

УДК 541.64:539.199

## ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ СФЕРИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ

© 2023 г. Д. А. Митьковский<sup>a,b</sup>, А. А. Лазутин<sup>a</sup>, А. С. Ушакова<sup>a</sup>,  
А. Л. Талис<sup>a,\*</sup>, В. В. Василевская<sup>a,c,\*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

<sup>c</sup>Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: talishome@mail.ru

\*\*e-mail: vvvas@poly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

Методом компьютерного эксперимента исследованы особенности самоорганизации амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице и помещенных в селективный растворитель. Определены условия, при которых макромолекулы образуют тонкие мембраноподобные слои, окружающие наночастицу. Впервые показано, что возникающие полимерные структуры могут быть аппроксимированы полными вложенными минимальными поверхностями, удовлетворяющими представлениям Вейерштрасса, а именно: геликоидом, катеноидом, поверхностями Эннепера и Косты. Математические конструкции, определяющие такие минимальные поверхности, выделяют новый тип упорядочения полимерных структур и определяют классификацию его симметрии, подобную классификации кристаллов по федоровским группам. Расчеты для двух рассмотренных наборов параметров показывают энергетическую выгодность структур, аппроксимируемых геликоидом, по сравнению со структурами, аппроксимируемыми другими минимальными поверхностями.

DOI: 10.31857/S2308114723700280, EDN: HTLEVM

### ВВЕДЕНИЕ

Расплавы диблок-сополимеров с несовместимыми блоками являются базисом для изучения микроструктурирования в мягких средах. Благодаря связанности несовместимых блоков, стремящихся минимизировать поверхность контакта друг с другом, происходит сложное упорядочение на масштабе от десятков до сотен нанометров, симметрия которого определяется относительным составом полимера [1–5]. Одинаковая длина блоков обеспечивает образование ламелярных упорядоченных структур, а различная – формирование сферических или цилиндрических микрофаз, кристаллическое упорядочение которых происходит в рамках федоровской симметрии по объемно- и гранецентрированной или гексагональной решеткам соответственно [6–8]. Поведение блок-сополимеров на межфазных границах и определение условий возникновения биконтинуальных, двухмасштабных и т.п. морфологий в со-

полимерах сложной архитектуры было подробно рассмотрено в работах И.Я. Ерухимовича [8–17]. В последние годы в сферу его интересов входили и сополимеры, описание архитектуры которых требовало применения концепции квазикристаллов [18].

При определенных условиях диблок-сополимеры могут формировать структуры, полная симметрия которых не ограничивается федоровской. Это, например, трижды периодические биконтинуальные фазы гироида [19] и двойного алмаза [20, 21], демонстрирующие специфический тип упорядочения [22]. В таких системах границы раздела несовместимых фаз создают трижды периодические минимальные поверхности с присущей им “дополнительной” нефедоровской симметрией [18, 22]. Для отображения такой симметрии используются конструкции обобщенной кристаллографии:  $n$ -мерной,  $n > 3$  или неэвклидовой [23–25]. Симметрия (включая нефедоров-

скую) – геометрический эквивалент физического требования минимума свободной энергии системы [26 стр. 31], поэтому реализация полимерных систем (определяемых теоретически и/или компьютерным моделированием) в форме высоко-симметричной минимальной поверхности может служить дополнительным подтверждением достижения системой искомого минимума.

Термин “минимальная поверхность” изначально применялся для поверхности, которая локально минимизирует свою площадь, что эквивалентно ее нулевой средней кривизне [27, 28]. Различные типы минимальных поверхностей определены строго математически [27, 29], что позволяет использовать их в рамках единой теории для классификации и выявления структурно-обусловленных свойств соответствующих полимерных систем.

В серии статей [30–34] было исследовано поведение амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической поверхности наночастицы в селективном для различных групп макромолекул растворителе. Было показано, что при определенных условиях макромолекулы объединяются в тонкие мембраноподобные слои, которые сложным образом располагаются на сферической поверхности [31].

Предложенное нами теоретическое описание базировалось на представлении таких структур в виде совокупности отдельных, симметрично расположенных слоев (“лепестков”) с постоянной сферической кривизной. Представление в виде многолепестковой структуры позволило описать в первом приближении морфологические изменения в формировании и относительном расположении слоев (“лепестков”) в зависимости от плотности пришивки цепей, их степени полимеризации и радиуса наночастицы.

В многолепестковой структуре каждый лепесток представляет собой объединение цепочек и может быть аппроксимирован плоскостью. Таким образом, лепесток можно рассматривать как поверхность, определяемую плоской линейчатой поверхностью, которая также является минимальной поверхностью. Согласно теореме Каталана [28], линейчатая поверхность минимальна только в том случае, если она является плоскостью или геликоидом. В свою очередь геликоид принадлежит к семейству полных вложенных минимальных поверхностей, к которому также принадлежат катеноид и поверхности Косты, Калахана, Эннепера, Шерка [29, 35]. Аналитически все эти поверхности определяются как частные случаи фундаментальных для минимальных поверхностей представлений Вейерштрасса [27–29].

