе исследования была выполнена оценка a^*_{AB} при разных значениях константы жесткости K_b потенциала деформации связей. Полученная зависимость a^*_{AB} от K_b показана на рис. 4. Как видно из рисунка, значение a^*_{AB}, отвечающие θ-условиям, выходит на насыщение, когда $K_b \geq 30$. Величина a^*_{AB}, полученная при $K_b = 4$, хорошо совпадает с результатами работ [18, 19]. Такое значение K_b используется по умолчанию для параметризации моделей полимерных цепей в ДДЧ-моделировании. В этом случае потенциал деформации связей является очень мягким, что приводит к большому разбросу мгновенных длин связей между бидами, что не позволяет контролировать внутрицепную жесткость модельных цепей. С этой точки зрения использование $K_b = 200$ позволяет с высокой точностью поддерживать постоянные длины связи между всеми бидами, что является важным для воспроизводства конформационных свойств модельных полимерных цепей.

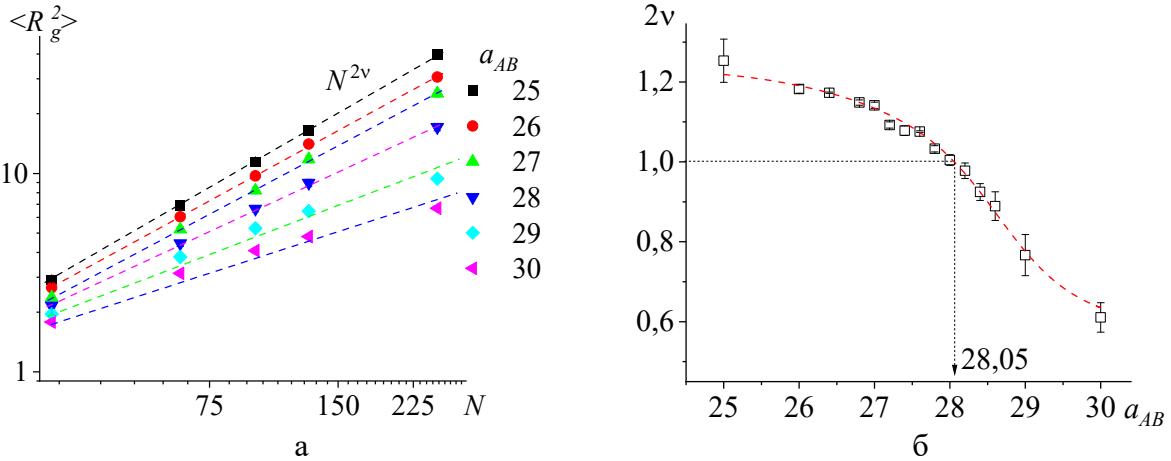

Рис. 3. а – средний квадрат радиуса инерции как функция длины цепи (прямые линии отвечают аппроксимации степенной функцией $N^{2\nu}$) вычисленный при разных значениях a_{AB}; б – показатель степенной функции, используемой для аппроксимации $< R_g^2 >$, как функция a_{AB} (красная линия отвечает аппроксимации сигмоидальной функцией).

Найденное значение a_{AB}^*, отвечающее θ-условиям при $K_b = 200$, было использовано для оценок величины характеристического отношения C_∞ при разных значениях константы жесткости K_a потенциала деформации угла между связями. Величина C_∞ рассчитывалась с использованием следующей взаимосвязи с радиусом инерции полимерной цепи:

$$C_\infty = 6 < R_g^2(N) > / N . \tag{3}$$

Расчеты были выполнены для цепей с $N = 32$, 64, 128. Полученная зависимость C_∞ от K_a показана на рис. 5. Значения C_∞ хорошо совпадают друг с другом для цепей разной длины, когда $K_a \leq 1{,}5$. По мере роста K_a значения характеристического отношения, вычисленные для цепей с разным N, начинают постепенно расходиться. Для цепей с $N = 128$ поведение C_∞ демонстрирует хорошо выраженную линейную зависимость в случае умеренных значений константы жесткости $K_a = 1{,}2\ldots2{,}5$. Такое поведение C_∞ объясняется линейным характером силы деформации угла между связями. В целом общий вид нашей функциональной зависимости $C_\infty(K_a)$ подобен аналогичной кривой, построенной в работе [17], в которой энергия деформации угла между связями определяется потенциалом вида $k_\theta(1-\cos\theta)$, где θ – угол между направлениями единичных векторов, направленных вдоль связей.

