

ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ΑΤΟΜΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ pH ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΜΗΚΟΥΣ ΣΤΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΙΚΡΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ ΠΟΛΥ(ΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ) ΣΕ ΑΠΕΙΡΗ ΑΡΑΙΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Δ. Γ. Μιντής¹, Β. Γ. Μαυραντζάς^{1,2,*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών & ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ, 26504 Πάτρα

²Particle Technology Laboratory, Department of Mechanical and Process Engineering, ETH Zürich, Sonneggstrasse 3, Zürich 8092, Switzerland

(*vlasis@chemeng.upatras.gr, vlasiom@mat.ethz.ch)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Διεξάγαμε λεπτομερείς ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Μ.Δ.) σχετικά με την επίδραση του pH (ή, ισοδύναμα, του βαθμού ιονισμού α^- ($= 0, 50, 100\%$)) και του βαθμού πολυμερισμού N ($= 20, 23, 46, 70, 110$) στις ιδιότητες διαμόρφωσης και διαχυτικής συμπεριφοράς μικρών σχετικά αλυσίδων πολυ(ακρυλικού οξέος) (ΡΑΑ) σε υδατικό διάλυμα, σε άπειρη αραιώση. Για να διασφαλιστεί η εγκυρότητα και αξιοπιστία των συμπερασμάτων της έρευνάς μας, προηγήθηκε συστηματική και ενδεδειγμένη μελέτη διαφόρων ατομιστικών πεδίων δυνάμεων. Παρατηρήθηκε ότι το γενικευμένο πεδίο AMBER (GAFF), σε συνδυασμό με τη μέθοδο RESP για τον προσδιορισμό των ηλεκτροστατικών φορτίων και τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων Coulomb, είναι αυτό που περιγράφει με τη μεγαλύτερη ακρίβεια τόσο τη διαμόρφωση όσο και τη δυναμική του υπό μελέτη πολυ-ηλεκτρολύτη, σε σύγκριση με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα αλλά και προηγούμενες υπολογιστικές μελέτες. Βρέθηκε ότι η μέση τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας $\langle R_g^2 \rangle^{0.5}$ της αλυσίδας ΡΑΑ μεταβάλλεται με τον βαθμό πολυμερισμού της N σύμφωνα με το νόμο κλιμάκωσης $\langle R_g^2 \rangle^{0.5} \sim N^\nu$, με την τιμή του εκθέτη ν περίπου ίση με 0.26 για βαθμό ιονισμού $\alpha^- = 0\%$, περίπου ίση με 0.94 για βαθμό ιονισμού $\alpha^- = 50\%$, και περίπου ίση με 0.87 για βαθμό ιονισμού $\alpha^- = 100\%$. Για την ποσοτικοποίηση της διαμόρφωσης της αλυσίδας ΡΑΑ στα διάφορα περιβάλλοντα, υπολογίσαμε τις τρεις ιδιοτιμές του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας, όπως επίσης και τις παραμέτρους σχετικής ανισοτροπίας κ^2 και ασφαιρικότητας b . Βρέθηκε ότι για βαθμό ιονισμού $\alpha^- = 0\%$, η αλυσίδα του ΡΑΑ συρρικνώνεται σημαντικά, ενώ για βαθμούς ιονισμού $\alpha^- = 50\%$ και $\alpha^- = 100\%$ η διαμόρφωσή της είναι αρκετά εκτεταμένη και επιμήκης. Επιπρόσθετοι υπολογισμοί του μήκους ακαμψίας L_p της αλυσίδας έδειξαν ότι αυτό αυξάνεται με αύξηση του βαθμού ιονισμού, ενώ εν γένει διαπιστώθηκε πως η διαμόρφωση της αλυσίδας ΡΑΑ συσχετίζεται έντονα με το βαθμό διαλυτοποίησής της. Τέλος, αποκαλύφθηκε ότι ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του κέντρου μάζας της αλυσίδας εξαρτάται από το βαθμό πολυμερισμού N μέσω μιας σχέσης της μορφής $D \sim N^\nu$, με την τιμή του εκθέτη ν να εξαρτάται ισχυρά από το βαθμό ιονισμού. Πιο συγκεκριμένα, $\nu = -0.25$ για $\alpha^- = 0\%$, $\nu = -0.46$ για $\alpha^- = 50\%$, και $\nu = -0.44$ για $\alpha^- = 100\%$. Οι τιμές αυτές είναι σε άριστη συμφωνία με πρόσφατα πειραματικά δεδομένα αλλά και θεωρητικές προβλέψεις.^[1]

