

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Zdeněk Preisler

Monte Carlo studie větvených polymerů

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Filip Uhlík, Ph.D.

Konzultant: Doc. Ing. Zuzana Limpouchová, CSc.

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách

2008

Na tomto místě by jsem v první řadě rád poděkoval Filipu Uhlíkovi a Zuzaně Limpouchové za veškerou jejich pomoc, ochotu a také trpělivost bez nichž by tato práce nebyla možná. Dále by jsem chtěl poděkovat profesoru Karlu Procházkovi a Jitce Havránkové za odborné rady a připomínky a za revizi textu.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne

Zdeněk Preisler

9. června 2008

Obsah

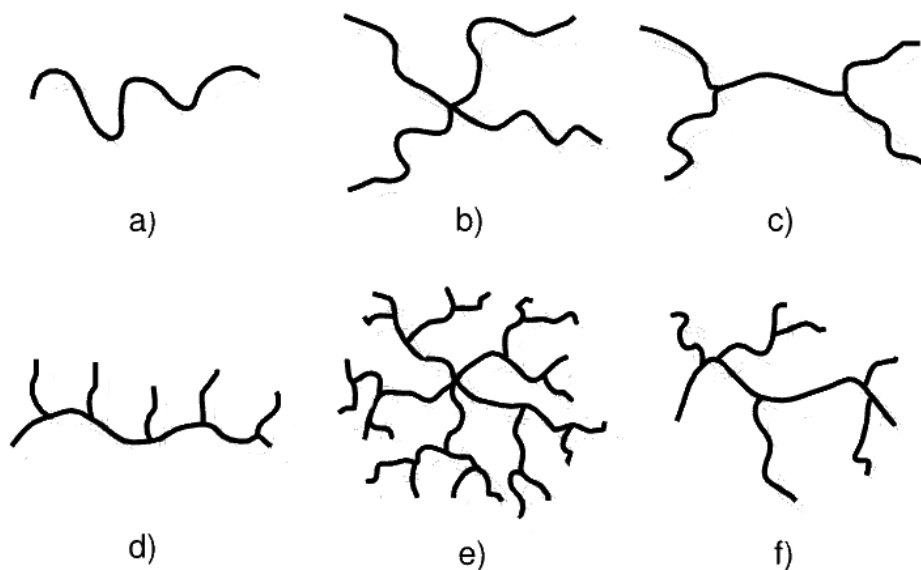
| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Úvod | 1 |
| 2 | Teorie | 3 |
| 2.1 | Metoda Monte Carlo | 3 |
| 2.1.1 | Autokorelační funkce | 5 |
| 2.1.2 | Bloková metoda | 6 |
| 2.2 | Modely polymerních řetězců | 8 |
| 2.3 | Rosenbluth-Rosenbluthova metoda | 11 |
| 2.4 | Škálování | 14 |
| 3 | Výpočet dat | 16 |
| 4 | Výsledky a diskuse | 19 |
| 4.1 | Lineární řetězec | 19 |
| 4.2 | Tříramenná a čtyřramenná hvězdice | 21 |
| 4.3 | Větvený polymer tvaru H | 24 |
| 5 | Závěr | 28 |
| | Literatura | 29 |

1 Úvod

Studium polymerů je důležitým vědním oborem, protože otevírá možnosti jejich účelného využití. Polymery jsou makromolekuly tvořené velkým množstvím základních, tzv. monomerních jednotek, které jsou mezi sebou vzájemně propojeny chemickými vazbami. Pokud jsou všechny monomerní jednotky stejné, jedná se o homopolymer, v opačném případě se jedná o heteropolymery, resp. kopolymery. Kopolymery dále rozlišujeme podle uspořádání monomerních jednotek na alternující, blokové, náhodné, atd. Podle architektur polymerních řetězců rozlišujeme polymery lineární, hvězdicové, hřebenové, H-větvené, náhodně větvené, atd. viz. Obrázek 1.1 [1].

K popisu polymerní makromolekuly je v obecných případech potřeba znát počet a typ jednotek, které ji tvoří, jejich tzv. architekturu, a jejich vzájemné prostorové uspořádání, tzv. konformaci. Specifické vlastnosti polymerů, kterými se liší od ostatních látek, mají svůj původ v konektivě a flexibilitě řetězce. V případě flexibilních a dlouhých makromolekul v dobrých rozpouštědlech existuje obrovské množství možných konformací. Ukazuje se, že pro fyzikálně-chemický popis chování polymerů jsou důležité zejména univerzální vlastnosti polymerních řetězců plynoucí z jejich konektivity a flexibility, které nejsou závislé na konkrétním chemickém složení polymeru. Závisí však na architektuře polymerního řetězce.

Vzhledem ke komplexnosti polymerních systémů je často nutné kombinovat několik experimentálních metod. Teoretické metody se často musí uchýlovat ke spíše hrubým aproximacím, které jsou fyzikálně i matematicky obtížně prokazatelné. Počítačové simulace zaujímají významné místo na rozhraní mezi experimentálními a teoretickými metodami studia polymerních systémů. Výhodou simulací je, že poskytují detailní, experimentálně často nedostupné informace, a že umožňují sledovat jednotlivé vlivy izolovaně a testovat důsledky jednotlivých teoretických hypotéz. Simulace proto pomáhají, jak při interpretaci experimentů, tak i při rozvoji teoretických modelů.



Obrázek 1.1: Příklady polymerních architektur: a) lineární řetězec b) hvězdice c) větvený polymer (H-tvar) d) hřeben e) dendrimer f) náhodně větvený polymer

Problémem počítačových simulací polymerů jsou nároky na počítačový čas a paměť, které jsou důsledkem nutnosti překlenout rozsah časů a délek přes několik řádů. Už jen pro nejjednodušší případ lineárního polymeru v rozpouštědle vyžaduje popis geometrické struktury informace v širokém rozmezí velikostí od délek vazeb 1 \AA až po velikost gyračního poloměru 100 \AA . Časová škála nutná pro popis dynamického chování se pohybuje od časů period vibrací 10^{-14} s až po relaxační časy celého klubka 10^{-6} s [2]. Proto je efektivní používat tzv. *zhrubené* modely, které nezahrnují nejkratší vzdálenosti ani časy a pojednávají obvykle monomerní jednotky jako úseky či kuličky apod. S příchodem výkonnějších počítačů lze očekávat ještě další rozvoj a pokrok simulačních metod.

Tato práce je věnována studiu konformačního chování větvených homopolymerů v atermálním rozpouštědle. Vzhledem k předpokládanému využití této studie při analýze výsledků GPC experimentů je pozornost soustředěna na závislost gyračního poloměru na hmotnosti a architektuře polymerních molekul.

2 Teorie

2.1 Metoda Monte Carlo

Počítačovými simulacemi můžeme generovat rovnovážné konfigurace systému a tyto konfigurace pak použít ke stanovení různých termodynamických či strukturních veličin. To je obvykle spojeno s výpočtem jejich středních hodnot. Metoda Monte Carlo (MC) generuje konfigurace s ohledem na efektivní výpočet středních hodnot.

Souborové průměry termodynamických veličin X jsou ve statistické termodynamice definovány pomocí 1. postulátu

$$\langle X \rangle_\pi = \sum_{i=1}^n X(A_i) \pi_i, \quad (2.1)$$

kde A_i jsou stavy, konfigurace, π_i jsou pravděpodobnosti realizace jednotlivých stavů, které jsou v kanonickém souboru dané Boltzmannovým rozdělením.

Existují dvě základní skupiny MC metod, statické a dynamické [2][3]. Statické MC metody generují nezávislé konfigurace s danou pravděpodobností π . Nejjednodušší metodou statického MC je tzv. *jednoduché vzorkování*, kde vybíráme hodnoty $X(A_i)$ dle jejich pravděpodobnosti π_i . Průměr simulací \bar{X} lze definovat jako

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X(A_i), \quad (2.2)$$

přičemž pro velké n platí

$$\langle X \rangle_\pi = \bar{X}. \quad (2.3)$$

Reprodukuje-li dostatečné množství hodnot z dané distribuce π (Boltzmannova rozdělení), pak je hodnota $\langle X \rangle_\pi$ rovna očekávanému průměru mě-

řitelné veličiny X . Rozptyl veličiny X je

$$\sigma^2(X) = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (2.4)$$

Někdy je praktické vybírat z jiných rozdělení pravděpodobností ρ_i , které neodpovídají fyzikální realitě. Pak mluvíme o tzv. *podmíněném vzorkování* a je nutné provádět korekci vynásobením faktoru

$$\mathcal{W}(A_i) = \frac{\pi_i}{\rho_i}. \quad (2.5)$$

Střední hodnota veličiny X pak je

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \mathcal{W}(A_i) X(A_i)}{\sum_{i=1}^n \mathcal{W}(A_i)}. \quad (2.6)$$

Dynamické MC metody generují soubory korelovaných konfigurací pomocí stochastického procesu, v němž dochází pouze k malé změně původní konfigurace [2].

