

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

*На правах рукопису*

**БЛАВАЦЬКА Вікторія Богданівна**

УДК 538.9; 539.2

**КОНФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ ПОЛІМЕРІВ:  
АНАЛІТИЧНІ ТА ЧИСЕЛЬНІ ПІДХОДИ**

01.04.02 – теоретична фізика

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

ЛЬВІВ – 2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України

- Науковий консультант – доктор фізико-математичних наук, професор **Головач Юрій Васильович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, завідувач лабораторії статистичної фізики складних систем
- Офіційні опоненти – габілітований доктор, професор **Берш Бертран**, Інститут Жана Ламура, Університет Лотарингії (м. Нансі, Франція), лабораторія статистичної фізики
- доктор фізико-математичних наук, професор **Вакарчук Іван Олександрович**, Львівський національний університет ім. Івана Франка, завідувач кафедри теоретичної фізики
- член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Лев Богдан Іванович**, Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України, завідувач відділу синергетики

Захист відбудеться “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2014 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д **35.156.01** при Інституті фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79011, м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026 м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2013 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,  
кандидат фіз.-мат. наук



Т.Є. Крохмальський

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Дисертаційна робота присвячена теоретичному дослідженню та комп'ютерному моделюванню складних полімерів – об'єктів, що відіграють важливу роль у низці біологічних, хімічних та фізичних явищ. Під поняттям “складний полімер” розуміється складність топології макромолекул (полімерні сітки, галужені зіркові полімери) та хімічного складу (багатокомпонентні гетерополімери, поліамфоліти). Значна увага у роботі приділяється аналізу впливу просторових неоднорідностей середовища у формі складних фрактальних структур на конформаційні властивості полімерних макромолекул у розчинах.

**Актуальність теми.** Конформаційні властивості полімерних макромолекул на великих просторових та часових масштабах є основним предметом дослідження статистичної фізики полімерів. Багато полімерів, які зустрічаються у хімічній та біологічній фізиці, характеризуються лінійною хімічною архітектурою, і поведуться як гнучкі ланцюжки (зокрема, це синтетичні полімери із вуглецевою основою, наприклад поліетилен). Встановлено, що для довгих гнучких полімерних ланцюжків в умовах хорошого розчинника усереднення за ансамблем можливих конформацій визначає клас універсальності полімерного клубка. В цьому режимі, при статистичному описі молекул у просторі вимірністю  $d$  знайдено ряд важливих характеристик, що є універсальними, тобто незалежними від деталей хімічної структури полімерів [P.-G. de Gennes // *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell University Press, 1979; J. des Cloizeaux and G. Jannink. // *Polymers in Solutions: Their Modelling and Structure*. Oxford: Clarendon Press, 1990]. Прикладом такої величини є, зокрема, скейлінговий показник  $\nu_{coil} \cong 3/(d + 2)$ , який визначає степеневу поведінку ефективного радіусу молекули  $R$  (що є важливим при визначенні транспортних та каталізаторних властивостей полімерів) відносно кількості складових ланок – мономерів  $N$ :  $R \sim N^{\nu_{coil}}$ . Подібні степеневі закони знайдено також при аналізі поведінки полімерних макромолекул більш складної, галуженої структури. Найпростішими представниками класу галужених полімерів є так звані зіркові полімери, дослідження яких мають близьке відношення до опису гелів, міцел та інших полімерних сурфактантних систем [G. S. Grest et al. // *Adv. Chem. Phys.*, 1996, **94**, 67]. Скейлінгові властивості зіркових полімерів керуються цілим спектром універсальних показників, що також визначають поведінку полімерних мереж більш складної структури [B. Duplantier // *J. Stat. Phys.*, 1989, **54**, 581].

Іншими прикладами універсальних величин при статистичному описі полімерів є деякі топологічні характеристики форми типової конформації молекули в розчині (зокрема, так звана асферичність  $A_d$ ), що відіграють важливу роль при визначенні гідродинамічних та в'язкоеластичних властивостей полімерних рідин [J. G. Kirkwood // *J. Polymer. Sci.*, 1954, **12**, 1; J. A. Aronovitz and D. R. Nelson // *J. Physique*, 1986, **47**, 1445]. Гнучкі полімерні макромолекули у хороших розчинниках у режимі полімерного клубка набувають складної анізотропної форми, і не можуть моделюватись на великих просторових масштабах як сферичні частинки.