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί ενδεδειγμένη ανάλυση των δομικών ιδιοτήτων όπως και των ιδιοτήτων διαμόρφωσης αλλά και δυναμικής συμπεριφοράς αλυσίδων του ασθενούς πολυ-ηλεκτρολύτη πολυ(ακρυλικού οξέος) (ΡΑΑ) τόσο μέσω υπολογιστικών^[2] όσο και μέσω πειραματικών^[1] μεθόδων. Μετρήσεις μέσω πειραμάτων «fluorescence correlation spectroscopy (FCS)»^[3] κατέδειξαν πως για μοριακά βάρη μικρότερα του 16.5 kDa (που αντιστοιχεί σε μέγεθος αλυσίδας με βαθμό πολυμερισμού περίπου ίσο με 170), η αλυσίδα υιοθετεί μια δομή πλήρους επιμήκυνσης,

και αυτό ανεξάρτητα από την τιμή του pH στο διάλυμα. Αυτή η παρατήρηση συμβαδίζει με τα ευρήματα της εργασίας των Laguecir και συνεργατών^[2] επί της διαχυτικής συμπεριφοράς αλυσίδων PAA σύμφωνα με τα οποία ο συντελεστής αυτοδιάχυσης των αλυσίδων σε αραιό διάλυμα δεν παρουσιάζει εξάρτηση από το pH ή την ιοντική ισχύ. Αντίθετα, σε μία πρόσφατη πειραματική μελέτη,^[1] με τη βοήθεια της τεχνικής ¹H Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR), παρατηρήθηκε πως ο ρυθμός αυτοδιάχυσης αλυσίδων PAA με βαθμό πολυμερισμού $N \sim 20-160$ σε αραιό διάλυμα μειώνεται αισθητά, και αυτό αποδόθηκε στην αισθητή διαφοροποίηση της διαμόρφωσης της αλυσίδας με το pH. Υπολογιστικές μελέτες^[4] με τη βοήθεια προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής (M.Δ.) στη βάση ενός ενοποιημένου μοντέλου ατομιστικών αλληλεπιδράσεων (united-atom forcefield) έδειξαν πως η τιμή της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας $\langle R_g \rangle$ μιας αλυσίδας PAA με μικρό βαθμό πολυμερισμού ($N = 8, 12$ και 23) αυξάνεται με αύξηση του βαθμού ιονισμού της. Όπως αναφέρθηκε, αυτό οφείλεται στις έντονες απωστικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται με αύξηση του βαθμού ιονισμού λόγω της φόρτισης της καρβοξυλικής ομάδας, COO^- , της πλευρικής αλυσίδας. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με την παρατήρηση των Cranford and Buehler^[5] (επίσης μέσω προσομοιώσεων M.Δ.) ότι το μήκος ακαμψίας L_p μιας αλυσίδας PAA με βαθμό πολυμερισμού $N = 50$ αυξάνεται με αύξηση του βαθμού ιονισμού.