Posloupnost konfigurací, stavů, $\{A_i\}, i = 1, \dots, n$, vytvořenou pomocí stochastického, obvykle Markovova, procesu lze popsat pomocí Markovových řetězců, což je posloupnost náhodných veličin, kde pravděpodobnost stavu pozorovaného v „kroku“ $(k+1)$ $\pi_j^{(k+1)}$ je závislá jen na pravděpodobnosti stavu pozorovaném v předchozím kroku k $\pi_j^{(k)}$ [4].

$$\pi_j^{(k+1)} = \sum_{i=1}^n \pi_i^{(k)} W_{i \rightarrow j}, \quad (2.7)$$

zapsáno vektorově

$$\boldsymbol{\pi}^{(k+1)} = \boldsymbol{\pi}^{(k)} \cdot \mathbf{W}, \quad (2.8)$$

kde $\boldsymbol{\pi}^{(k+1)}$ a $\boldsymbol{\pi}^{(k)}$ jsou matice pravděpodobností stavů A_i v časech k a $k+1$. Matice \mathbf{W} je tzv. *matice přechodu*. Její prvky mají fyzikální význam pravděpodobnosti přechodu ze stavu A_i do stavu A_j .

Střední hodnota veličiny X podél tohoto řetězce je

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X(A^{(k)}), \quad (2.9)$$

kde $A^{(k)}$ je k -tá konfigurace v Markovově posloupnosti. Pro rostoucí n tato hodnota konverguje ke střední souborové hodnotě

$$\langle X \rangle = \sum_{j=1}^n \pi_j X(A_j), \quad (2.10)$$

kde π_j je pravěpodobnost nalezení konfigurace A_j . Po dostatečně dlouhé době simulace získáme rozložení pravděpodobnosti π blízké limitnímu rozložení pravděpodobnosti $\pi = \lim_{k \rightarrow \infty} \pi^{(k)}$.

Matici přechodu s limitním rozložením rovnajícím se Boltzmannově váze se podařilo formulovat Metropolisovi. Tzv. *Metropolisova matice* [3]

$$W_{i \rightarrow j} = \alpha_{i \rightarrow j} \min \left\{ 1, \frac{\pi_j}{\pi_i} \right\} \quad \text{pro } i \neq j, \quad (2.11)$$

kde $\alpha_{i \rightarrow j}$ je libovolná symetrická stochastická matice splňující tzv. *podmínku mikroskopické reversibility*

$$\pi_i W_{i \rightarrow j} = \pi_j W_{j \rightarrow i}. \quad (2.12)$$

2.1.1 Autokorelační funkce

Soubor konfigurací získaný dynamickým MC algoritmem je korelovaný. Rozptyl korelovaných hodnot vyjádříme jako [3]

$$\sigma^2(X) = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{i,j=1}^n \gamma_{ij}, \quad (2.13)$$

kde γ_{ij} je autokorelační funkce

$$\gamma_{ij} = \langle X_i X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle. \quad (2.14)$$

Autokorelační funkce je invariantní vůči translaci času. Závisí pouze na intervalu i a j . Definujeme tedy

$$\gamma_t = \gamma_{ij} \quad \text{kde } t = |i - j|. \quad (2.15)$$

Můžeme tedy psát [2]

$$\sigma^2(\bar{X}) = \frac{1}{n} \left(\gamma_0 + 2 \sum_{t=1}^{n-1} \left(1 - \frac{t}{n} \right) \gamma_t \right). \quad (2.16)$$

Autokorelační funkce pro velké hodnoty t klesá exponenciálně. Definuje se tedy exponenciální autokorelační čas

$$\tau = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t}{-\log \gamma(t)}. \quad (2.17)$$

Exponenciální autokorelační čas může být interpretován jako relaxační čas systému. Říká kolik MC kroků je potřeba, než poklesne míra korelace na $1/e$

a kolik kroků je potřeba vynechat od počátku simulace z výpočtu střední hodnoty. Stále jsme ale neurčili korelační funkci γ . Definujme

$$c_t = \frac{1}{n-t} \sum_{k=1}^{n-t} (X_k - \bar{X})(X_{k+t} - \bar{X}). \quad (2.18)$$

Tato hodnota není přesná a její nepřesnost se zvyšujícím se t roste. Pro dlouhé korelační časy je τ mnohem menší než n , můžeme tedy vyjádřit sumu v rovnici (2.18) pro nějaký čas T a dostat tak přibližný vzorec

$$\sigma^2(\bar{X}) \approx \left\langle \frac{c_0 + 2 \sum_{t=1}^T c_t}{n - 2T - 1} \right\rangle. \quad (2.19)$$

Dále definujeme integrální autokorelační funkci jako

$$\tau' \equiv \frac{1}{2} + \sum_{t=1}^{\infty} c_t/c_0. \quad (2.20)$$

Pomocí této definice můžeme přepsat rovnici (2.19) pro $T \ll n$ jako

$$\sigma^2(\bar{X}) \approx \frac{2\tau'}{n} c_0. \quad (2.21)$$

Z rovnice je vidět, že rozptyl \bar{X} je větší o násobek faktoru $2\tau'$, než by byl pro nekorelované hodnoty. Abychom získali nekorelované hodnoty musíme tedy volit T tak, že $T \gg \tau$ a současně musíme počítat hodnotu τ z hodnoty korelační funkce [2].

2.1.2 Bloková metoda

Abychom obešli výše popsanou proceduru, řešíme v této práci problém silné korelace alternativní metodou. Pro výpočet rozptylu je použita tzv. „bloková metoda“ [5], která nepoužívá k výpočtu rozptylu korelační funkci. Metoda používá opakovanou blokovou transformaci

$$X'_i = \frac{1}{2}(X_i + X_{i+1}). \quad (2.22)$$

Z původních n hodnot veličiny X tak dostaneme $n/2$ nových hodnot $X'_1, X'_2, \dots, X'_{n/2}$. Střední hodnota a rozptyl jsou nezávislé vůči této transformaci. Dá se ukázat, že hodnota γ_0 se transformuje vzhledem k

$$\gamma'_0 = \frac{1}{2}(\gamma_0 + \gamma_1). \quad (2.23)$$

Z rovnice (2.16) je

$$\sigma^2(X) \geq \frac{\gamma_0}{n}. \quad (2.24)$$

Hodnota γ_0/n roste po každé blokové transformaci dokud hodnota γ_1 není nulová. Pak je γ_0/n je nezávislá vzhledem k blokování. Bloková transformace má pevný bod s $\sigma^2(\bar{X}) = \gamma_0/n$ a $\gamma_t = 0$ pro $t > 0$. Pokračuje se s blokováním dokud $n' = 2$ a pro každou blokovou transformaci se počítá hodnota $\sigma^2(\bar{X})$,

$$\sigma^2(X) \approx \frac{c_0}{n' - 1}. \quad (2.25)$$

Konstantnost hodnoty $\sigma^2(\bar{X})$ nám říká že jsme dosáhli stacionárního bodu. Blokové hodnoty jsou nyní nezávislé gaussovské hodnoty a můžeme tedy určit jejich rozptyl [3]

$$\sigma^2(\bar{X}) \approx \frac{c'_0}{n' - 1} \pm \sqrt{\frac{2}{n' + 1} \frac{c'_0}{n' - 1}}. \quad (2.26)$$

2.2 Modely polymerních řetězců

Základní požadavek, který musí všechny modely používané pro popis polymerních řetězců splnit, je reprodukovat „klíčové vlastnosti“ makromolekul a poskytovat rozumnou shodu hodnot vybraných veličin v simulaci a v experimentu. Všechny tyto modely zachovávají konektivitu řetězce.