Встановлено, що нижче критичної  $\theta$  – температури, макромолекули переходять до конформаційного стану компактної глобули. Дослідження особливостей фазового переходу “клубок-глобула” є однією із фундаментальних задач сучасної полімерної фізики [А.Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов // *Статистическая физика макромолекул*. Москва: Наука, 1989] і глибоко пов'язане, зокрема, із проблемами біологічної активності та згортання протеїнів. Об'єктом значного зацікавлення є дослідження конформаційних переходів у гетерополімерах, складовими ланками яких є групи мономерів суттєво різної хімічної природи (наприклад, поліамфолітах [А. V. Dobrynin et al. // *J. Polym. Sci. B*, 2004, **42**, 3513]: далекосяжна природа кулонівських взаємодій між зарядженими мономерами призводить до цілої низки нетривіальних фазових переходів). Інший приклад конформаційних переходів можна знайти при дослідженні поведінки полімерів поблизу адсорбуючих поверхонь [E. Eisenriegler et al. // *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 6296], розуміння якої є важливим, зокрема, в технологічних процесах (адгезія, стабілізація колоїдних розчинів) та біологічній фізиці (адсорбція протеїнів на мембранах).

Значний прогрес у кількісному теоретичному аналізі універсальних конформаційних властивостей макромолекул було досягнуто завдяки роботам П.-Ж. де Жена, де показано тісний зв'язок між статистикою полімерів і критичною поведінкою так званої  $m$ -векторної спінової моделі, що досліджується у границі  $m \rightarrow 0$  (полімерна границя). Це дозволило застосувати потужний підхід теоретико-польової ренормалізаційної групи, розвинений для кількісного опису критичної поведінки спінових систем, до аналізу конформаційних властивостей полімерних макромолекул, і отримати, зокрема, значення критичних показників лінійних та зіркових полімерів [R. Guida and J. Zinn-Justin // *J. Phys. A*, 1998, **31**, 8103; C. von Ferber and Yu. Holovatch, *Theor. Math. Phys.* 1996, **109**, 1274] із високою точністю та у хорошому узгодженні із експериментом. Чисельні дослідження конформаційних властивостей полімерних макромолекул зручно проводити, базуючись на дискретній ґратковій моделі випадкових блукань без самоперетинів (self-avoiding random walks – SAWs), що дозволяє із високою точністю отримати кількісні значення низки статистичних характеристик полімерів в рамках потужних сучасних чисельних підходів (таких, як збіднено-збагачений алгоритм Розенблюта [P. Grassberger // *Phys. Rev. E*, 1997, **56**, 3682]).

У реальних фізичних процесах однією із важливим проблем є врахування впливу структурних неоднорідностей (домішок) у середовищі на поведінку систем. У фізиці полімерів, для прикладу, важливим є розуміння поведінки макромолекул у колоїдних розчинах [P.N. Pusey and W. van Megen // *Nature*, 1986, **320**, 340] чи поблизу мікропористих мембран [G. Guillot, L. Leger, and F. Rondelez // *Macromolecules*, 1985, **18**, 2531]. Приклад такого невпорядкованого (пористого) середовища можна знайти, зокрема, при дослідженні конформаційних особливостей протеїнів у клітинному середовищі [R. J. Ellis and A P. Minton // *Nature*, 2003, **425**, 27]. Використовуючи дані рентгенівської кристалографії та кріо-електронної мікроскопії неглобулярних протеїнів у природних (зокрема, клітинних) середовищах, було знайдено [M. Rawat and P. Biswas // *J. Chem. Phys.* 2009, **131**,

165104], що більшість макромолекул характеризуються універсальними параметрами розміру та форми, які відрізняються від відповідних значень в ідеальних чистих розчинниках. Дослідження поведінки полімерів поблизу неупорядкованих поверхонь є дуже важливим, оскільки більшість субстратів, з якими маємо справу у фізичних процесах, є енергетично (або структурно) неупорядкованими. Структурні неоднорідності суттєво впливають на особливості агрегації протеїнів та конформаційних переходів в основний стан глобули [A. Horwich // *Nature*, 2004, **431**, 520].