Цель настоящей работы – исследование самоорганизации амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице, и

классификация возникающих структур согласно геометрическим характеристикам полных вложенных минимальных поверхностей, удовлетворяющих представлениям Вейерштрасса.

## МОДЕЛЬ

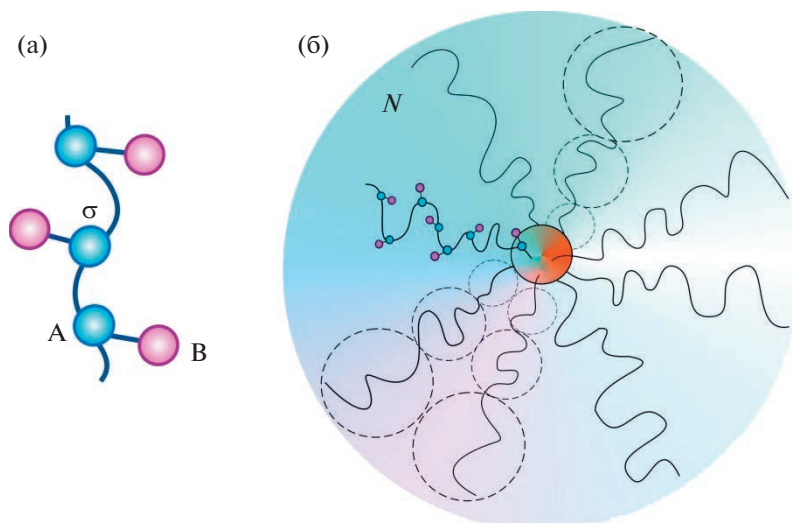
Рассматривается сферическая наночастица радиуса  $R$ , к поверхности которой привиты  $M$  полимерных макромолекул, состоящих из  $N$  амфифильных мономерных звеньев. Амфифильные мономерные звенья включают как сольвофобные, так и сольвофильные группы и моделируются “гантелями”  $A-graft-B$ , состоящими из двух бусин диаметром  $\sigma$ . Бусины  $A$  соединены друг с другом и образуют основу цепочки, а бусины  $B$  представляют собой свободно вращающиеся боковые подвески (рис. 1).

В отличие от предыдущих работ здесь предполагается, что точки пришивки цепей расположены в тонком приповерхностном слое наночастицы и способны свободно перемещаться вдоль ее поверхности. Экспериментально такая ситуация реализуется, если поверхность наночастицы предварительно модифицируется гиперразветвленным полимером; если в роли наночастицы выступает сверхразветвленная или дендритная макромолекула; если сферическая наночастица с привитыми амфифильными гомополимерами формируется в результате агрегации блочных сополимеров. Такого рода частицы с плотным полимерным сферическим ядром и амфифильным гребнеобразным привитым слоем, образованным интерполиэлектролитным комплексом полианиона с диблок-сополимером поликатиона и ПЭГ, были исследованы в работе [36], в которой наблюдалось объединение макромолекул привитого слоя в тонкие ламели, собранные в сложные спиральные структуры. Авторы работы [36] отмечают, что спиральное расположение ламелей, стабилизированных ПЭГ, является предпочтительной структурой, но появление такой структуры представляется им удивительным.

Декорированная наночастица погружена в селективный растворитель, атермический для групп основной цепи  $A$  и плохой для групп подвесок  $B$ .

Моделирование выполнено в рамках метода молекулярной динамики с помощью программного кода LAMMPS [37] и силового поля, включающего члены, которые обеспечивают исключенный объем бусинок и непроницаемость наночастицы, мягкую связь между полимерной цепью и частицей, а также сохраняют длину связи и учитывают качество и селективность растворителя.

Член, обеспечивающий исключенный объем шариков, взят в виде потенциала Уикса–Чандлера–Андерсена (WCA) [38]:



**Рис. 1.** Модель амфифильного гомополимера с мономерными звеньями А–graft–В (а) и наночастицы, с привитыми макромолекулами амфифильного гомополимера (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

$$U_{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -й и  $j$ -й бусинками ( $i, j = 1, \dots, 2MN$ ),  $r_c = \sqrt[6]{2}\sigma$  – радиус обрезки. Для расчета использована система измерений, обычно применяемая в огрубленном моделировании [39],

в которой расстояния и энергии измеряются в единицах длины  $\sigma$  и энергетического параметра  $\epsilon$  потенциала исключенного объема (1), масса измеряется в единицах массы частиц. Единицей времени является  $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$ . Все дальнейшие результаты представлены в этих естественных единицах.

Смешанный WCA-подобный потенциал  $U_{\text{Nano}}$  [40]

$$U_{\text{Nano}}(r_i) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_i - R + \sigma/2} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_i - R + \sigma/2} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2)$$

использован для моделирования непроницаемости наночастицы и учета ее стерического взаимодействия с бусинами мономера. Здесь  $r_i$  – расстояние между центрами  $i$ -й бусины ( $i = 1, \dots, 2MN$ ) и наночастицы. Такой потенциал вычислительно эффективен, и его профиль не меняется в зависимости от размера наночастицы.