Линейная зависимость C_∞ как функции K_a хорошо воспроизводится посредством теоретической оценки с использованием следующего приближения:

$$C_\infty = \left\{ \frac{1 - < \cos\phi >}{1 + < \cos\phi >} - \frac{2 < \cos\phi > (1 + < \cos\phi >^N)}{N(1 + < \cos\phi >)^2} \right\}. \tag{4}$$

Для проведения оценки C_∞ значения $<\cos\phi>$ при разных K_a были вычислены с использованием следующего усреднения из работы [17]:

$$<\cos\phi>=\int_0^\pi \cos\phi \exp(-U_a(\phi))\sin\phi d\phi \Big/ \int_0^\pi \exp(-U_a(\phi))\sin\phi d\phi . \quad (5)$$

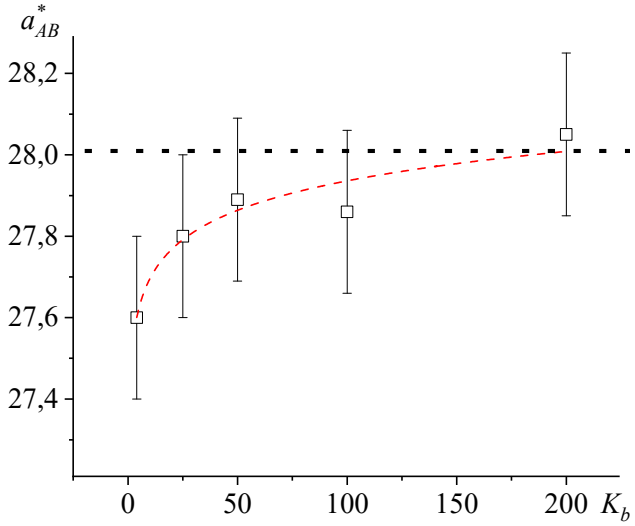

Рис. 4. Зависимость a^*_{AB} от жесткости потенциала деформации связей. Красная пунктирная линия показывает аппроксимацию полученных результатов сигмоидальной функцией, черная пунктирная линия показывает положение a^*_{AB} полученное из анализа результатов рис. 3 б.

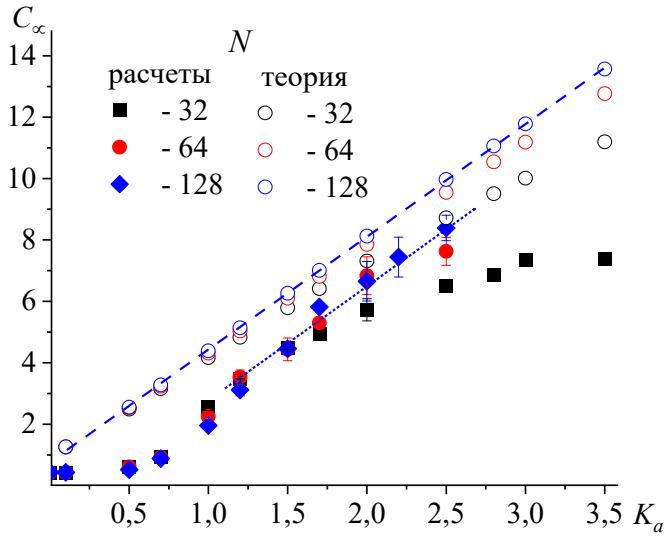

Рис. 5. Зависимость характеристического отношения модельных цепей от константы жесткости потенциала деформации угла между связями. Пустые маркеры – результаты ДДЧ-расчетов, сплошные – результат теоретических оценок с использованием выражений (4), (5). Пунктирная и сплошная линии – линейные аппроксимации результатов соответственно для результатов ДДЧ-моделирования и теоретических оценок.