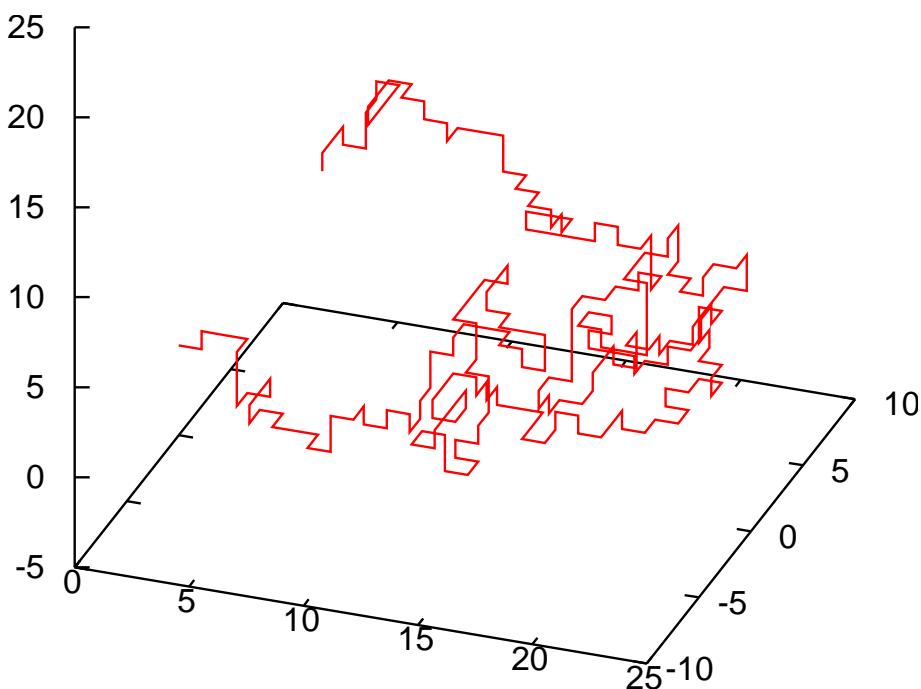
Jednotlivé modely se mezi sebou liší definicí základní stavební jednotky (obvykle nazývané efektivní segment), jejich velikostí (počtem monomerních jednotek, které segment tvoří), jejich vlastnostmi (energetické interakce apod.) a způsobem jejich propojení (úhel mezi po sobě následujícími spojnými segmenty, tuhost spojnic atd.). Často je používán Kühnův statistický segment, který pro lineární polymer zachovává stejnou obrysovou délku a stejnou střední kvadratickou vzdálenost konců reálného a modelového řetězce.

Používané modely lze v zásadě rozdělit na dva základní typy: na mřížkové a nemřížkové. Pro velké polymerní systémy jsou vhodnější mřížkové modely. Jsou sice méně přesné, ale jsou rychlejší a méně náročné na paměť. Nejčastěji se používá kubická mřížka, oblíbená je ale i tetraedrická. Jednoduchým často používaným modelem polymeru je náhodná procházka na mřížce. Ukazuje se, že model náhodné procházky dobře popisuje chování polymerních řetězců a je při tom výpočetně značně efektivní. V tomto modelu jsou segmenty polymeru postupně umísťovány do mřížkových bodů.

Z jiného hlediska můžeme modely rozdělit na statické a dynamické viz. sekce 2.1. Statické modely generují soubory statisticky nezávislých konformací. V každém MC kroku statické metody jsou změněny polohy všech segmentů řetězce. Dynamické MC metody generují soubor statisticky závislých konformací (postupnými modifikacemi souřadnic segmentů). O modifikaci souřadnic segmentů se obvykle hovoří jako o MC pohybu, i když se vlastně jedná o numerický algoritmus a nikoli o reálný pohyb. MC pohyby mohou měnit buď souřadnice několika sousedních segmentů, pak hovoříme o tzv. *lokálních pohybech* nebo současně souřadnice dvou (několika) míst řetězce, pak mluvíme o tzv. *nelokálních pohybech*. Často je v algoritmech použita kombinace obou z nich. Mezi nelokální pohyby např. patří rozpuštění části řetězce a jeho opakované vygenerování nebo různé operace symetrie, které bývají označovány termínem „pivot motion“ [2].

Každá dynamická MC metoda musí splňovat dvě podmínky. Za prvé musí splňovat podmínku detailní rovnováhy. Teoreticky jednodušší je zajistit splnění silnější podmínky tzv. mikroskopické reversibility (2.12). Za druhé musí splňovat ergodicitu, tj. mezi libovolnými dvěma stavy je možné přejít konečným počtem kroků. Ergodicita nezávisí na pravděpodobnostech přechodu, ale závisí na „elementárních pohybech“ obsažených v daném algoritmu.

Pro výpočet středních hodnot korelovaných veličin, získaných dynamickou MC metodou, je efektivnější, a pro výpočet rozptylu dokonce nutné, středovat pouze nezávislé konformace. Abychom tedy získali správné souborové průměry a rozptyly středováním je nutné počítat pouze s každou k -tou konformací, která již odpovídá rozložení pravděpodobnosti blízkému limitnímu. Počet konformací, který musíme vynechat od počátku simulace a kolikátá každá konformace je již nezávislá, posuzujeme pomocí autokorelační funkce (2.16) viz. sekce 2.1.1. Alternativní metodou pro efektivní určení středních hodnot korelovaných veličin a jejich rozptylu, aniž bychom museli analyzovat soubor veličin pomocí autokorelační funkce, je bloková metoda (viz. sekce 2.1.2).



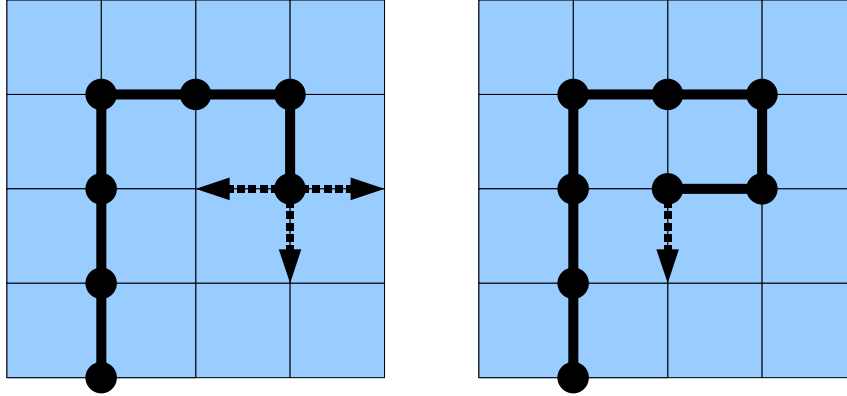
Obrázek 2.1: SAW pro lineární řetězec, $N = 256$

Nyní se zmiňme o rozšíření modelu náhodné procházky, tzv. modelu *sobě se vyhýbající náhodné procházky* (anglicky - „self-avoiding walk”, SAW)[2][6] na mřížce a pro něj používaných algoritmech. V tomto modelu je mřížkový bod obsazen nanejvýše jedním segmentem polymeru. Tato vlastnost modelu automaticky zohledňuje vyloučený objem. SAW můžeme generovat jak metodami statického MC tak i metodami dynamického MC viz. sekce 2.1.

Nejjednodušší algoritmus pro model SAW je tzv. *jednoduché vzorkování* pro atermální rozpouštědlo, kde neuvažujeme interakční energie segmentů a počítá se pouze s vyloučeným objemem. Algoritmus je následující. První segment l_i , kde $i=1$, umístíme do mřížky. Každý další segment l_{i+1} umísťujeme náhodně (s pravděpodobností $1/k$, kde k je koordinační číslo mřížky) do libovolného sousedního bodu l_i -tého segmentu. Všechny kroky algoritmu jsou tedy provedeny se stejnou pravděpodobností. Pokud umístíme do jednoho bodu více než jeden segment, konformaci zamítneme a začínáme znovu. Nevýhoda popsaného algoritmu je, že průměrný počet odmítnutí konformace roste exponenciálně s N . Jednoduché vzorkování nelze použít pro větší ($N > 32$) počet N .

Uvedme tedy pokročilejší algoritmus, tzv. *podmíněné vzorkování*, opět pro atermální rozpouštědlo tedy bez interakčních energií, kde při generování SAW jsou segmenty umísťovány pouze do neobsazených bodů mříže. Algoritmus také generuje nezávislé konformace, ale jednotlivé kroky algoritmu nejsou generovány se stejnými pravděpodobnostmi a tedy neodpovídají fyzikální realitě, jako je tomu v předchozím případě. Na tyto pravděpodobnosti je nutné zavést korekci. I tento algoritmus má stále exponenciální časovou náročnost, ale alespoň umožňuje posun výpočtu k vyšším hodnotám N . Tyto algoritmy lze dále rozšiřovat. Např. lze uvažovat jednotlivé interakční energie segmentů (pro podmíněné vzorkování viz. sekce 2.3).

Vyčerpávající souhrn MC metod pro SAW je uveden v [2].



Obrázek 2.2: Schema kroku Rosenbluthova algoritmu

2.3 Rosenbluth-Rosenbluthova metoda

Uvedme Rosenbluth-Rosenbluthovu metodu[6] jakožto základní algoritmus použitý v naší simulaci. Rosenbluth-Rosenbluthova metoda umožňuje zlepšit efektivitu simulace. Abychom zvýšili efektivitu algoritmu, snažíme se generovat konformace tak, abychom zvýšili jejich pravděpodobnost přijetí. Vyšší pravděpodobnost přijetí si můžeme zajistit jednoduchým způsobem. Na místo toho abychom umísťovali segment l_{i+1} do kteréhokoli sousedního bodu mřížky segmentu l_i , umísťujeme segment l_{i+1} pouze do neobsazených sousedních bodů mřížky segmentu l_i .