Связи между бусинами А, соединенными вдоль цепи, и между бусинами А и В, составляющими мономерное звено, реализованы с помощью конечно растяжимого нелинейно упругого потенциала (FENE) [41]:

$$U_{\text{bond}}(r_{ij}) = \frac{-K}{2} R_b^2 \ln \left[ 1 - \left( \frac{r_{ij}}{R_b} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между связанными бусинами  $i$  и  $j$ ;  $K = 30$  и  $R_b = 1.5$  – традиционно применяе-

мые значения параметров энергии и расстояния соответственно, введенные Кремером и Грестом [42]. При таких параметрах средняя длина связи примерно равна единице ( $l \approx 0.97$ ).

Для мягкой связи между цепями и наночастицей использован гармонический потенциал

$$U_{\text{harm}}(r_i) = \frac{-K_{\text{harm}}}{2} (r_i - R_{\text{harm}})^2 \quad (4)$$

Здесь  $r_i$  – расстояние между бусиной А первого звена цепи и центром наночастицы,  $R_{\text{harm}} = R + \sigma/2$  – равновесное значение этого расстояния,  $K_{\text{harm}} = 20$  – параметр энергии связи.

Растворитель учитывали неявно путем введения эффективных взаимодействий между бусинами. Взаимодействия моделировали с помощью потенциала типа Юкавы с энергетическими пара-

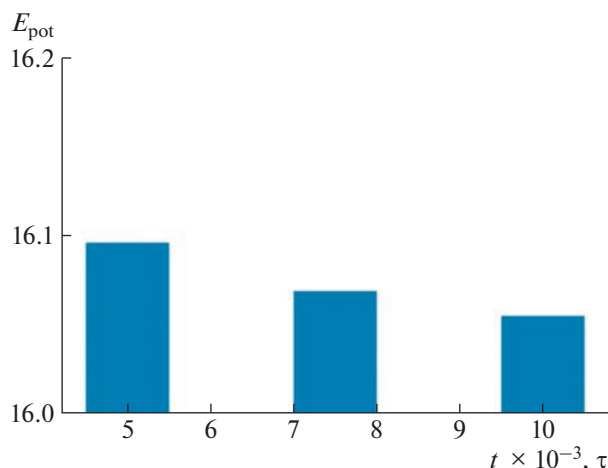


Рис. 2. Зависимость средней потенциальной энергии системы от времени моделирования на каждом шаге отжига.

метрами, зависящими от типов взаимодействующих бусин:

$$U_{\mu\nu}(r_{ij}) = \begin{cases} \epsilon_{\mu\nu} \left( \frac{e^{-\kappa r_{ij}}}{r_{ij}} - \frac{e^{-\kappa r_Y}}{r_Y} \right), & r_i \leq r_Y \\ 0, & r_i > r_Y \end{cases} \quad (5)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -й и  $j$ -й бусинами,  $\kappa = 1.2$  – обратное расстояние экранирования,  $r_Y$  – радиус обрезки,  $\epsilon_{\mu\nu}$  – параметр взаимодействия между бусинами различных типов  $\mu$  и  $\nu$ :  $\mu, \nu = A, B$ .

Моделирование проводили в каноническом ансамбле NVT с использованием термостата Ланжевена. Наряду с консервативными силами, определяемыми потенциалами (1)–(4), к уравнениям Ньютона были добавлены две дополнительные силы  $f_v$  и  $f_r$ . Сила трения  $f_v$  имеет вид

$$f_v = -\gamma \dot{r}_i \quad (6)$$

( $\dot{r}_i$  – скорость  $i$ -й бусины;  $\gamma$  – коэффициент трения,  $\gamma = 0.01$ ).

Случайная сила  $f_r$  учитывает случайные столкновения бусин с молекулами растворителя и записывается как

$$f_r = \sqrt{2\gamma k_B T} R_i(t), \quad (7)$$

где  $R_i(t)$  – дельта-коррелированный стационарный гауссов процесс с нулевым средним.

Селективно плохой растворитель индуцирует притяжение между боковыми группами цепи,  $\epsilon_{BB} = -10$ , и является атермическим для основных групп,  $\epsilon_{AA} = 0$ . Основные группы А и боковые группы В имеют тенденцию к сегрегации, что

учитывается положительным значением параметра их взаимодействия  $\epsilon_{AB} = 5$ .

В начальном состоянии точки пришивки равномерно распределены по поверхности наночастицы, а макромолекулы вытянуты перпендикулярно поверхности. После уравнивания системы в атермическом растворителе,  $\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = \epsilon_{BB} = 0$ , для достижения выбранных параметров взаимодействия применяли метод отжига. Сначала с шагом  $\Delta\epsilon_{AB} = 0.25$  увеличивали отталкивание между группами А и В, затем с шагом  $\Delta\epsilon_{BB} = 0.25$  увеличивали притяжение между группами В.

На каждом шаге моделирование проводили в течение периода времени  $t$ , первую половину которого система уравнивалась, а во второй половине производилось усреднение наблюдаемых величин. Для выбора оптимального времени  $t$  строили зависимость потенциальной энергии системы, суммы потенциалов (1)–(5), от времени одного шага отжига. Потенциальная энергия уменьшается с увеличением времени шага отжига и достигает насыщения при  $t = 10^4 \tau$  (рис. 2).