Полученные зависимости для $C_\infty(N, K_a)$ приводятся на рис. 5. Как и в случае наших результатов, наблюдается расхождение значений

характеристического отношения, вычисленного для цепей с разным N, когда $K_a > 1{,}5$. При этом C_∞ для цепей с $N = 128$ сохраняет линейную зависимость в широком диапазоне изменений K_a, как в случае теоретической оценки, так и в ДДЧ-расчетах.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что полученная зависимость $C_\infty(K_a)$ в случае $N = 128$ носит универсальный характер. Она может быть использована для параметризации внутрицепной жесткости модельных цепей на основе литературных данных для характеристического отношения C_∞^{real} полимеров. При этом для взаимосвязи $C_\infty(K_a)$ с C_∞^{real} необходимо использовать следующее выражение, которое можно легко получить на основе соответствия $< R_{ee}^2 >$ для реальной и модельной цепи:

$$C_\infty(K_a) = C_\infty^{real} \cdot l / (l_0 \cos(\phi / 2)). \quad (6)$$

Здесь l – размер наименьшего повторяющегося структурного звена, а ϕ – валентный угол между связями основной цепи полимера. Таким образом в случае моделирования полиэтилена, у которого C_∞^{real}=6,7 [25], из графика на рис. 5 и формулы (6) получаем $K_a \approx 2{,}1$. Аналогично имеем, что для полипропилена $K_a = 1{,}8$ ($C_\infty^{real} = 5{,}7$ [25]). В этих оценках подразумевается, что выбранные полимеры имеют примерно одинаковое значение средней длины связи между атомами основной цепи l=1,54 Å и ϕ=68° [3], а размер мономерного звена модельной цепи $l_0 \approx 2{,}51$ Å.

3. Заключение

В данной работе в рамках метода ДДЧ выполнено определение θ-условий для модели линейной полимерной цепи типа «бусин на пружинках» в условиях бесконечно разбавленного раствора. Переход системы в θ-условия контролировался посредством расчета отношения среднего квадрата радиуса инерции цепи к ее длине при разных значениях максимальной амплитуды a_{AB} консервативной силы, определяющей взаимодействие полимерной цепи и растворителя. Показано, что значение a_{AB}^* отвечающей θ-условиям, сильно зависит от величины константы жесткости K_b потенциала деформации связей между бидами и имеет тенденцию к выходу на насыщение с ростом жесткости потенциала. Для случая $K_b = 200$ были выполнены расчеты зависимости характеристического отношения C_∞ модельных цепей разной длины для от константы жесткости K_a потенциала деформации угла между связями бидов. Общий вид $C_\infty(K_a)$ для цепи с $N = 128$ является подобным аналогичной зависимости, полученной в работе [17], а также хорошо

воспроизводится с помощью теоретической оценки. Это позволяет рассматривать $C_\infty(K_a)$ для цепи с $N = 128$ как универсальную зависимость, которую можно использовать для корректного построения моделей различных гомополимеров, когда важно учитывать их конформационные свойства. Это является важным для моделирования полимерных одноцепочечных наночастиц [4], формирующихся в результате коллапса полимерных цепей в условиях плохого растворителя.

Результаты работы были получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М. В. Ломоносова [26]. Часть обработки данных выполнена в Межлабораторном вычислительном центре Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Авторы выражают благодарность Иванову В.А. за обсуждение работы, а также Потемкину И.И. и Гумерову Р.А. за ценные комментарии.