Τα υπάρχοντα θεωρητικά μοντέλα αντιμετωπίζουν τους πολυ-ηλεκτρολύτες είτε ως ισχυρές άκαμπτες αλυσίδες είτε ως αρκετά εύκαμπτες αλυσίδες σε διάλυμα.^[6] Στη σύγχρονη βιβλιογραφία, είναι εμφανής η απουσία ενός γενικευμένου θεωρητικού μοντέλου που να μπορεί να περιγράψει ταυτόχρονα (και με έναν ενιαίο τρόπο) και τις δύο περιπτώσεις. Σε μια πρωτοποριακή μελέτη, οι de Gennes και συνεργάτες^[7] πρότειναν από πολύ νωρίς ένα πρώτο θεωρητικό (και σχετικά απλό) μοντέλο. Οι Higgs και Orland^[8] πραγματοποίησαν προσομοιώσεις Monte Carlo (M.C.) μιας φορτισμένης εύκαμπτης αλυσίδας σε αραιό διάλυμα και παρατήρησαν ότι, σε theta (θ) διαλύτη, μικρές αλυσίδες ($N < 20$) παραμένουν Gaussian (δηλαδή, $\langle R_{ee}^2 \rangle \sim N$) ενώ μεγαλύτερες αλυσίδες ($N > 20$) υπακούουν τη σχέση $\langle R_{ee}^2 \rangle \sim N^2$ που συμφωνεί με το μοντέλο που είχε προταθεί από τους de Gennes και συνεργάτες.^[7] Οι αδροποιημένες προσομοιώσεις M.C.^[2] έδειξαν επίσης ότι ο συντελεστής διαστολής $r = \langle R_{ee}^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ αλυσίδων PAA με βαθμό πολυμερισμού $N = 25$ και 70 είναι περίπου ίσος με 10.5 όταν η αλυσίδα είναι πλήρως ιονισμένη, και περίπου ίσος με 6 όταν η αλυσίδα είναι μη ιονισμένη. Αυτό υποδηλώνει ότι η αλυσίδα PAA συμπεριφέρεται ως Gaussian όταν είναι μη ιονισμένη και ως άκαμπτη όταν είναι πλήρως ιονισμένη. Επιπλέον, οι Swift και συνεργάτες^[3] παρατήρησαν ότι φορτισμένες εύκαμπτες αλυσίδες PAA σε αραιά διαλύματα υιοθετούν μια ραβδοειδή διαμόρφωση μόνο όταν είναι μεγάλου μοριακού μήκους και υπό ισχυρή φόρτιση. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την εργασία των Reith et al.^[9] μέσω μιας συνδυασμένης μελέτης σκέδασης φωτός και υπολογιστικών προσομοιώσεων όπου παρατηρήθηκε πως φορτισμένες αλυσίδες PAA με μοριακό μήκος N στην περιοχή $23 < N < 3155$ σε άπειρη αραιώση συμπεριφέρονται ως Gaussian (υδροδυναμική ακτίνα $R_h \sim N^{0.55}$) και $R_g/R_h \approx 1.61$.

Όσον αφορά στις δυναμικές ιδιότητες μιας φορτισμένης εύκαμπτης αλυσίδας σε αραιό διάλυμα, οι Dobrynin et al.^[10] αναφέρουν ότι αυτές ακολουθούν τους νόμους κλιμάκωσης του μοντέλου Zimm.^[11] Έμμεσα, αυτό υποδηλώνει πως εύκαμπτοι πολυ-ηλεκτρολύτες σε αραιό διάλυμα διαχέονται ως σφαιρικά σωματίδια (νόμος Stokes) λόγω ισχυρών υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων, και επικυρώνει τη θεωρητική εργασία του Muthukumar^[12] για την εφαρμοσιμότητα της δυναμικής τύπου Zimm ($D \sim 1/R_g$) για αλυσίδες φορτισμένων πολυ-ηλεκτρολυτών σε άπειρη αραιώση. Οι Dolce και Mériquet^[13] μελέτησαν πειραματικά τη διαχυτική συμπεριφορά αλυσίδων PAA σε άπειρη αραιώση για μοριακά μήκη μέχρι $N \sim 100$ και παρατήρησαν ότι το D ακολουθεί τον νόμο κλιμάκωσης $D \sim M^{-\nu}$ με $\nu = 0.56$ σε ουδέτερο περιβάλλον, $\nu = 0.67 \pm 0.05$ σε βασικό περιβάλλον, και $\nu = 0.49 \pm 0.05$ σε όξινο περιβάλλον. Αυτό

υποδηλώνει ότι η διαμόρφωση δεν μπορεί να περιγραφεί ούτε ως δύσκαμπτο ελλειψοειδές^[13] ($\nu = 0.3$) ούτε ως ραβδοειδής^[14] ($\nu = 1.0$), αλλά περισσότερο ως τυχαίος περίπατος που αντιστοιχεί σε αλυσίδα τύπου Gauss ($\nu = 0.5$).