Průvodním znakem sofistikovanějších MC kroků je skutečnost, že negenerují konformace s pravděpodobností odpovídající fyzikální realitě. Na tyto pravděpodobnosti je tedy potřeba provést korekci. Uvedme, jak se postupuje v případě Rosenbluthova algoritmu, kde se korekce pravděpodobností provádí pomocí Rosenbluthových vah. Pravděpodobnost vygenerování dané konformace je závislá na počtu volných sousedních bodů v každém kroku Rosenbluthova algoritmu. Pro ilustraci uvedme případ, kdy je v každém kroku k dispozici vždy jen jeden volný segment. V tomto případě je vždy vygenerována stejná konformace. Při generování nové konformace se tedy v každém kroku nejprve zjistí počet neobsazených sousedních bodů mřížky. Např. v i -tém kroku, tj. kolem l_i -tého segmentu, je k_i volných sousedních mřížkových bodů. S pravděpodobností $1/k_i$ je vybrán jeden z nich a je mu přiřazena váha

$$w_i = \frac{k_i}{k}, \quad (2.27)$$

kde k je koordinační číslo mřížky. Rosenbluthova váha konformace je defino-

vaná jako součin vah jednotlivých segmentů

$$\mathcal{W}(n) = \prod_{i=1}^N w_i. \quad (2.28)$$

Nová konformace se přijme s pravděpodobností podle Metropolisova kriteria

$$\Pi_{o \rightarrow n} = \min \left\{ 1, \frac{\mathcal{W}(n)}{\mathcal{W}(o)} \right\}. \quad (2.29)$$

Váha původní „staré“ konformace je $\mathcal{W}(o)$. V případě, že generujeme nové konformace pomocí dynamického MC rozpouštěním části řetězce a jejím následným znovuvystavením pomocí Rosenbluthova schématu, potřebujeme znát váhu rozpuštěné části. Tu spočítáme analogicky jako v předchozím případě. Segmentu l_i přiřadíme váhu, jako kdyby byl umístěn na kteroukoli sousední pozici segmentu l_{i-1} . V případě, že je nová konformace zamítnuta je započtena konformace stará [3].

Výše uvedené Rosenbluth-Rosenbluthovo schema neuvažuje energie. Je tedy vhodné pro simulaci polymeru v atermálním rozpouštědle. Pro úplnost uveďme ještě upravené Rosenbluthovo schema uvažující interakční energie. Energie prvního segmentu nechť je $u_1(n)$ a váhový faktor prvního segmentu $w_i(n) = k \exp[-\beta u_i(n)]$, kde k je rovno koordinačnímu číslu mřížky. Energie všech směrů nejsou ekvivalentní. Vybíráme je tedy s pravděpodobností

$$\rho_i(n) = \frac{\exp[-\beta u_i(n)]}{w_i(n)}, \quad (2.30)$$

kde $w_i(n)$ definujeme

$$w_i(n) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_i(j)] \quad (2.31)$$

Interakční energie $u_i(j)$ v sobě zahrnuje všechny interakce segmentu l_i s ostatními molekulami v systému a se segmenty l_1 až l_{i-1} té samé molekuly. Ne-zahrnuje interakce segmentů l_{i+1} až l_N molekuly. Celková energie řetězce je $\mathcal{U}(n) = \sum_{i=1}^N u_i(n)$. Výsledný Rosenbluthuv váhový faktor určíme jako

$$\mathcal{W}(n) = \prod_{i=1}^N \frac{w_i(n)}{k}. \quad (2.32)$$

Rosenbluthova váha původní konformace $\mathcal{W}(o)$ se určuje analogicky [3].

Vzhledem k tomu, že jednotlivé konformace nejsou generovány se správnou Boltzmannovou vahou, je nutné provést dodatečnou korekci. Ukažme tedy, že aplikací korekčního faktoru umožňuje získat správný souborový průměr

$$\langle X \rangle_R = \frac{\sum_{n=1}^M \mathcal{W}(n) X(n)}{\sum_{n=1}^M \mathcal{W}(n)}. \quad (2.33)$$

Schema produkuje konformace s Rosenbluthovou distribuční funkcí

$$\Pi(n) = \prod_{i=1}^N \frac{\exp[-\beta u_i(n)]}{w_i} = k^N \frac{\exp[-\beta \mathcal{U}(n)]}{\mathcal{W}(n)}, \quad (2.34)$$

funkce Π je normalizovaná, tedy

$$\sum_n \Pi(n) = 1, \quad (2.35)$$

kde suma je přes všechny konformace polymerů. Kanonické průměry rekonstruujeme z Rosenbluthovy distribuce přiřazením různých vah různým konformacím.

$$\langle X \rangle_{\mathcal{R}} = \frac{\sum_{n=1}^M \mathcal{W}(n) X(n) \Pi(n)}{\sum_{n=1}^M \mathcal{W}(n) \Pi(n)} \quad (2.36)$$

substitucí (2.34) do (2.36) dostaneme

$$\begin{aligned} \langle X \rangle_{\mathcal{R}} &= \frac{\sum_{n=1}^M \mathcal{W}(n) X(n) \prod_{i=1}^N \exp[-\beta u_i(n)]/w_i}{\sum_{n=1}^M \mathcal{W}(n) \prod_{i=1}^N \exp[-\beta u_i(n)]/w_i} \\ &= \frac{\sum_{n=1}^M X(n) \exp[-\beta \mathcal{U}(n)]}{\sum_{n=1}^M \exp[-\beta \mathcal{U}(n)]} \\ &= \langle X \rangle \end{aligned} \quad (2.37)$$

což ukazuje, že opravdu získáváme správný souborový průměr [3].

Rosenbluthovou metodou tedy získáváme konformace s pravděpodobnostmi odpovídajícím Boltzmannovu rozdělení. Bohužel výpočet touto metodou má stále exponenciální náročnost. Řetězec se při výstavbě může dostat do tzv. *slepé uličky* (všechny okolní body mřížky jsou již obsazeny segmenty). Řetězec tedy nelze dále stavět. V takovém případě je konformace okamžitě zamítnuta. Metoda však alespoň umožňuje posunutí tohoto problému k větším délkám N .

2.4 Škálování

Pro popis velikosti polymerního klubka v roztoku lze použít několik veličin. Velice často se používá střední hodnota kvadrátu gyračního poloměru $\langle R_g^2 \rangle$ a střední hodnotu kvadrátu vzdáleností konců řetězce $\langle R_e^2 \rangle$.

Druhá mocnina gyračního poloměru je definovaná jako průměr druhé mocniny vzdálenosti jednotlivých segmentů od těžiště.

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_t)^2, \quad (2.38)$$

kde \vec{R}_t je polohový vektor těžiště a N je počet segmentů v molekule. Těžiště polymeru se určí jako

$$R_t = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=1}^N m_i \vec{R}_i}{\sum_{i=1}^N m_i}, \quad (2.39)$$

pro homopolymer $\sum_{i=1}^N m_i = Nm$. Druhá mocnina vzdálenosti konců R_e je definována

$$R_e^2 = (\vec{R}_1 - \vec{R}_N)^2, \quad (2.40)$$

kde \vec{R}_1 je polohový vektor prvního segmentu a \vec{R}_N je polohový vektor posledního segmentu [1].

Teorie a dostupné experimenty ukazují, že pro závislosti střední hodnoty kvadrátu gyračního poloměru $\langle R_g^2 \rangle$ a střední hodnoty kvadrátu vzdáleností konců řetězce $\langle R_e^2 \rangle$ na počtu segmentů platí jednoduché vztahy. Škálování poskytuje logaritmické závislosti exponentů na počtu segmentů. Ukazuje se, že pro lineární homopolymer střední hodnota vzdálenosti konců škáluje stejně jako střední hodnota druhé mocniny gyračního poloměru.

$$\langle R_e^2 \rangle = \langle R_g^2 \rangle = AN^{2\nu}[1 + O(N^{-\Delta})], \quad \text{pro } N \rightarrow \infty, \quad (2.41)$$

kde kritický exponent je univerzální. Kritická amplituda A univerzální není. Závisí na polymeru, rozpouštědle a teplotě a neplatí pro ní žádné jednoduché vztahy [2].

Škálovací teorie dovolují porovnávat a ověřovat získaná data. Gyrační poloměr má tu výhodu, že je možné ho počítat pro libovolné architektury. Počítat vzdálenost konců lze jen pro některé architektury jako je lineární řetězec nebo hřeben, eventuálně vzdálenost konců od středu u hvězdic. Další výhodou je možnost porovnání získaných dat s experimentálními daty. Gyrační poloměr je měřitelný experimentem, např. metodou rozptylu světla. Modely popisující lineární polymery mohou být s úspěchem aplikovány i pro popis

hvězdicových polymerů. Je možné odvodit vztahy jak pro střední kvadratickou vzdálenost konce ramene od středu hvězdice, tak i střední kvadratickou hodnotu gyračního poloměru.

$$\langle R_g^2 \rangle = AN^{2\nu} f^{1-\nu} [1 + O(N^{-\Delta})], \quad (2.42)$$

kde f je počet ramen, N je počet monomerních jednotek a A je konstanta. Ukazuje se, že pro dobré rozpouštědlo je $\nu = 0,588$ a pro θ -rozpouštědlo je $\nu = 0,5$. Více o škálování lze nalézt například v [7][8][9][10][11][12][13].