Библиографический список:

1. **Li, A.-B.** Stiffness and excluded volume effects on conformation and dynamics of polymers: a simulation study / A.-B. Li, Y.-G. Yao, H. Xu // Chinese Journal of Polymer Science. – 2012. – V. 30. – I. 3. – P. 350-358. DOI: 10.1007/s10118-012-1123-5.
2. **Hsu, H.-P.** Estimation of persistence lengths of semiflexible polymers: Insight from simulations / H.-P. Hsu, W. Paul, K. Binder // Polymer Science Series C. – 2013. – V. 55. – I. 1. – P. 39-59. DOI: 10.1134/S1811238213060027.
3. **Rubinstein, M.** Polymer physics / M. Rubinstein, R.H. Colby. – 1st ed. – Oxford: Oxford University Press, 2003. – 454 p.
4. **Moreno, A.J.** Effect of chain stiffness on the structure of single-chain polymer nanoparticles / A.J. Moreno, P. Bacova, F. Lo Verso et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2018. – V. 30. – № 3. – Art. №. 034001. – 13 p. DOI: 10.1088/1361-648X/aa9f5c.
5. **Paquet, E.** Molecular dynamics, Monte Carlo simulations, and langevin dynamics: a computational review / E. Paquet, H.L. Viktor // BioMed Research International. – 2015. – V. 2015. – I. 1. – Art. №. 183918. – 18 p. DOI: 10.1155/2015/183918.
6. **Schmid, F.** Understanding and modeling polymers: the challenge of multiple scales / F. Schmid // ACS Polymers Au. – 2022. – V. 3. – I. 1. – P. 28-58. DOI: 10.1021/acspolymersau.2c00049.
7. **Akhukov, M.A.** MULTICOMP package for multilevel simulation of polymer nanocomposites / M.A. Akhukov, V.A. Chorkov, A.A. Gavrilov et al. // Computational Materials Science. – 2023. – V. 216. – Art. № 111832. – 16 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2022.111832.
8. **Khalatur, P.G.** Molecular dynamics simulations in polymer science: methods and main results / P.G. Khalatur // Polymer Science: A Comprehensive Reference. – 2012. – V. 1. – P. 417-460. DOI: 10.1016/b978-0-444-53349-4.00016-9.
9. **Glotzer, S.C.** Molecular and mesoscale simulation methods for polymer materials / S.C. Glotzer, W. Paul // Annual Review of Materials Research. – 2002. – V. 32. – P. 401-436. DOI: 10.1146/annurev.matsci.32.010802.112213.
10. **Wang, J.** Dissipative particle dynamics simulation: a review on investigating mesoscale properties of polymer systems / J. Wang, Y. Han, Z. Xu et al. // Macromolecular Materials and Engineering. – 2021. – V. 306. – I. 4. – Art. №. 2000724. – 15 p. DOI: 10.1002/mame.202000724.
11. **Joshi, S.Y.** A review of advancements in coarse-grained molecular dynamics simulations / S.Y. Joshi,