Были рассмотрены две системы, отличающиеся плотностью прививки цепей и степенью полимеризации. Размер наночастицы в обоих случаях равен  $R = 5$ . В первой системе полное число привитых цепей  $M = 50$ , а их степень полимеризации  $N = 24$ ; во второй системе число привитых цепей  $M = 75$ , степень полимеризации  $N = 36$ . Было проведено 20 и 80 независимых компьютерных экспериментов для первой и второй системы соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Мгновенные снимки типичных конформаций, получаемых в результате моделирования представлены на рис. 3. Во всех случаях полимерные цепи конденсируются в ламели, внутри которых расположены гидрофобные бусинки В, закрытые с двух сторон гидрофильными бусинками А. Ламели отходят от поверхности наночастицы и собираются в различные по морфологии структуры.

Система с меньшим числом привитых цепей ( $M = 50$ ) и меньшей степенью полимеризации ( $N = 24$ ) может формировать ламель, спирально огибающую наночастицу (рис. 3а), две полюсные (по отношению к сферической наночастице) ламели, плоскости которых перпендикулярны прямой, соединяющей их центры (рис. 3б), и ламели в форме седла, в котором находится наночастица (рис. 3в). В системе с большим числом привитых цепей ( $M = 75$ ) и большей степенью полимеризации ( $N = 36$ ) наблюдались похожие структуры: ламель, три витка которой спирально огибают наночастицу (рис. 3г), две полюсные ламели, до-

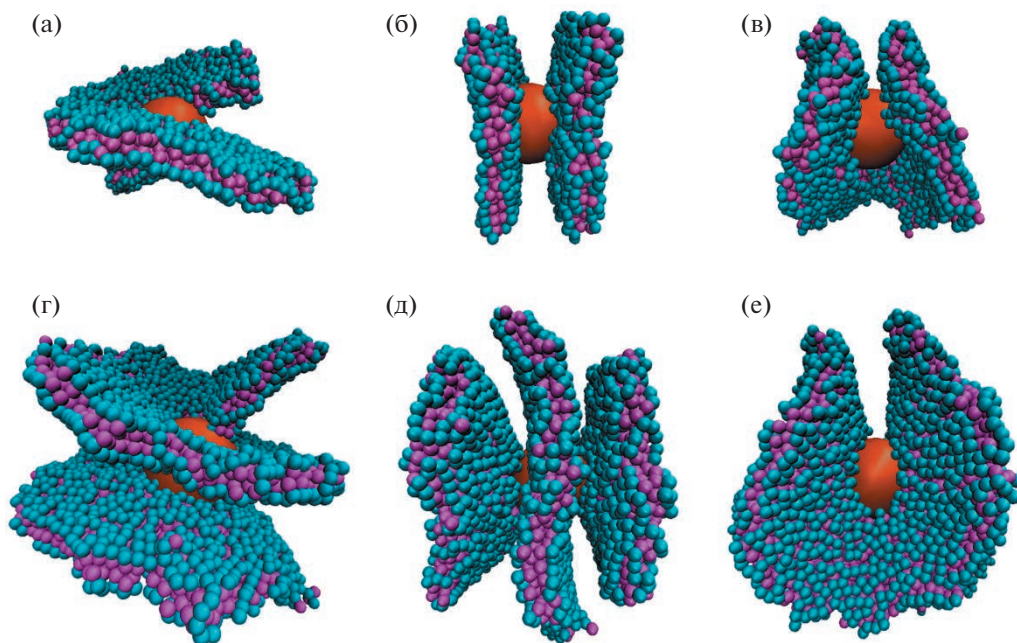


Рис. 3. Мгновенные снимки конфигураций привитого слоя для систем  $M = 50, N = 24$  (а–в) и  $M = 75, N = 36$  (г–е).