Το υπόλοιπο της παρούσας εργασίας είναι οργανωμένο σε 4 ενότητες, ως εξής. Στην ενότητα 2 παρουσιάζονται όλες οι τεχνικές λεπτομέρειες που αφορούν στις προσομοιώσεις Μ.Δ. που εκτελέστηκαν και αφορούν στον πολυ-ηλεκτρολύτη ΡΑΑ. Στην ενότητα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτών των προσομοιώσεων για τις δομικές, δυναμικές και ιδιότητες διαμόρφωσης των αλυσίδων ΡΑΑ, καθώς και η σύγκρισή τους με θεωρητικά μοντέλα, διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα και ευρήματα προηγούμενων προσομοιώσεων. Η εργασία μας ολοκληρώνεται με την ενότητα 4 στην οποία συνοψίζονται τα σημαντικότερα συμπεράσματα της υπολογιστικής μελέτης μας.

ΛΕΠΤΟΜΕΡΕΙΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Όλες οι προσομοιώσεις Μ.Δ. διεξήχθησαν με το λογισμικό GROMACS (έκδοση 2016.3)^[15] χρησιμοποιώντας αρχικές διαμορφώσεις που προετοιμάστηκαν με το υπολογιστικό πρόγραμμα MAPS.^[16] Για όλα τα συστήματα ακολουθήθηκε περίπου η ίδια διαδικασία για την κατασκευή της αρχικής δομής και την εξισορρόπησή της. Σύμφωνα με αυτήν, αρχικά προστέθηκαν στο σύστημα η αλυσίδα του πολυ-ηλεκτρολύτη ΡΑΑ και στη συνέχεια τα μόρια νερού, και ακολούθησε ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος με την εφαρμογή ενός αλγορίθμου *steepest descent*. Στη συνέχεια, εκτελέστηκε σύντομη προσομοίωση Μ.Δ. στο στατιστικό σύνολο nVT (n δηλώνει τον συνολικό αριθμό αλληλεπιδρώντων μονάδων στο κελί προσομοίωσης) για περίπου 1 ns σε θερμοκρασία $T = 300$ K, χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο *leap-frog* για την ολοκλήρωση των μικροσκοπικών εξισώσεων κίνησης και χρονικό βήμα ολοκλήρωσης ίσο με 1 fs. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε ο θερμοστάτης Nosé-Hover,^[17, 18] με την αντίστοιχη χρονική σταθερά ίση με 2.5 ps. Οι τελικές προσομοιώσεις Μ.Δ. πραγματοποιήθηκαν στο στατιστικό σύνολο nPT σε θερμοκρασία $T = 300$ K και πίεση $P = 1$ atm χρησιμοποιώντας το θερμοστάτη Nosé-Hoover [17, 18] σε συνδυασμό με τον βαροστάτη Parinello-Rahman,^[19] και βήμα ολοκλήρωσης ίσο με 2 fs. Για τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Particle-Mesh Ewald (PME).^[20] Για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων van der Waals, η απόσταση αποκοπής τέθηκε ίση με 1.2 nm. Η ίδια απόσταση (1.2 nm) χρησιμοποιήθηκε και για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων Coulomb σε πραγματικό χώρο πριν τη μετάβαση σε υπολογισμούς στον χώρο Fourier. Για να διατηρηθούν οι δεσμοί σταθεροί στις τιμές ισορροπίας τους, κάναμε χρήση του αλγορίθμου LINCS.^[21] Όλες οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε κυβικό κελί προσομοίωσης και εφαρμογή περιοδικών οριακών συνθηκών (pbc's) και στις τρεις διευθύνσεις.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Επιλογή του πεδίου δυνάμεων