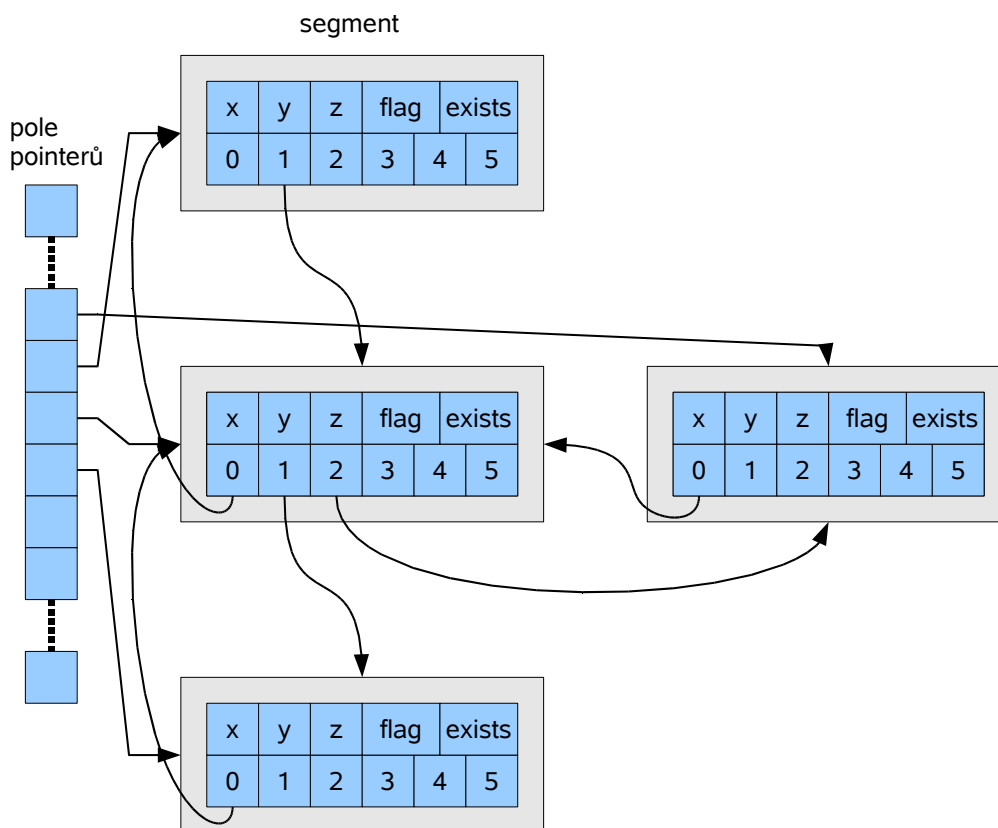
3 Výpočet dat

Program simuluje pomocí metody dynamického Monte Carla větvený homopolymer v atermálním rozpouštědle na kubické mřížce. Program je napsaný v programovacím jazyce C [14][15]. Architektura polymeru je reprezentována datovou strukturou – stromem [16]. V počítačových simulacích polymerů jsou často jednotlivé segmenty pojednány jako Kühnovy segmenty polymeru. Datová struktura segmentu je znázorněna na obrázku 3.1. Jednotlivé segmenty jsou navzájem propojeny jako obousměrný seznam. Segmenty představující uzlové body jsou obousměrně propojeny se všemi z nich vycházejícími rameny. Obousměrné propojení segmentů umožňuje průchod celou architekturou v obou směrech. Aby byl umožněn snadný přístup ke kterémukoli konkrétnímu segmentu bez nutnosti průchodu celou architekturou, je vytvořeno pole ukazatelů na všechny segmenty viz. obrázek 3. Pro případ nepřijetí nové konformace je vytvořena jedna kopie celé architektury.

```
typedef struct NODE{
    int x,y,z;
    char flag;
    BOOLEAN exists;
    NODE *link[6];
}NODE;
```

Obrázek 3.1: Datová struktura segmentu

Po spuštění programu se načtou vstupní parametry ze souboru a příkazové řádky. Ze souboru se čte informace, jak vystavět architekturu a z příkazové řádky počet MC kroků, eventuální požadavky na výpis jednotlivých poloh segmentů apod. Po načtení vstupních parametrů se rekurzivní procedurou vystaví architektura včetně poloh jednotlivých segmentů a vytvoří se jedna



Obrázek 3.2: Schéma datové struktury

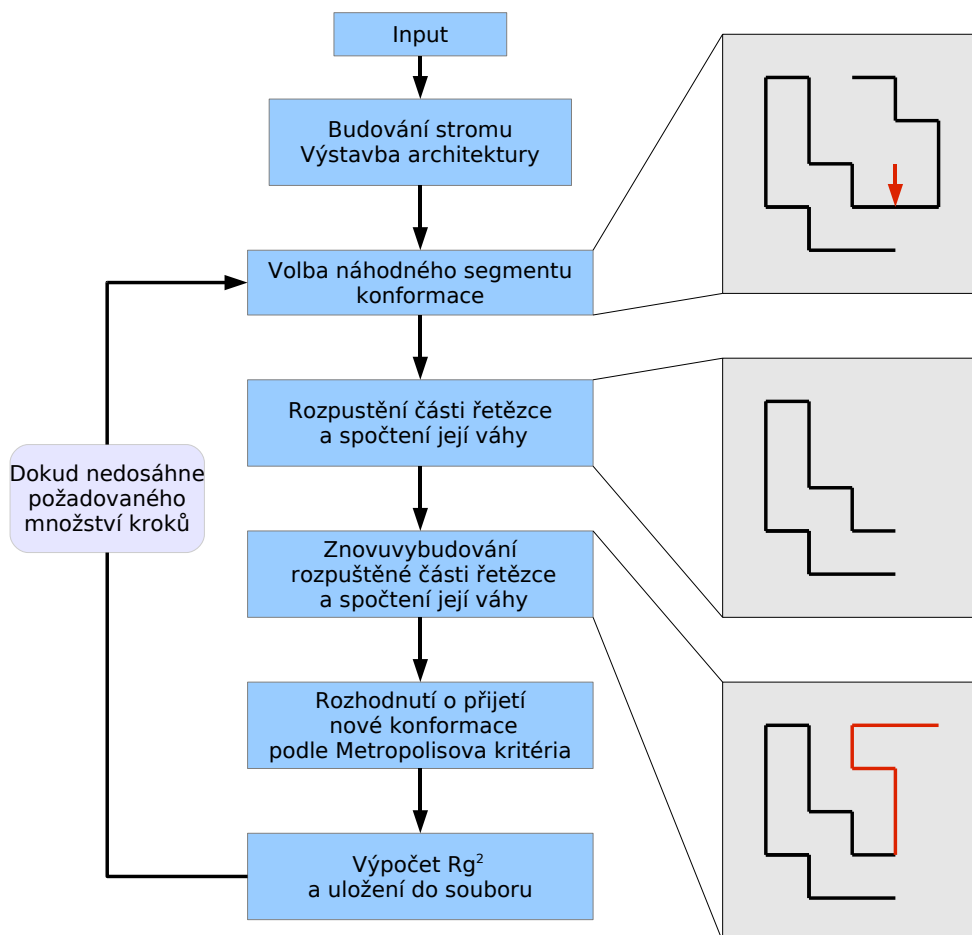
kopie této architektury. Příklad vstupního souboru a jeho popis je uveden na obrázku 3.3.

Následuje samotná MC simulace. V každém MC kroku je nejdříve zvolen náhodný segment řetězce. Od tohoto segmentu je část řetězce v jednom směru rozpuštěna a je spočtena její Rosenbluthova váha. Rozpuštěná část je následně opět vystavěna, pomocí Rosenbluthova schématu, za současného spočtení její váhy. O přijetí nově vytvořené konformace nebo započtení staré se rozhoduje pomocí Metropolisova kritéria viz. sekce 2.1. Pokud se nezdaří vystavět rozpuštěnou část řetězce, tak je nová konformace zamítnuta. Následuje výpočet kvadrátu gyračního poloměru a uložení vypočítané hodnoty do souboru. Tento MC krok se opakuje, dokud počet MC kroků nedosáhne počtu zadaných kroků. Schéma programu je uvedeno na obrázku 3.4. Vypočítané hodnoty uložené v souboru jsou korelované. Pro výpočet střední hodnoty a rozptylu je použit program využívající blokovou metodu viz. sekce 2.1.2.