Вплив структурної неоднорідності середовища на універсальні конформаційні властивості та особливості поведінки макромолекул в області конформаційних фазових переходів в рамках теоретичних підходів на сьогодні недостатньо досліджено. Відомо [Yu. Kim // *J. Phys. C*, 1983, **16**, 1345], що структурний безлад у вигляді точкових нескорельованих дефектів низької концентрації не змінює класу універсальності полімерних систем. Численні аналітичні та чисельні дослідження вказують на те, що лише у присутності дефектів, скорельованих на мезоскопічних масштабах, що призводять до появи так званих протяжних неоднорідностей [V. Blavats'ka, C. von Ferber, and Yu. Holovatch // *Phys. Rev. E*, 2001, **64**, 041102], а також складних фрактальних структур [S.B. Lee, H. Nakanishi, and Yu. Kim // *Phys. Rev. B*, 1989, **39**, 9561], призводить до нового класу універсальності гнучких лінійних полімерних макромолекул. Однак, особливості впливу структурного безладу на універсальні конформаційні властивості полімерів складної галуженої структури (зіркових полімерів) та гетерополімерів, а також на особливості конформаційних переходів типу “клубок-глобула” та переходу в адсорбований стан макромолекул майже не досліджувались аналітично, і більшість принципів питань досі залишається нерозв'язаними. Таким проблемам і присвячено дисертаційну роботу.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України, із науковою тематикою якого пов'язаний вибраний напрямок досліджень. Представлені в дисертації результати отримані згідно планів робіт в рамках бюджетних тем НАН України “Особливості критичної поведінки конденсованих систем під впливом зовнішнього поля, структурного безладу, фрустрацій та анізотропії” № 0105U002081 (2005-2007 рр.), “Динамічні властивості багатокомпонентних флюїдів та особливості їх поведінки в просторово-обмежених системах” № 0106U001114 (2006-2008 рр.), “Розвиток і застосування методів аналітичної теорії та комп'ютерного експерименту для опису явищ переносу в іон-електронних системах” № 0107U002081 (2007-2011 рр.), теми наукових досліджень за відомчою тематикою “Конформаційні структурні переходи та адсорбція на пористих поверхнях в розчинах напівгнучких полімерів” № 0111U003212 (2011 р.), “Аналітичні та чисельні дослідження скейлінгових властивостей та фазових переходів у багаточастинкових системах” № 0108U001152 (2008-2012 рр.), “Розвиток теорії складних плинів та міжфазних областей: фазова поведінка, структурні, термодинамічні та динамічні властивості” № 0109U001058 (2009-2013 рр.); проекту “Монте-Карло симуляції самоунікаючих блукань на перколяційному

кластері” № MIF1-CT-2006-021867 Європейського фонду ім. Марії К'юрі (2008-2009), гранту фонду Александра фон Гумбольдта (2007-2008) та програми співпраці дослідницьких груп в рамках фонду Александра фон Гумбольдта з Інститутом Теоретичної фізики Університету Лейпцига, Німеччина (2012-2014 рр.), проекту FP7 EU IRSES № 269139 “Динаміка та явища кооперації в складних фізичних та біологічних середовищах” (2011-2015 рр.).

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є створення теорії та комп'ютерне моделювання полімерних макромолекул, яким притаманна складність топології (полімерні сітки, галужені полімери) та хімічного складу (багатокомпонентні гетерополімери), а також аналіз впливу структурних неоднорідностей у формі дефектів, скорельованих на мезоскопічних масштабах, і складних фрактальних структур, на універсальні конформаційні властивості та особливості конформаційних фазових переходів у макромолекулах. Завданнями роботи є:

- Кількісний аналіз мультифрактальних властивостей граткової моделі лінійного полімерного ланцюжка на розведених перколяційних гратках в рамках чисельного підходу.
- Дослідження особливостей фазового переходу “клубок-глобула” моделі лінійного полімерного ланцюжка на перколяційних гратках, а також аналіз поведінки молекул під дією прикладених сил розтягу в околі  $\theta$  – температури.
- Аналіз впливу структурних неоднорідностей, скорельованих на мезоскопічних масштабах, на конформаційні властивості гілчастих полімерів на прикладі  $f$ -гілкових зіркових полімерів та кополімерів у хороших розчинниках та отримання аналітичних оцінок спектру зіркових критичних показників.
- Дослідження універсальних характеристик розміру та форми лінійних та зіркових макромолекул у розчинах в присутності складних просторових неоднорідностей, зокрема аналіз впливу структурного безладу середовища на статичну функцію розсіяння на полімерах.
- Кількісний опис особливостей фазового переходу в адсорбований стан гнучких полімерних макромолекул поблизу частково проникних невпорядкованих фрактальних поверхонь із перколяційною концентрацією домішок.
- Дослідження властивостей гетерополімерів в рамках двокомпонентної граткової моделі, аналіз особливостей конформаційних переходів в залежності від взаємної концентрації мономерів обох типів та температури розчину.
- Аналіз конформаційних властивостей поліамфолітів у розчинах в присутності далекосяжно-скорельованих структурних дефектів на основі неперервної моделі випадково зарядженого ланцюжка із неекранованою електростатичною взаємодією.