S.A. Deshmukh // Molecular Simulation. – 2021. – V. 47. – I. 10-11. – P. 786-803. DOI: 10.1080/08927022.2020.1828583.
12. **Jin, J.** Bottom-up coarse-graining: Principles and perspectives / J. Jin, A.J. Pak, A.E.P. Durumeric // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2022. – V. 18. – I. 10. – P. 5759-5791. DOI: 10.1021/acs.jctc.2c00643.
13. **Español, P.** Perspective: dissipative particle dynamics / P. Español, P.B. Warren // The Journal of Chemical Physics. – 2017. – V. 146. – I. 15. – Art. №. 150901. – 16 p. DOI: 10.1063/1.4979514.
14. **Scacchi, A.** Multiscale modelling of biopolymers / A. Scacchi, M. Vuorte, M. Sammalkorpi // Advances in Physics: X. – 2024. – V. 9. – I. 1. – Art. №. 2358196. – 55 p. DOI: 10.1080/23746149.2024.2358196.
15. **Hentschke, R.A.** Concise introduction to polymer physics: theoretical concepts and applications / R.A. Hentschke. – Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2025. – 398 p.
16. **Stukan, M.R.** Chain length dependence of the state diagram of a single stiff-chain macromolecule: theory and Monte Carlo simulation / M.R. Stukan, V.A. Ivanov, A.Y. Grosberg et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 118. – I. 7. – P. 3392-3400. DOI: 10.1063/1.1536620.
17. **Auhl, R.** Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations / R. Auhl, R. Everaers, G.S. Grest et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 119. – I. 24. – P. 12718-12728. DOI: 10.1063/1.1628670.
18. **Nardai, M.M.** Simulation of dilute solutions of linear and star-branched polymers by dissipative particle dynamics / M.M. Nardai, G. Zifferer // The Journal of Chemical Physics. – 2009. – V. 131. – I. 12. – Art. №. 124903. – 9 p. DOI: 10.1063/1.3231854.
19. **Guskova, O.A.** Mesoscopic simulations of morphological transitions of stimuli-responsive diblock copolymer brushes / O.A. Guskova, C. Seidel // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – I. 3. – P. 671-682. DOI: 10.1021/ma102349k.
20. **Groot, R.D.** Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation / R.D. Groot, P.B. Warren // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – V. 107. – I. 11. – P. 4423-4435. DOI: 10.1063/1.474784.
21. **Flory, P.J.** Thermodynamics of high polymer solutions / P.J. Flory // The Journal of Chemical Physics. –1941. – V. 9. – I. 8. – P. 660-660. DOI: 10.1063/1.1750971.
22. **Huggins, M.L.** Some properties of solutions of long-chain compounds / M.L. Huggins // The Journal of Chemical Physics. – 1942. – V. 46. – I. 1. – P. 151-158. DOI: 10.1021/j150415a018.
23. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Режим доступа: www.url: https://www.lammps.org. – 17.08.2025.
24. **Malyshev, M.** Two-state nanocomposite based on symmetric diblock copolymer and planar nanoparticles: mesoscopic simulation / M. Malyshev, D. Guseva, P. Komarov // Molecular Systems Design and Engineering. –2024. – V. 9. – I. 4. – P. 409-422. DOI: 10.1039/d3me00176h.
25. **Brandrup, J.** Polymer Handbook / J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. – 4th ed. – New Jersey: Wiley-Blackwell, 1999. – 2336 p.
26. **Voevodin, V.V.** Supercomputer Lomonosov-2: Large scale, deep monitoring and fine analytics for the user community / V.V. Voevodin, A.S. Antonov, D.A. Nikitenko et al. // Supercomputing Frontiers and Innovations. – 2019. – V. 6. – I. 2. – P. 4-11. DOI: 10.14529/jsfi190201.

References:

1. Li A.-B., Yao Y.-G., Xu H. Stiffness and excluded volume effects on conformation and dynamics of polymers: A simulation study, *Chinese Journal of Polymer Science,* 2012, vol. 30, issue 3, pp. 350-358. DOI: 10.1007/s10118-012-1123-5.
2. Hsu H.-P., Paul W., Binder K. Estimation of persistence lengths of semiflexible polymers: Insight from simulations, *Polymer Science Series C*, 2013, vol. 55, issue 1, pp. 39-59. DOI: 10.1134/S1811238213060027.
3. Rubinstein M. Colby R.H. *Polymer physics,* 1st ed. Oxford, Oxford University Press, 2003, 454 p.
4. Moreno A.J., Bacova P., Lo Verso F. et al. Effect of chain stiffness on the structure of single-chain polymer nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018, vol. 30, no. 3, art. no. 034001, 13 p. DOI: 10.1088/1361-648X/aa9f5c.
5. Paquet E., Viktor H.L. Molecular dynamics, Monte Carlo simulations, and langevin dynamics: a computational review, *BioMed Research International*, 2015, vol. 2015, issue 1, art. no. 183918, 18 p. DOI: 10.1155/2015/183918.
6. Schmid F. Understanding and modeling polymers: the challenge of multiple scales, *ACS Polymers Au*, 2022, vol. 3, issue 1, pp. 28-58. DOI: 10.1021/acspolymersau.2c00049.
7. Akhukov M.A. Chorkov V.A., Gavrilov A.A. et al. MULTICOMP package for multilevel simulation of polymer nanocomposites, *Computational Materials Science*, 2023, vol. 216, art. No. 111832, 16 p. DOI:

10.1016/j.commatsci.2022.111832.
8. Khalatur P.G. Molecular dynamics simulations in polymer science: methods and main results, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 2012, vol. 1, pp. 417-460. DOI: 10.1016/b978-0-444-53349-4.00016-9.
9. Glotzer S.C., Paul W. Molecular and mesoscale simulation methods for polymer materials, *Annual Review of Materials Research*, 2002, vol. 32, pp. 401-436. DOI: 10.1146/annurev.matsci.32.010802.112213.
10. Wang J., Han Y., Xu Z. et al. Dissipative particle dynamics simulation: a review on investigating mesoscale properties of polymer systems, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, vol. 306, issue 4, art. no. 2000724, 15 p. DOI: 10.1002/mame.202000724.
11. Joshi S.Y., Deshmukh S.A. A review of advancements in coarse-grained molecular dynamics simulations, *Molecular Simulation*, 2021, vol. 47, issue 10-11, pp. 786-803. DOI: 10.1080/08927022.2020.1828583.
12. Jin J., Pak A.J., Durumeric A.E.P. Bottom-up coarse-graining: principles and perspectives, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2022, vol. 18, issue 10, pp. 5759-5791. DOI: 10.1021/acs.jctc.2c00643.
13. Español P., Warren P.B. Perspective: dissipative particle dynamics, *The Journal of Chemical Physics*, 2017, vol. 146, issue 15, art. no. 150901, 16 p. DOI: 10.1063/1.4979514.
14. Scacchi A., Vuorte M., Sammalkorpi M. Multiscale modelling of biopolymers, *Advances in Physics: X*, 2024, vol. 9, issue 1, art. no. 2358196, 55 p. DOI: 10.1080/23746149.2024.2358196.
15. Hentschke R.A. *Concise introduction to polymer physics: Theoretical concepts and applications*. Cham, Switzerland, Springer International Publishing, 2025, 398 p.
16. Stukan M.R., Ivanov V.A., Grosberg A.Y. et al. Chain length dependence of the state diagram of a single stiff-chain macromolecule: Theory and Monte Carlo simulation, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, vol. 118, issue 7, pp. 3392-3400. DOI: 10.1063/1.1536620.
17. Auhl R., Everaers R., Grest G.S. et al. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, vol. 119, issue 24, pp. 12718-12728. DOI: 10.1063/1.1628670.
18. Nardai M.M., Zifferer G. Simulation of dilute solutions of linear and star-branched polymers by dissipative particle dynamics, *The Journal of Chemical Physics*, 2009, vol. 131, issue 12, art. no. 124903, 9 p. DOI: 10.1063/1.3231854.
19. Guskova O.A., Seidel C. Mesoscopic simulations of morphological transitions of stimuli-responsive diblock copolymer brushes, *Macromolecules*, 2011, vol. 44, issue 3, pp. 671-682. DOI: 10.1021/ma102349k.
20. Groot R.D., Warren P.B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation, *The Journal of Chemical Physics*, 1997, vol. 107, issue 11, pp. 4423-4435. DOI: 10.1063/1.474784.
21. Flory P.J. Thermodynamics of high polymer solutions, *Journal of Chemical Physics*, 1941, vol. 9, issue 8, pp. 660-664. DOI: 10.1063/1.1723621.
22. Huggins M.L. Some properties of solutions of long-chain compounds, *The Journal of Chemical Physics*, 1942, vol. 46, issue 1, pp. 151-158. DOI: 10.1021/j150415a018.
23. LAMMPS molecular dynamics simulator. Available at: www.url: https://www.lammps.org (accessed 17.08.2025).
24. Malyshev M., Guseva D., Komarov P. Two-state nanocomposite based on symmetric diblock copolymer and planar nanoparticles: Mesoscopic simulation, *Molecular Systems Design and Engineering*, 2024, vol. 9, issue 4, pp. 409-422. DOI: 10.1039/d3me00176h.
25. Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A. *Polymer Handbook*, 4th ed. New Jersey, Wiley-Blackwell, 1999, 2336 p.
26. Voevodin V.V., Antonov A.S., Nikitenko D.A. et al. Supercomputer Lomonosov-2: Large scale, deep monitoring and fine analytics for the user community, *Supercomputing Frontiers and Innovations*, 2019, vol. 6, issue 2, pp. 4-11. DOI: 10.14529/jsfi190201.