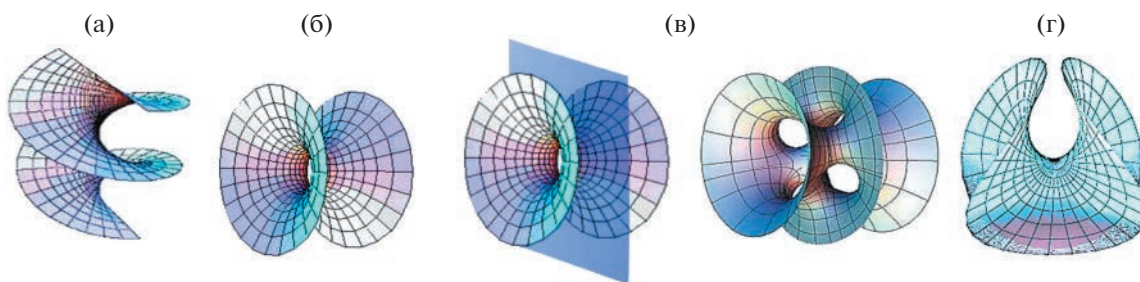


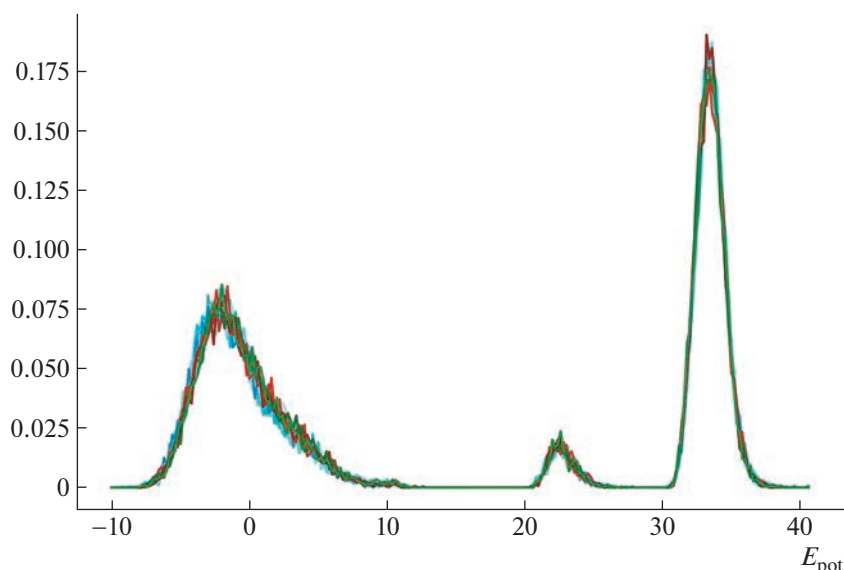
Рис. 4. Минимальные поверхности, аппроксимирующие конфигурации привитого слоя: геликоид (а), катеноид (б), рассечение катеноида экваториальной плоскостью и поверхность Косты (в), поверхность Эннепера (г).

полненные экваториальной ламелью (рис. 3д), и структура типа “седло” из одной изогнутой ламели и плоской ламели в виде половины диска (рис. 3е). Структуры, показанные на рис. 3, возникают ситуативно, с разной, неконтролируемой частотой.

Спиральные ламели (рис. 3а, 3г) аппроксимируются геликоидом (рис. 4а) – линейчатой поверхностью, которая возникает при винтовом вращении прямой (образующей) вокруг оси. Образующая перпендикулярна к оси винтового движения и не пересекает ее (так как в центре геликоида находится наночастица), поэтому геликоид (рис. 4а) является прямым и открытым. Структура, состоящая из полюсных лепестков и экваториального шарового слоя сферической наночастицы (рис. 3б), аппроксимируется катеноидом (рис. 4б). Действительно, аппроксимация участка одной ламели (рис. 3б) линией и отражение дан-

ной линии в экваториальной плоскости, показанной на рис. 4в, определяет цепную линию, вращение которой вокруг прямой, соединяющей центры двух полюсных ламелей на рис. 3б, приводит к катеноиду (рис. 4б). Катеноид – единственная минимальная поверхность среди поверхностей вращения. Рассечение катеноида экваториальной плоскостью (рис. 4в) с последующей заменой окружности пересечения “туннелями” приводит к минимальной поверхности Косты (рис. 4в), которая аппроксимирует объединение двух полюсных ламелей, дополненное экваториальной ламелью (рис. 3д). Седловидные ламели на рис. 3в, 3е аппроксимируются минимальной поверхностью Эннепера (рис. 4г).

Геликоид, катеноид, а также поверхности Косты и Эннепера (рис. 4), аппроксимирующие структуры, представленные на рис. 3, принадлежат к семейству полных вложенных минималь-



**Рис. 5.** Гистограмма распределения потенциальной энергии бусинок  $E_{\text{pot}}$  для геометрически различных структур.  $M = 50$ ,  $N = 24$ .

ных поверхностей, удовлетворяющих представлениям Вейерштрасса [29, 35]. Поверхности данного семейства и их возможные трансформации друг в друга определены строго математически [27, 29], поэтому в дальнейшем рассматриваемые структуры амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице (рис. 3), мы будем классифицировать в терминах аппроксимирующих их минимальных поверхностей (рис. 4).

В компьютерном эксперименте все описанные структуры были реализованы и наблюдались с разной частотой. С целью выделения структуры с минимальной свободной энергией были рассчитаны потенциальная энергия, приходящаяся на одну бусинку, полная потенциальная энергия геометрически различных структур и расстояние между концами цепей в структурах.

На рис. 5 представлены распределения бусинок по энергиям для всех двадцати проведенных экспериментов при  $M = 50$  и  $N = 24$ . Во всех случаях распределение имеет три максимума. Один из них соответствует притягивающимся бусинкам боковых групп В,  $E_{\text{pot}} \sim -2$ , и два — бусинкам основной цепи,  $E_{\text{pot}} \sim 35$  для бусинок, имеющих две связи вдоль по цепи, и  $E_{\text{pot}} \sim 21$  для бусинок, имеющих только одну связь (первая и последняя бусинки цепей). Видно, что для всех структур эти зависимости визуально слабо отличаются.