Об'єктом дослідження є складні полімерні макромолекули в невпорядкованих середовищах. Предмет дослідження – аналіз впливу структурних неоднорідностей середовища у формі складних фрактальних структур на універсальні конформаційні властивості та особливості конформаційних фазових переходів у лінійних і зіркових полімерних макромолекулах та в гетерополімерах, зокрема поліамфолітах. У роботі застосовуються як аналітичні, так і чисельні методи дослідження: підхід теоретико-польової ренормалізаційної групи із методикою функціонального інтегрування та пересумовування асимптотично розбіжних рядів ренормгрупових функцій, метод прямого полімерного перенормування та чисельний підхід, що базується на збіднено-збагаченому алгоритмі Розенблюта.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

У роботі вперше в рамках чисельного підходу показано мультифрактальність граткової моделі випадкових блукань без самоперетинів на перколяційному кластері. Отримано кількісні оцінки спектру показників, що визначають вищі моменти розподілу відвіданих траєкторією вузлів кластера в хорошому узгодженні із аналітичними передбаченнями.

Досліджено особливості конформаційних переходів "клубок-глобула" гнучких лінійних полімерних ланцюжків у невпорядкованих середовищах в рамках моделі SAW на перколяційних гратках та вперше отримано чисельні оцінки критичної температури  $\theta$  – переходу для випадку вузлової перколяції. Вперше проаналізовано особливості  $\theta$  – переходів під дією прикладених сил розтягу в рамках цієї моделі та отримано критичне значення сили розтягу, вище якого перехід в компактний стан неможливий.

Вперше аналітично досліджено універсальні ротаційно інваріантні характеристики розміру та форми гнучких полімерних макромолекул в розчині у присутності структурних неоднорідностей, скорельованих на мезоскопічному масштабі, та кількісно показано зростання асиметрії типових просторових конфігурацій макромолекул.

Вперше в рамках теоретико-польового ренормгрупового підходу доведено еквівалентність впливу замороженого та відпаленого безладу на скейлінгові властивості полімерних макромолекул

Отримано кількісні оцінки спектру критичних показників, що визначають скейлінгову поведінку  $f$ -гілкових зіркових макромолекул у хорошому розчиннику у присутності далекосяжно-скорельованого безладу, із застосуванням як підходу прямого полімерного перенормування, так і теоретико-польового ренормгрупового підходу. Передбачено явище розділення суміші лінійних та зіркових полімерів однакової молекулярної ваги у розчині, частина якого перебуває в пористому середовищі.

Проаналізовано вплив далекосяжно-скорельованого безладу в розчині на статичну функцію розсіяння на  $f$ -гілкових зіркових макромолекулах. Зокрема, показано, що зростання скорельованості безладу призводить до зменшення відмінностей між ефективним лінійним розміром лінійних та зіркових полімерів тієї ж молекулярної ваги.

Вперше досліджено особливості фазового переходу в адсорбований стан гнучких полімерних макромолекул поблизу частково проникної неупорядкованої фрактальної поверхні у формі перколяційного кластера. В рамках чисельного підходу отримано оцінку температури переходу в адсорбований стан та підтверджено сповільнення процесу адсорбції у випадку, коли фрактальна вимірність субстрату є меншою аніж Евклідова вимірність поверхні.

Вперше досліджено скейлінгові властивості заряджених полімерів (поліамфолітів) у середовищі в присутності далекосяжно-скорельованих структурних дефектів. В рамках підходу прямого полімерного перенормування проаналізовано особливості конформаційних переходів, які можуть спостерігатись в поліамфолітах у неупорядкованому середовищі.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані в роботі аналітичні та чисельні оцінки універсальних характеристик розміру та форми полімерних макромолекул в розчинах у присутності складних структурних неоднорідностей можуть бути використані для опису гідродинамічних та в'язкоеластичних властивостей полімерних рідин, а також каталізаторних і транспортних властивостей біополімерів. Кількісний опис особливостей поведінки макромолекул в околі фазових переходів із розгорнутого в компактний стан у присутності безладу є важливим, зокрема, при аналізі проблем біологічної активності та згортання протеїнів в неупорядкованих клітинних середовищах. Результати дослідження процесу адсорбції полімерів на неупорядкованих фрактальних поверхнях є важливими з технологічної точки зору при описі процесів адгезії, стабілізації колоїдних розчинів, а також при аналізі поведінки біополімерів поблизу частково проникних пористих мембран.