(64 [2] (32) (32))

112

Obrázek 3.3: Příklad obsahu vstupního souboru programu. Vytvoří tříramennou hvězdičku s jedním ramenem o délce 64 segmentů a dvěma rameny o délce 32 segmentů. Architektura je ve vstupním souboru zapsána pomocí závorkové notace, kde (n) značí lineární úsek o délce n a $[m]$ uzel s $m + 1$ rameny. Čísla v druhém řádku udávají směry výstavby jednotlivých úseků. V počáteční konformaci je první rameno (dlouhé 64) vystavěno ve směru x , druhé rameno za ním taktéž ve směru x a třetí rameno vede z uzlu ve směru y .

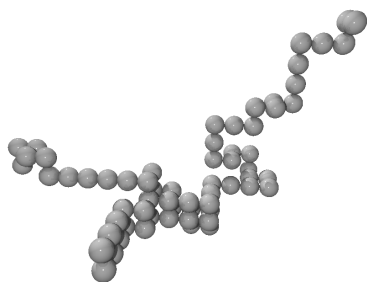


Obrázek 3.4: Schéma programu

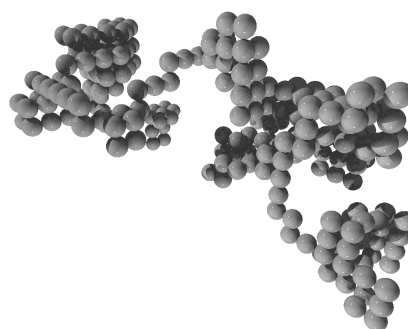
4 Výsledky a diskuse

Pomocí programu popsaného v předchozí kapitole jsme simulovali konformace polymerních řetězců pro následující architektury (viz. obrázek 1.1): lineární řetězec, tříramennou hvězdičici, čtyřramennou hvězdičici, větvený polymer H-tvaru se stejně dlouhými úseky a větvený polymer H-tvaru s fixní délkou ramen a proměnou délkou spojového (středního) úseku. Simulovali jsme polymer v atermálním rozpouštědle, kde by měl pro lineární polymer, hvězdičice a H se se stejně dlouhými úseky podle škálovacích teorií vycházet univerzální exponent $\nu = 0,588$.

4.1 Lineární řetězec

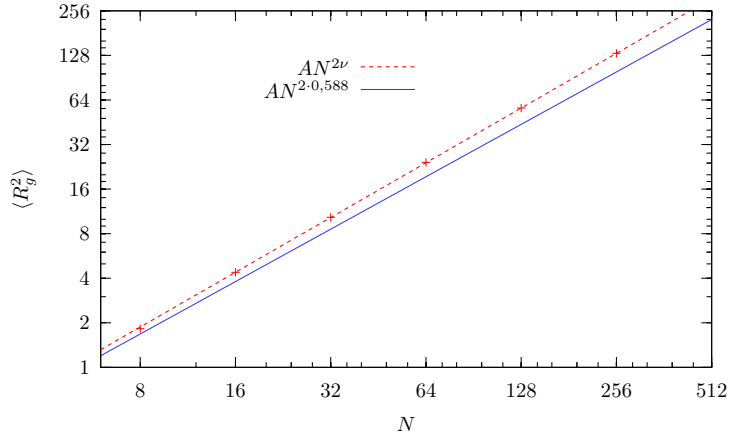


Obrázek 4.1: Snapshot lineárního řetězce pro $N = 64$



Obrázek 4.2: Snapshot lineárního řetězce pro $N = 256$

Náhodně vybraná konformace (tzv. momentka - anglicky „snapshot”) pro lineární řetězec délky $N = 64$ segmentů je uvedena na obrázku 4.1 a pro lineární řetězec délky $N = 256$ segmentů na obrázku 4.2. Simulovali jsme lineární



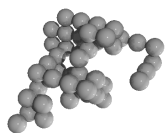
Obrázek 4.3: Závislost $\langle R_g^2 \rangle$ na N pro lineární řetězec

řetězec o 8, 16, 32, 64, 128 a 256 segmentech. Výsledky simulací a jejich směrodatné odchylky jsou uvedeny v tabulce 4.1. Grafické znázornění log–log výnosu výsledků simulace s teoretickou škálovací relací je uveden na obrázku 4.3. Pro lineární polymer by podle škálovací teorie měl exponent ν vycházet 0,588. Proložení námi vypočítaných dat rovnicí $\langle R_g^2 \rangle = AN^{2\nu}$ jsme získali hodnotu exponentu $\nu = 0,614$. Z grafu je zřejmé, že směrnice námi simulované závislosti je strmější. Odchylka od publikované hodnoty je způsobena malým počtem segmentů simulovaných řetězců. Exponent $\nu = 0,588$ odpovídá asymptotickému chování řetězce. Museli bychom tedy simulovat řetězce o řádově několika tisících segmentech. Správně bychom měli fitovat napočítaná data rovnicí $\langle R_g^2 \rangle = AN^{2\nu}[1 + O(N^{-\Delta})]$. Rovnice ovšem také popisuje asymptotické chování, a proto jsme korekční člen v ní pro jednoduchost zanedbali. Hodnota konstanty A je 0.145.

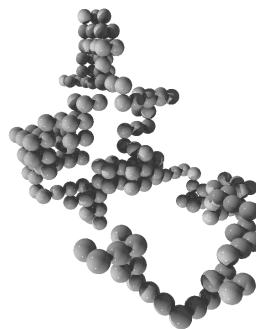
| N | $\langle R_g^2 \rangle$ | $\sigma(R_g^2)$ |
|-----|-------------------------|-----------------|
| 8 | 1.82 | 0.74 |
| 16 | 4.39 | 1.24 |
| 32 | 10.31 | 1.98 |
| 64 | 24.26 | 3.11 |
| 128 | 56.48 | 4.84 |
| 256 | 132.22 | 7.54 |

Tabulka 4.1: Výsledky simulací pro lineární řetězec

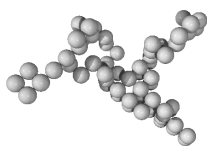
4.2 Tříramenná a čtyřramenná hvězdice



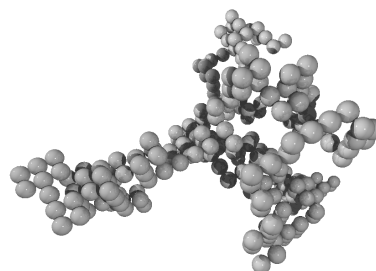
Obrázek 4.4: Snapshot tříramenné hvězdice pro $N = 48$



Obrázek 4.5: Snapshot tříramenné hvězdice pro $N = 192$



Obrázek 4.6: Snapshot čtyřramenné hvězdice pro $N = 64$



Obrázek 4.7: Snapshot čtyřramenné hvězdice pro $N = 256$

Náhodně vybraná konformace tříramenné hvězdice o $N = 48$ segmentech je uvedena na obrázku 4.4, tříramenná hvězdice o $N = 192$ segmentech je uvedena na obrázku 4.5, čtyřramenná hvězdice o $N = 64$ segmentech je uvedena na obrázku 4.6 a čtyřramenná hvězdice o $N = 256$ segmentech je uvedena na obrázku 4.7. Simulovali jsme 3-ramenné hvězdice o 24, 48, 96, 192, 384 segmentech a 4-ramenné hvězdice o 32, 64, 128, 256, 512 segmentech. Výsledky simulací a jejich směrodatné odchylky pro tříramenné hvězdice jsou uvedeny v tabulce 4.2 a pro čtyřramenné hvězdice jsou uvedeny v tabulce 4.3. Grafické znázornění log-log výnosu výsledků simulace s teoretickou škálovací relací je pro tříramenné hvězdice uveden na obrázku 4.8 a pro čtyřramenné hvězdice jsou uvedeny na obrázku 4.9.