Το πεδίο δυνάμεων GAFF σε συνδυασμό με τις τεχνικές BCC και Gasteiger για τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών φορτίων όπως και το πεδίο δυνάμεων Gromos53a6 έδωσαν εκτιμήσεις για τη μέση γυροσκοπική ακτίνα $\langle R_g \rangle$ του ΡΑΑ που ήταν αρκετά διαφορετικές από την επιθυμητή τιμή που αναφέρθηκε στην Εισαγωγή από προηγούμενη μελέτη Μ.Δ. και η οποία επικυρώθηκε πειραματικά.^[9] Η πλησιέστερη πρόβλεψη στην επιθυμητή τιμή καταγράφηκε για το πεδίο δυνάμεων GAFF σε συνδυασμό με τις μεθόδους QEq και RESP για τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, όπως και για τα πεδία δυνάμεων MMFF και OPLS σε συνδυασμό με τη μέθοδο RESP.

Η συστηματική μελέτη αρκετών πεδίων δυνάμεων όπως και διαφόρων τεχνικών υπολογισμού των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, μας οδήγησε στο συμπέρασμα πως οι ακριβέστερες προβλέψεις για την πυκνότητα του διαλύματος, τις ιδιότητες διαμόρφωσης των αλυσίδων PAA και τη διάταξη των μορίων νερού γύρω από αυτές προέρχονται από το πεδίο δυνάμεων GAFF σε συνδυασμό με τη μέθοδο RESP. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για το συντελεστή διάχυσης του κέντρου μάζας της αλυσίδας, για τον οποίο οι προβλέψεις του πεδίου δυνάμεων GAFF σε συνδυασμό με τη μέθοδο RESP βρέθηκαν να είναι σε εξαιρετική συμφωνία με πρόσφατα πειραματικά δεδομένα^[1] για βαθμό ιονισμού $\alpha^- = 100\%$.

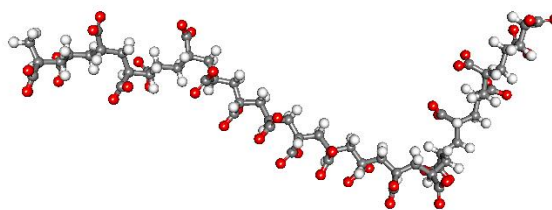
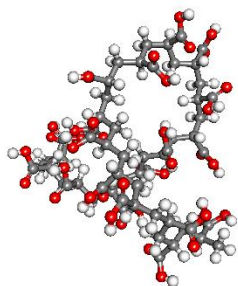
Δομικές ιδιότητες

Αλλαγές στη διαμόρφωση μιας αλυσίδας PAA με μεταβολή του μήκους της N και του βαθμού ιονισμού της α^- ποσοτικοποιήθηκαν μέσω υπολογισμού της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας $\langle R_g^2 \rangle^{0.5}$.

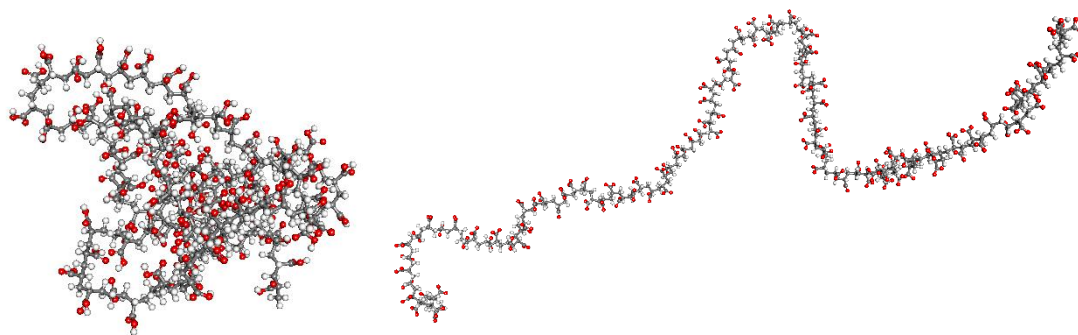
Για σύγκριση, σημειώνουμε ότι: α) για αλυσίδα ραβδόμορφης διάταξης, $\langle R_g^2 \rangle^{0.5} \sim N$, β) για διαμόρφωση τυχαίας αλυσίδας τύπου σπείρας, $\langle R_g^2 \rangle^{0.5} \sim N^{0.5-0.6}$, ενώ γ) για διαμόρφωση αλυσίδας τύπου σφαιροειδούς σπείρας, $\langle R_g^2 \rangle^{0.5} \sim N^{0.33-0.5}$. Η τιμή της $\langle R_g^2 \rangle^{0.5}$ βρέθηκε να ποικίλει με το N σύμφωνα με το νόμο κλιμάκωσης $\langle R_g^2 \rangle^{0.5} \sim N^\nu$, με την τιμή του εκθέτη $\nu \sim 0.26$ για βαθμό ιονισμού $\alpha^- = 0\%$, που υποδηλώνει μια συρρικνωμένη διαμόρφωση για την αλυσίδα στο αντίστοιχο περιβάλλον. Για βαθμό ιονισμού $\alpha^- = 50\%$, η αντίστοιχη πρόβλεψη είναι $\langle R_g^2 \rangle^{0.5} \sim N^{0.94}$, ενώ για $\alpha^- = 100\%$, η πρόβλεψη είναι $\langle R_g^2 \rangle^{0.5} \sim N^{0.87}$.