У роботі аналітично доведено еквівалентність впливу відпаленого та замороженого типів безладу на скейлінгові властивості макромолекул, що дозволить при подальших дослідженнях полімерних систем обмежуватись більш простим в обчисленнях випадком відпаленого безладу.

Дисертаційна робота має важливе методологічне значення, оскільки в ній вперше потужний числовий підхід збіднено-збагаченого алгоритму Розенблюта узагальнено для випадку неупорядкованих ґраток і отримано надійні кількісні оцінки конформаційних властивостей полімерних макромолекул в неупорядкованих середовищах. Також аналітичний підхід прямого полімерного перенормування вперше узагальнено для кількох нетривіальних взаємодій (кількох констант зв'язку), зокрема на випадок далекосяжної неекранованої електростатичної взаємодії між мономерами, а також для моделі зіркових полімерів. Ці результати будуть корисними при подальших дослідженнях полімерів складної структури у розчинах в присутності структурних неоднорідностей.

**Особистий внесок здобувача.** У роботах, виконаних спільно із співавторами, внесок здобувача визначається таким чином. У роботах [5-7,11,12,14,15,18,21,22,26] здобувачу належить розробка програмних кодів для конструювання перколяційного кластера та збіднено-збагаченого алгоритму Розенблюта, узагальненого на випадок неупорядкованих ґраток; окрім того, в роботах [5-7,11,15] – отримання значень



показників законів скейлінгу та спектру мультифрактальних показників SAW на перколяційних ґратках, в роботах [12,18] обчислення оцінок критичної температури  $\theta$ -переходу та побудова фазових діаграм співіснування розтягнутих та компактних станів SAW на перколяційних ґратках під дією сил розтягу, в роботі [14] – обчислення значень універсальних характеристик розміру та форми моделі SAW, в роботах [21,22] – обчислення значення температури переходу в адсорбований стан та кросоверного показника, в роботі [26] – оцінка значень критичних температур переходу із розтягнутого в компактний стан в рамках ґраткової моделі гетерополімера та побудова фазових діаграм. В роботі [1] здобувачу належить обчислення однопетлевих ренормгрупових функцій SAW на перколяційних ґратках та в середовищі із далекосяжно-скорельованим безладом. В роботах [2,8] здобувачем проведено розрахунок ренормгрупових функцій моделі зіркового полімера в середовищі із далекосяжно-скорельованим безладом, вибір та застосування процедури пересумовування, в роботах [4,17] – отримання ренормгрупових функцій моделі зіркових кополімерів та обчислення скейлінгових показників у однопетловому наближенні. В роботах [13,16] здобувачем здійснено обчислення відношень критичних амплітуд  $m = 0$ -компонентної спінової моделі та отримання виразів для універсальних характеристик розміру та форми полімерів в середовищі із далекосяжно-скорельованим безладом. В роботі [19] здобувачу належить обчислення відношення радіусів ґірації лінійного та зіркового полімера в середовищі із далекосяжно-скорельованим безладом в рамках підходу прямого перенормування, в роботі [24] – обчислення ренормгрупових функцій та отримання скейлінгових показників моделі поліамфоліта у середовищі із скорельованим безладом. В роботах [3,10] здобувачем проведено пересумовування статичних двопетлевих ренормгрупових функцій  $m$ -компонентної спінової моделі та обчислення критичного значення параметра  $m$ . В роботах [20,23] здобувачу належить постановка задачі та участь в розробці методу і написанні програмного коду, окрім того, в роботі [20] – обчислення фугативності та функції розподілу кількості найближчих контактів в рамках ґраткової моделі напівгнучкого ланцюжка.

Здобувач брала безпосередню участь в аналізі та інтерпретації усіх результатів отриманих при дослідженні.