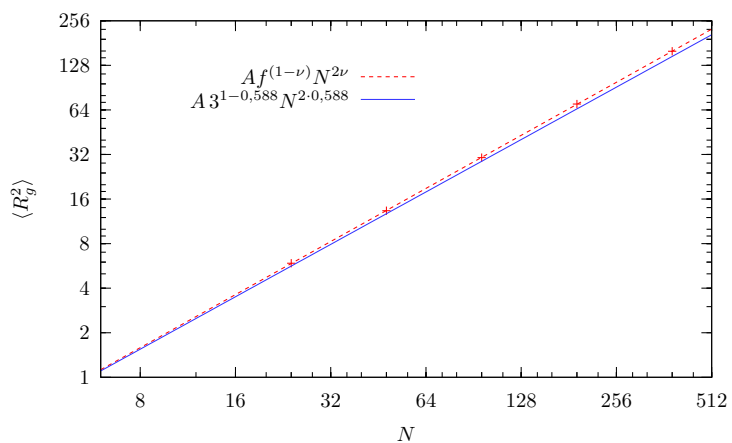
| N | $\langle R_g^2 \rangle$ | $\sigma(R_g^2)$ |
|-----|-------------------------|-----------------|
| 24 | 5.89 | 1.21 |
| 48 | 13.35 | 1.91 |
| 96 | 30.47 | 2.98 |
| 192 | 70.12 | 4.64 |
| 384 | 159.35 | 7.64 |

Tabulka 4.2: Výsledky simulací pro tříramenné hvězdice

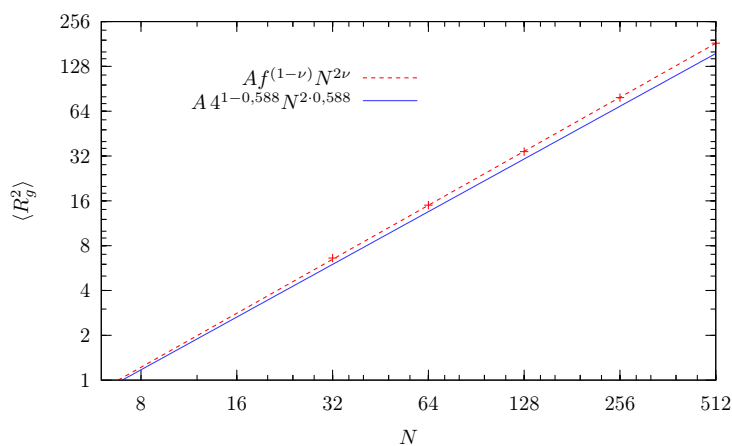
| N | $\langle R_g^2 \rangle$ | $\sigma(R_g^2)$ |
|-----|-------------------------|-----------------|
| 32 | 6.60 | 1.14 |
| 64 | 14.97 | 1.81 |
| 128 | 34.24 | 2.86 |
| 256 | 79.01 | 4.56 |
| 512 | 183.35 | 7.92 |

Tabulka 4.3: Výsledky simulací pro čtyřramenné hvězdice

Podle škálovací teorie plynoucí z Daoud Cottonova modelu, by měl exponent ν být 0,588. Tato škálovací teorie je odvozena pro větší počet ramen a předpokládá kulovou symetrii hvězdic. Z momentek je patrné že tříramenné a čtyřramenné hvězdice jsou poměrně řídké a jednotlivé konformace se nevyznačují sférickou symetrií, kterou předpokládá Daoud Cottonova teorie. Je třeba zdůraznit, že momentky představují pouze jednotlivé náhodně vybrané konformace ze simulovaného souboru. Souborový průměr přes všechny konformace již sféricky symetrický je, proto se škálování s námi vypočítanými hodnotami poměrně dobře shodují. Proložením vypočítaných dat rovnicí $\langle R_g^2 \rangle = AN^{2\nu} f^{1-\nu}$, kde f je počet ramen, jsme získali hodnotu exponentu ν pro 3-ramennou hvězdicí $\nu = 0,596$ a pro 4-ramennou hvězdicí $\nu = 0,602$. Námi vypočítané škálovací exponenty ν se pro hvězdice blíží předpokládané hodnotě $\nu = 0,588$ více, než tomu bylo u lineárních řetězců. Správně bychom měli jako v předešlém případě prokládat data rovnicí s 1. korekčním členem $\langle R_g^2 \rangle = AN^{2\nu} f^{1-\nu} [1 + O(N^{-\Delta})]$. Tato závislost je však i v tomto případě asymptotická a 1. korekční člen jsme pro jednoduchost zanedbali. Konstanta A je pro 3 ramennou hvězdicí 0.085 a pro 4 ramennou hvězdicí je 0,057.

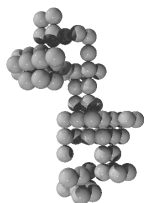


Obrázek 4.8: Závislost $\langle R_g^2 \rangle$ na N pro třiramenné hvězdice

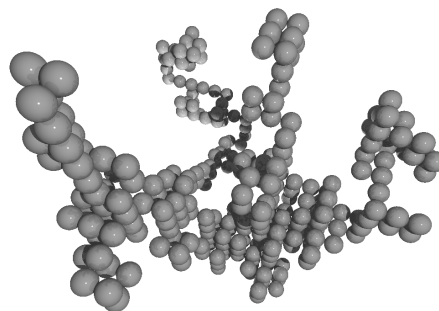


Obrázek 4.9: Závislost $\langle R_g^2 \rangle$ na N pro čtyřramenné hvězdice

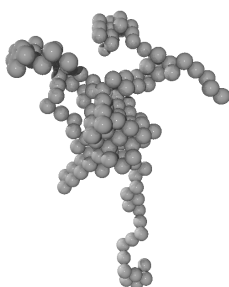
4.3 Větvený polymer tvaru H



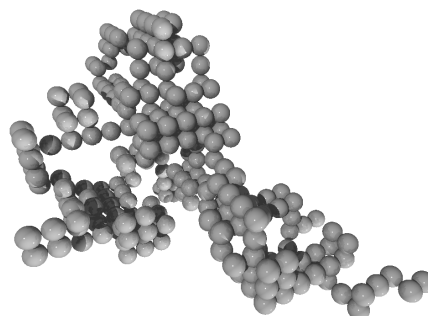
Obrázek 4.10: Snapshot pro větvený polymer tvaru-H se stejně dlouhými úseky pro $N = 80$ segmentů



Obrázek 4.11: Snapshot pro větvený polymer tvaru-H se stejně dlouhými úseky pro $N = 320$ segmentů



Obrázek 4.12: Snapshot pro větvený polymer tvaru-H s délkou ramen $N = 32$ segmentů a délkou spojnice $N = 16$ segmentů



Obrázek 4.13: Snapshot pro větvený polymer tvaru-H s délkou ramen $N = 32$ segmentů a délkou spojnice $N = 128$ segmentů

Momentka náhodně vybrané konformace pro větvený polymer tvaru-H se stejně dlouhými úseky pro $N = 80$ segmentů je na obrázku 4.10, pro větvený polymer tvaru-H se stejně dlouhými úseky pro $N = 320$ segmentů je na obrázku 4.11, pro větvený polymer tvaru-H s délkou ramen $N = 32$ segmentů a délkou spojnice $N = 16$ segmentů je na obrázku 4.12 a pro větvený polymer tvaru-H s délkou ramen $N = 32$ segmentů a délkou spojnice $N = 128$ segmentů je na obrázku 4.13. Simulovali jsme větvený polymer H-tvaru se

stejně dlouhými úseky o 50, 100, 200, 300 a 400 segmentech a větvený polymer H-tvaru s fixní délkou ramen o $N = 32$ segmentech a proměnou délkou spojového úseku o 8, 16, 32, 64, 128, 256 segmentech. Výsledky simulací a jejich směrodatné odchylky pro větvený polymer H-tvaru se stejně dlouhými úseky jsou uvedeny v tabulce 4.4 a větvený polymer H-tvaru s fixní délkou ramen a proměnou délkou spojového úseku jsou uvedeny v tabulce 4.5. Grafické znázornění log-log výnosu výsledků simulace s teoretickou škálovací relací je pro větvený polymer H-tvaru se stejně dlouhými úseky uveden na obrázku 4.14.

Pro větvený polymer H-tvaru se všemi úseky stejně dlouhými by měl podle literatury exponent ν vycházet 0,588 [8]. Vypočítaná data jsme proložili rovnicí $\langle R_g^2 \rangle = BN^{2\nu}$, kde jsme opět pro jednoduchost zanedbali 1. korekční člen. Námí určený exponent ν je 0,611. Koeficient B je 0,103.