Η τοπική διαμόρφωση όπως και ο βαθμός ακαμψίας της αλυσίδας PAA ποσοτικοποιήθηκαν μέσω υπολογισμού του μήκους ακαμψίας L_p . Η τιμή του L_p από τις προσομοιώσεις Μ.Δ. της παρούσας εργασίας βρέθηκε να ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά κλιμάκωσης με το μοριακό μήκος N και για τους τρεις βαθμούς ιονισμού που εξετάστηκαν. Ειδικότερα, βρέθηκε ότι $L_p \sim N^\nu$ με την τιμή του εκθέτη $\nu = 0.12$ για $\alpha^- = 0\%$, $\nu = 0.87$ για $\alpha^- = 50\%$, και $\nu = 0.83$ για $\alpha^- = 100\%$.

Στο παρακάτω σχήμα δείχνουμε χαρακτηριστικά στιγμιότυπα διαμορφώσεων μιας αλυσίδας PAA όπως παρατηρήθηκαν στις προσομοιώσεις μετά από περίπου 150 ns για διάφορα μήκη N , και οι αλλαγές που καταγράφηκαν όταν ο βαθμός ιονισμού άλλαξε από $\alpha^- = 0\%$ σε $\alpha^- = 100\%$. Τα στιγμιότυπα πάρθηκαν από πρόσφατη δημοσιευμένη εργασία μας,^[22] και παρέχουν μια πάρα πολύ διαφωτιστική εικόνα των μεγάλων αλλαγών που υφίσταται η διαμόρφωση μιας αλυσίδας PAA όταν αλλάζει το pH του διαλύματος.



$N = 20$



$$N = 110$$

Σχήμα 1. Χαρακτηριστικά στιγμιότυπα από τις προσομοιώσεις Μ.Δ. σχετικά με τις αλλαγές που υφίσταται η διαμόρφωση μιας αλυσίδας PAA όταν ο βαθμός ιονισμού αλλάξει από $\alpha^- = 0\%$ σε $\alpha^- = 100\%$ (μοριακά μήκη $N = 20$ και 110).