Распределения полной потенциальной энергии (в расчете на звено) и расстояний между концами цепей для структур различной геометрии показаны на рис. 6. В таком представлении распределения и их максимумы слегка отличаются.

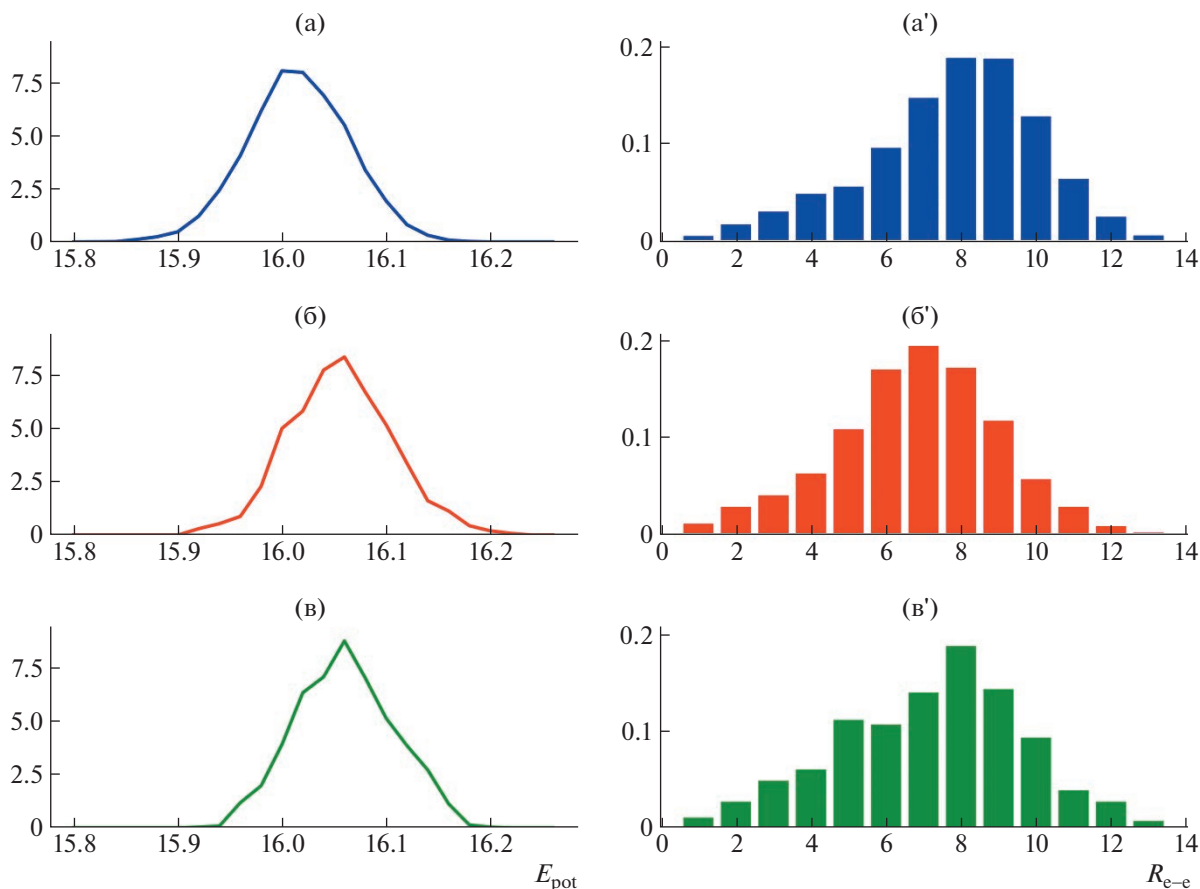
Максимум энергии геликоида смещен в сторону меньших значений потенциальной энергии, максимумы катеноида и поверхности Эннепера отвечают приблизительно одинаковым значениям.

Наибольшим расстоянием между концами цепи ( $\sim 9\sigma$ ) обладает геликоид и наименьшим ( $\sim 7\sigma$ ) — катеноид. Распределения  $R_{e-e}$  во всех случаях довольно широкие; это означает, что макромолекулы сложным образом располагаются внутри ламелей.

Следует отметить, что в большинстве экспериментов (61% в первом случае,  $M = 50$ ,  $N = 24$ , и 67% во втором,  $M = 75$ ,  $N = 36$ ) ламели складывались в геликоиды. Тем не менее на основании этих данных сложно сделать вывод о том, какая из структур реализует глобальный минимум свободной энергии: потенциальные энергии взаимодействия звеньев, полные энергии и конформационные энтропии цепей оказались весьма близки. Вполне вероятно, что при определении минимума свободной энергии необходимо учесть энтропию точек прививки, проанализировать геометрию структур и связанные с каждой из таких структур конформационные ограничения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Восходящая к Платону идея геометризации физики, позволяет трактовать рассматриваемые модели амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице, как структурные реализации полных вложенных минимальных поверхностей, удовлетворяющих представлениям Вейерштрасса. Преимуществом тако-



**Рис. 6.** Гистограммы потенциальной энергии  $E_{pot}$  в расчете на звено и расстояния между концами цепей  $R_{e-e}$ : а, а' – геликоид, б, б' – катеноид, в, в' – поверхность Эннепера.  $M = 50$ ,  $N = 24$ .