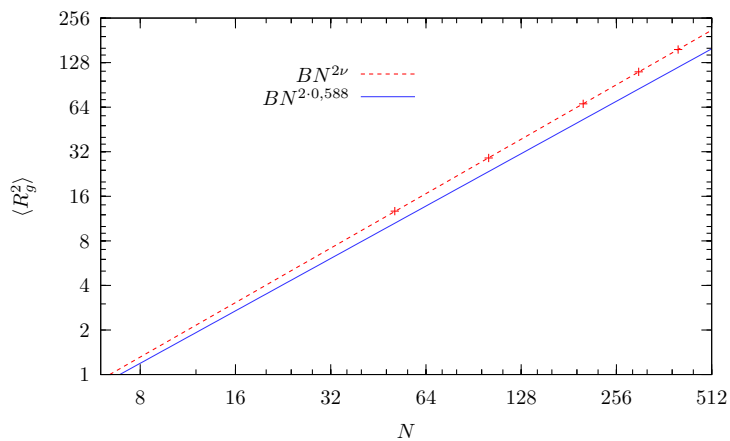
Vypočtené hodnoty pro větvený polymer H-tvaru s fixní délkou ramen a proměnou délkou spojového úseku spolu ostatními simulačními daty jsme vynesli do log-log grafu na obrázku 4.15. Z souhrnného grafu je zřejmé, že gyrační poloměr nezávisí pouze na počtu segmentů, ale i na architektuře polymeru. Pokud se všechny lineární úseky simulovaných architektur zvětšují rovnoměrně, je log-log závislost gyračního poloměru na celkovém počtu segmentů přibližně lineární. Pro konstantní celkový počet segmentů N roste gyrační poloměr s rostoucí průměrnou vzdáleností mezi volnými konci simulovaných architektur (lineární řetězec N , tříramenná hvězdice $0,667 N$, H stejně délky $0,533 N$, čtyřramenná hvězdice $0,5 N$). Větvený polymer tvaru H s proměnou délkou středního úseku je v grafu označen jako H-32. Pro malé délky spojnice se jeho chování blíží chování čtyřramenné hvězdice. S narůstající délkou spojnice (zvyšujícím se počtem segmentů) se jeho chování mění a přechází přes větvený polymer tvaru H se stejnými délkami úseků, tříramennou hvězdici až k lineárnímu řetězci. Kde jsou délky ramen zanedbatelné vůči délce spojnice.

| N | $\langle R_g^2 \rangle$ | $\sigma(R_g^2)$ |
|-----|-------------------------|-----------------|
| 50 | 12.71 | 0.70 |
| 100 | 29.04 | 0.89 |
| 200 | 67.43 | 1.13 |
| 300 | 110.86 | 1.30 |
| 400 | 157.03 | 1.42 |

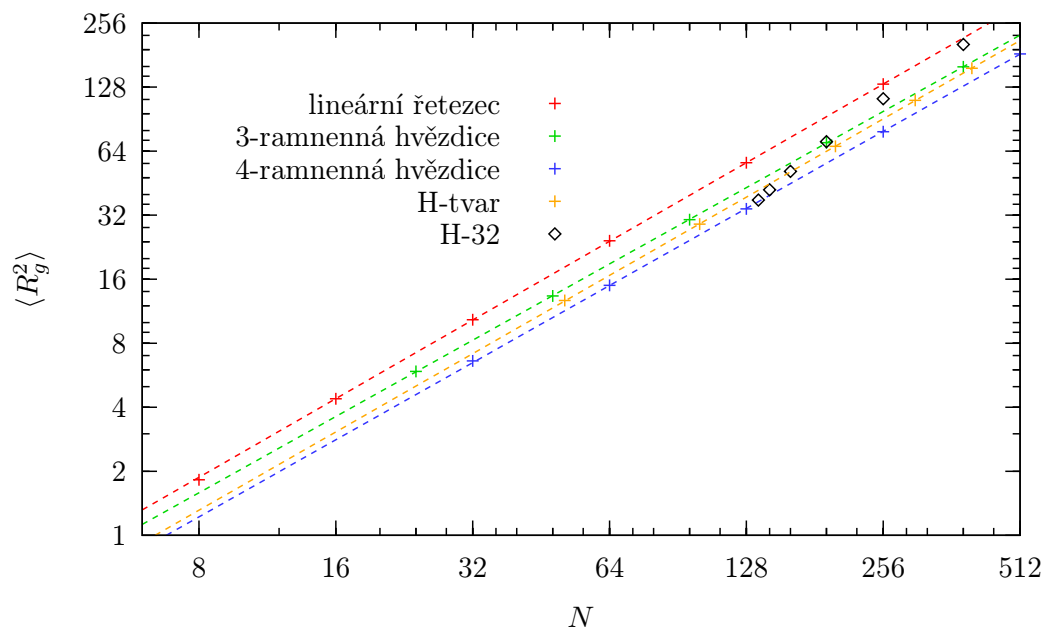
Tabulka 4.4: Výsledky simulací pro větvený polymer tvaru-H se stejně dlouhými úseky

| N | $\langle R_g^2 \rangle$ | $\sigma(R_g^2)$ |
|-----|-------------------------|-----------------|
| 136 | 37.68 | 0.87 |
| 144 | 42.09 | 0.93 |
| 160 | 51.40 | 1.05 |
| 192 | 70.92 | 1.25 |
| 256 | 112.83 | 1.49 |
| 384 | 202.00 | 1.76 |

Tabulka 4.5: Výsledky simulací pro větvený polymer tvaru-H s délkou ramen $N = 32$ segmentů a proměnou délkou spojnice



Obrázek 4.14: Závislost $\langle R_g^2 \rangle$ na N pro větvený polymer tvaru-H se stejně dlouhými úseky



Obrázek 4.15: Souhrnný graf závislosti $\langle R_g^2 \rangle$ na N

5 Závěr

Vytvořili jsme program schopný generovat libovolné větvené architektury a počítat střední hodnotu kvadrátu jejich gyračního poloměru. Jeho správnost jsme ověřili na čtyřech různých architekturách (lineárním řetězci, třiramenné hvězdici, čtyřramenné hvězdici a větveném polymeru tvaru H) jejichž škálování je známo. Předběžná studie ukazuje, že R_g závisí nejen na velikosti, ale i na architektuře polymerního řetězce. Škálovací exponent je stejný pro lineární polymer, hvězdice i větvený polymer tvaru H. Větvený polymerní řetězec tvaru H s fixní délkou ramen a proměnou délkou středního dílu, spojnice, nemá konstantní škálovacího exponent ν . Charakter architektury se s rostoucí délkou středního dílu mění od charakteru čtyřramenné hvězdice pro krátký střední díl až k charakteru lineárního řetězce pro dlouhý střední díl.

Program bude dále rozšířen pro výpočet i jiného než atermálního rozpouštědla, kde budou uvažovány interakční energie segmentů. Následně bude upraven pro výpočet GPC koeficientů [17]. Získaná data pak přispějí k lepší analýze GPC experimentů, ve kterých kolonou současně procházejí polymerní molekuly různé architektury o stejném hydrodynamickém poloměru.

Literatura

- [1] Rubinstein M., Colby R. H.: *Polymer Physics*, Oxford University Press, 2003.
- [2] Binder K.: *Monte Carlo and Molecular Dynamics in Polymer Science*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [3] Frenkel D., Smit B.: *Understanding Molecular Simulation From Algorithm to Application*, Academic Press, New York, 1996.
- [4] Nezbeda I., Kolafa J., Kotrla M.: *Úvod do počítačových simulací Monte Carlo a molekulární dynamiky*, Karolinum, Praha, 2003.
- [5] Flyvbjerg, H., Petersen H. G.: *Error Estimates on Averages of Correlated Data*, J. Chem. Phys., **91**, 461, 1989.
- [6] Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W.: *Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains*, The Journal of Chemical Physics, **23**, 2, 1955.
- [7] Gennes P. G de.: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, 1979.
- [8] Bishop M., Saltiel J. C.: *Radius of Gyration of Uniform H-comb Polymers in Two and Three Dimensions*, The Journal of Chemical Physics, **99**, 11, 9170–9171, 1993.
- [9] Konkolewicz D., Gilbert G. R., Gray-Whale A.: *Randomly Hyperbranched Polymers*, Physical Review Letters, **98**, 238301, 2007.
- [10] Lue L, Prausnitz M. J.: *Structure and Thermodynamics of Homogeneous-Dendritic-Polymer Solutions: Computer Simulation, Integral-Equation, and Lattice-Cluster Theory*, Macromolecules, **Vol. 30**, 6650–6657, 1997.
- [11] Rouault Y., Borisov V. O.: *Comb-Branched Polymers: Monte Carlo Simulation and Scaling*, Macromolecules, **Vol. 29**, 2605–2611, 1996.

- [12] Fritzing B., Appelhans D., Voit B., Scheler U.: *Core Functionality and Scaling Behavior of Lysine Dendrimers*, Macromolecular Rapid Communication, **Vol. 26**, 1647–1650, 2005.
- [13] Radke W., Müller A. H. E.: *Mean Square Radius of Gyration and Hydrodynamic Radius of Jointed Star (Dumbbell) and H-comb Polymers*, Macromol. Theory Simul., **5**, 759–769, 1996.
- [14] Herout P.: *Učebnice jazyka C –1. díl*, Kopp, České Budějovice, 2006.
- [15] Herout P.: *Učebnice jazyka C –2. díl*, Kopp, České Budějovice, 2004.
- [16] Sedgewick R.: *Algoritmy v C*, Sofftpress, 2003.
- [17] Radke W.: *Simulation of GPC-Distribution Coefficients of Linear and Star-Shaped Molecules in Spherical Pores*, Macromolecules, **10**, 668–675, 2001.