Δυναμικές ιδιότητες

Από την κλίση της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης του κέντρου μάζας της αλυσίδας στο χρόνο στο όριο των μεγάλων χρόνων (διάχυση κατά Fick) υπολογίσαμε το συντελεστή αυτοδιάχυσης D της αλυσίδας, και έτσι αναλύσαμε την εξάρτησή της από το μήκος της N και το βαθμό ιονισμού της. Βρήκαμε ότι το D μεταβάλλεται με το N ακολουθώντας μια σχέση της μορφής $D \sim N^\nu$ με την τιμή του εκθέτη ν να εξαρτάται ισχυρά από το βαθμό ιονισμού. Πιο συγκεκριμένα, $\nu = -0.25$ για $\alpha^- = 0\%$, $\nu = -0.46$ για $\alpha^- = 50\%$, και $\nu = -0.44$ για $\alpha^- = 100\%$. Αυτό υποδηλώνει ότι η δυναμική της αλυσίδας PAA για $\alpha^- = 50\%$ και $\alpha^- = 100\%$ μπορεί να περιγραφεί από τη θεωρία Zimm για αραιά διαλύματα σε καλό διαλύτη, σε πλήρη συμφωνία με τα ευρήματα της θεωρητικής εργασίας των Dobrynin et al.^[10].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι λεπτομερείς, ατομιστικές προσομοιώσεις Μ.Δ. που εκτελέστηκαν στην παρούσα εργασία κατέδειξαν σημαντικές μεταβολές (μεταβάσεις) στις ιδιότητες διαμόρφωσης μιας αλυσίδας PAA σχετικά μικρού μοριακού μήκους ($N = 20, 23, 46, 70$ και 110) συναρτήσει του pH, σε άπειρη αραιώση. Επιπλέον, αποκάλυψαν ότι ο ρυθμός αυτοδιάχυσης της αλυσίδας PAA επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή του pH και το μήκος της, με τον αντίστοιχο συντελεστή αυτοδιάχυσης να μειώνεται αισθητά με αύξηση του βαθμού ιονισμού.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

The authors (D.G.M. and V.G.M) gratefully acknowledge financial funding received from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 642861 in the context of the BioSmartTrainee European Project. The work was supported by computational time granted from the Greek Research & Technology Network (GRNET) in the National HPC facility-ARIS under project pr005013. To this, we further feel indebted to Dr. Ioannis Liabotis and Dr. Dimitrios Ntelis from GR-NET, Greece, for their support on several technical aspects of the work.



European
Commission

Horizon 2020
European Union funding
for Research & Innovation



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] C. Dolce and G. Meriguet. Colloid. Polym. Sci. 295 (2017) 279-287.

- [2] A. Laguecir, S. Ulrich, J. Labille, N. Fatin-Rouge, S. Stoll, and J. Buffle. *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1135-1144.
- [3] T. Swift, L. Swanson, M. Geoghegan, and S. Rimmer. *Soft Matter* 12 (2016) 2542-2549.
- [4] M.S. Sulatha and U. Natarajan. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 11785-11796.
- [5] S.W. Cranford and M.J. Buehler. *Macromolecules* 45 (2012) 8067-8082.
- [6] K. Binder, *Monte Carlo and molecular dynamics simulations in polymer science*. 1995: Oxford University Press: New York.
- [7] P.-G. De Gennes, P. Pincus, R. Velasco, and F. Brochard. *JPhys* 37 (1976) 1461-1473.
- [8] P. Higgs and H. Orland. *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 4506-4518.
- [9] D. Reith, B. Müller, F. Müller-Plathe, and S. Wiegand. *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 9100-9106.
- [10] A.V. Dobrynin, R.H. Colby, and M. Rubinstein. *Macromolecules* 28 (1995) 1859-1871.
- [11] M. Doi and S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*. Vol. 73. 1988: Oxford University Press: New York.
- [12] M. Muthukumar. *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 2619-2635.
- [13] C. Dolce and G. Mériguet. *Colloid Polym Sci* 295 (2017) 279-287.
- [14] M. Oostwal, M. Bles, J. De Bleijser, and J. Leyte. *Macromolecules* 26 (1993) 7300-7308.
- [15] M.J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J.C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl. *SoftwareX* 1 (2015) 19-25.
- [16] M.P. Scienomimcs, Version 3.4.2. 2018 [cited 2018 11 April]; Available from: <http://www.scienomics.com/>.
- [17] S. Nosé. *Mol. Phys.* 52 (1984) 255-268.
- [18] W.G. Hoover. *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1695.
- [19] M. Parrinello and A. Rahman. *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 7182-7190.
- [20] T. Darden, D. York, and L. Pedersen. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 10089-10092.
- [21] B. Hess, H. Bekker, H.J. Berendsen, and J.G. Fraaije. *J. Comput. Chem.* 18 (1997) 1463-1472.
- [22] D.G. Mintis and V.G. Mavrantzas. *J. Phys. Chem. B* (2019) accepted