го симметричного подхода является строгая математическая определенность поверхностей данного семейства, позволяющая выделить новый тип упорядочения полимерных структур и классифицировать эти структуры по симметрии, подобно классификации кристаллов по федоровским группам. Подчеркнем, что определение реализуемости таких структур безусловно требует соответствующих физических расчетов, которые были начаты в настоящей работе.

Как уже было упомянуто во Введении, при определенных условиях реализация полимерной системы в форме минимальной поверхности (т.е. достижение нулевой средней кривизны поверхности) энергетически выгодна. Следовательно, при плотной прививке к сферической наночастице достижение нулевой средней кривизны самоорганизующейся поверхности амфифильных гомополимеров должно требовать меньших энергетических затрат по сравнению с самоорганизацией в поверхность с ненулевой средней кривизной. В рассматриваемых многолепестковых структурах исходный лепесток (или его часть) допускал аппроксимацию плоскостью, которая

является линейчатой поверхностью. Согласно теореме Каталана [28], линейчатая поверхность минимальна только в том случае, если она является плоскостью или геликоидом. Таким образом, линейчатость и минимальность поверхности геликоида определяют необходимые условия его энергетической выгоды по сравнению с другими полными вложенными минимальными поверхностями, аппроксимирующими многолепестковые структуры. Помимо результатов данной работы это объясняет и наблюдаемое в работе [36] спиральное объединение полиионных комплексов, стабилизированных короной ПЭГ, каждый из которых также можно аппроксимировать прямоугольником. Линейчатая поверхность прямого открытого геликоида возникает при винтовом вращении прямой (образующей) длины  $L$ , которая перпендикулярна оси винтового движения и не доходит до нее на расстояние  $R$ . В рамках этой конструкции образование поверхности геликоида (рис. 3а, 3г) определяется плотной прививкой к сферической наночастице радиуса  $R = 5$  цепочек амфифильных гомополимеров (рис. 1а), собирающихся в

селективном растворителе в слои с характерным расстоянием  $L \sim 9\sigma$ .

Известно [27, 28], что не слишком большой участок геликоида можно изометрически (без сжатий и растяжений) преобразовать в участок катеноида (рис. 4а, 4б), также являющийся полной вложенной минимальной поверхностью. Катеноид образуется вращением цепной линии, часть которой в нашем случае соответствует расстоянию  $L \sim 7\sigma$ . Это означает, что трансформация геликоида в “катеноид”, образованный полными лепестками и экваториальным шаровым слоем сферической наночастицы радиуса  $R = 5$  (рис. 3б), реализуется поджиманием цепочек амфифильных гомополимеров. Такое поджимание требует энергетических затрат, что делает самоорганизацию цепочек амфифильных гомополимеров в катеноид энергетически менее выгодной, чем самоорганизацию в геликоид. Но поскольку взаимное преобразование геликоида и катеноида изометрическое, энергетическая невыгодность катеноида по сравнению с геликоидом должна быть незначительной.

Катеноид и седловидная поверхность Эннепера (рис. 4б, 4г) относятся к минимальным поверхностям с плоскими линиями кривизны, взаимная трансформация которых подробно рассмотрена в работе [43]. Аналогично предыдущему симметричному рассмотрению можно показать, что самоорганизация цепочек амфифильных гомополимеров в поверхность Эннепера должна быть немного менее выгодной, чем самоорганизация в катеноид.

Расщепление катеноида экваториальной плоскостью с заменой окружности пересечения “туннелями” приводит к минимальной поверхности Косты (рис. 4в), а при последующей замене “туннелей” сферой – к структуре из трех ламелей (рис. 3д). Помимо геликоида, катеноида, поверхностей Эннепера и Косты в семейство полных вложенных минимальных поверхностей входят поверхности Калахана и Шерка, которые, возможно, реализуются при иных условиях плотной прививки амфифильных гомополимеров к сферической наночастице.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Компьютерное моделирование структур амфифильных гомополимеров, плотно привитых к сферической наночастице радиуса  $R = 5$  и состоящих из  $M = 75$  ( $M = 50$ ) привитых цепей со степенью полимеризации  $N = 36$  ( $N = 24$ ), показало возможность аппроксимации этих структур полными вложенными минимальными поверхностями, удовлетворяющими представлениям Вейерштрасса, а именно: геликоидом, катеноидом, поверхностями Эннепера и Косты. Насколько нам

известно, данный тип упорядочения полимерных структур выявлен впервые. Математические конструкции, определяющие такие минимальные поверхности, определяют тем самым и симметричную классификацию полимерных структур рассматриваемого типа, подобно классификации кристаллов по федоровским группам. Прямой открытый геликоид является единственной линейчатой поверхностью (не считая плоскости), позволяющей собрать вокруг сферы поверхность с нулевой средней кривизной из амфифильных гомополимерных цепочек. Расчеты для двух рассмотренных наборов параметров подтверждают энергетическую выгодность структур, аппроксимируемых геликоидом, по сравнению со структурами, аппроксимируемыми другими минимальными поверхностями данного семейства. Преобразование геликоида в катеноид происходит без сжатий и растяжений, поэтому проведенные расчеты также подтвердили незначительность энергетической выгоды структур, аппроксимируемых геликоидом, по сравнению со структурами, аппроксимируемыми катеноидом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20104-П) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. Обработка данных проводилась в Межлабораторном вычислительном центре Института элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bates F.S., Fredrickson G.H. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 525.
2. Lodge T. // *Mikrochim. Acta.* 1994. V. 116. P. 1.
3. Hamley I.W., Koppi K.A., Rosedale J.H., Bates F.S., Almdal K., Mortensen K. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. P. 5959.
4. *Block Copolymers in Nanoscience* / Ed. by M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux. Darmstadt: Wiley, 2006.
5. Lodge T.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. P. 265.
6. Leibler L. // *Macromolecules.* 1980. V. 13. P. 1602.
7. Semenov A.N. // *ЖЕТР.* 1985. V. 61. P. 733.
8. Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р. // *Высокомолек. соед.* А.1993. Т. 35. № 11. P. 1808.
9. Floudas G., Hadjichristidis N., Tselikas Y., Erukhimovich I. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 3090.
10. Erukhimovich I., Abetz V., Stadler R. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 7435.
11. Erukhimovich I.Ya., Smirnova Yu.G., Abetz V. // *Polymer Science A.* 2003. V. 45. № 11. P. 1093.
12. Smirnova Y.G., ten Brinke G., Erukhimovich I.Ya. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. 054907.
13. Erukhimovich I.Y. // *Eur. Phys. J. E.* 2005. V. 18. P. 383.



14. *Nap R., Sushko N., Erukhimovich I., ten Brinke G.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 6765.
15. *Kriksin Y.A., Khalatur P.G., Erukhimovich I.Ya., ten Brinke G., Khokhlov A.R.* // *Soft Matter*. 2009. V. 5. P. 2896.
16. *Glagoleva A., Erukhimovich I., Vasilevskaya V.* // *Macromol. Theory Simul.* 2013. V. 22. P. 31.
17. *Erukhimovich I.* // *Polymer Science C*. 2018. V. 60. № 2. P. 49.
18. *Lee S., Bluemle M.J., Bates F.S.* // *Science*. 2010. V. 330. P. 349.
19. *Hajduk D.A., Harper P.E., Gruner S.M., Honeker C.C., Kim G., Thomas E.L., Fetters L.J.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 4063.
20. *Thomas E.L., Alward D.B., Kinning D.J., Martin D.C., Handlin D.L., Fetters L.J.* // *Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 2197.
21. *Khandpur A.K., Foerster S., Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W., Almdal K., Mortensen K.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 8796.
22. *Reddy A., Feng X., Thomas E.L., Grason G.M.* // *Macromolecules*. 2021. V. 54. P. 9223.
23. *Mosseri R., Sadoc J.F.* // *J. Phys. Colloques*. 1990. V. 51. C7–257.
24. *Talis A., Everstov A., Kraposhin V.* // *Acta Crystallogr. A*. 2021. V. 77. P. 7.
25. *Castle T., Evans M.E., Hyde S.T., Ramsden S., Robins V.* // *Interface Focus*. 2012. V. 2. P. 555.
26. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 1.
27. *Тужилин А.А., Фоменко А.Т.* Элементы геометрии и топологии минимальных поверхностей. М.: URSS, 2022.
28. *Фоменко А.Т.* Вариационные методы в топологии. М.: Наука, 1982.
29. *Anetor L.* Minimal Surfaces Embedded in Euclidean Space, aster. *Differential Geometry*. Bucharest: Geometry Balkan Press, 2016.
30. *Pu W.-F., Ushakova A., Liu R., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V.* // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. P. 234903.
31. *Ushakova A.S., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V.* // *Macromolecules*. 2021. V. 54. P. 6285.
32. *Ushakova A.S., Vasilevskaya V.V.* // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 4358.
33. *Saraev Z.R., Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8535.
34. *Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V.* // *Polymer*. 2022. V. 255. P. 125172.
35. *Хоффман Д., Карпер Г.* Итоги науки и техники. Серия “Современные проблемы математики. Фундаментальные направления”. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. Т. 90. С. 13.
36. *Löbbling T.I., Haataja J.S., Synatschke C.V., Schacher F.H., Müller M., Hanisch A., Gröschel A.H., H Müller E.* // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 11330.
37. *Plimpton S.J.* // *Computat. Phys.* 1995. V. 117. P. 1.
38. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 5237.
39. *Verlet L.* // *Phys. Rev.* 1967. V. 159. P. 98.
40. *Smith J.* // *Compos. Sci. Technol.* 2003. V. 63. P. 1599.
41. *Bishop M., Kalos M.H., Frisch H.L.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 1299.
42. *Grest G.S., Kremer K.* // *Phys. Rev. A*. 1986. V. 33. P. 3628.
43. *Cho J., Ogata Y.* // *J. Geom.* 2017. V. 108. P. 463.