**Апробація роботи.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на таких наукових зустрічах: MECO30: 30th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Cortona, Italy, 2005); PLM MP 2005, Physics of liquid Matter: Modern Problems (Kyiv, Ukraine, 2005); 8th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics (Leipzig, Germany, 2007); 72nd DPG Annual Meeting of the Condensed Matter Section (Berlin, Germany, 2008); 11th International Workshop on Complex Systems (Andalo (Trento), Italy, 2008); MECO33: 33th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Puchberg/Wels, Austria, 2008); ENRAGE 2008: Meeting on Random Geometry and Random Matrices (Oxford, Great Britain, 2008), 10th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics (Leipzig, Germany, 2009); 22nd Annual

Workshop on Recent Developments in Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics (Athens, USA, 2009); MECO36: 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Lviv, Ukraine, 2011); 12th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics (Leipzig, Germany, 2011); 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Application (Lviv, Ukraine, 2012); 13th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics (Leipzig, Germany, 2012); 76th DPG Annual Meeting of the Condensed Matter Section (Berlin, Germany, 2012), MECO38: 38th Conference on of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Trieste, Italy, 2013), а також на семінарах Інституту теоретичної фізики (Ляйпціг, Німеччина), Інституту фізики та астрономії (Потсдам, Німеччина), Центру прикладної математики Університету Ковентрі (Великобританія), кафедри теоретичної фізики Львівського національного університету ім. І. Франка та Інституту фізики конденсованих систем НАН України.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 24 журнальні статті, 2 препринти та 18 тез конференцій. Перелік основних публікацій подано в кінці автореферату.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів основної частини, висновків та списку використаних джерел. Робота викладена на 282 сторінках, включає бібліографічний список, що містить 389 найменувань у вітчизняних та закордонних виданнях.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено актуальність обраної теми досліджень, сформульовано мету і задачі роботи, відзначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** здійснено огляд робіт, присвячених аналітичному та експериментальному дослідженню конформаційних властивостей полімерних макромолекул. Розділ складається з двох частин. У першій частині проаналізовано результати досліджень скейлінгових властивостей та універсальних топологічних характеристик полімерів та гетерополімерів лінійної та галуженої структури в хороших розчинниках, а також конформаційних переходів в полімерах. У другій частині розділу розглянено роботи, які стосуються особливостей скейлінгової поведінки макромолекул у середовищах в присутності структурних неоднорідностей. Відзначено, що у випадку складних полімерних макромолекул у структурно неупорядкованих середовищах багато принципів питань досі залишається нерозв'язаними.

У **другому розділі** проведено чисельні дослідження скейлінгових та мультифрактальних властивостей гнучких лінійних полімерних макромолекул у хороших розчинниках в присутності просторових неоднорідностей в рамках моделі випадкових блукань без самоперетинів (SAW) на випадково розведених ґратках. Загальні характеристики моделі подано у підрозділі 2.1. Оскільки встановлено, що при слабкій концентрації домішкових вузлів (заборонених для SAW) конформаційні

властивості полімерів є такими ж, як на чистих ґратках, особливо цікавим є випадок, коли концентрація чистих (дозволених) вузлів дорівнює критичній  $p_c$ , при якій у системі виникає перколяційний кластер фрактальної структури, що пронизує ґратку у всіх координатних напрямках. Для прикладу, для простих кубічних ґраток  $p_c = 0.31160$  [P. Grassberger // *J. Phys. A*, 1992, **25**, 5867], а фрактальна вимірність кластера  $d_{p_c}^F = 2.51(2)$  [P. Grassberger // *J. Phys. A*, 1986, **19**, 1681]. Модель перколяції вже довгий час служить парадигмою для опису неупорядкованих систем.

У підрозділі 2.2 запропоновано і розвинено алгоритм пошуку перколяційних кластерів на ґратці при критичній концентрації  $p_c$ , що базується на ідеї вузлових міток Хошена та Копельмана [J. Hoshen and R. Kopelman // *Phys. Rev. E*, 1976, **14**, 3438]. Для дослідження конформаційних властивостей SAW, що здійснюються на кластері, застосовується чисельний алгоритм зростаючого ланцюжка в рамках з'єднено-збагаченого методу Розенблюта (PERM), деталі якого описано в підрозділі 2.3. У цьому підході, кожен  $n$ -й мономер поміщується у випадково обраний сусідній вузол попереднього ( $n-1$ )-го мономера ( $n < N$ , де  $N$  - загальна довжина ланцюжка), і збудованій конфігурації на  $n$ -му кроці приписується вага:  $W_n \sim \prod_{l=1}^n m_l$ , де  $m_l$  - кількість сусідніх вузлів ґратки для  $l$ -го мономера, які ще не були відвідані траєкторією і належать перколяційному кластеру. Ефективність алгоритму зумовлена підходом контролю популяцій, що базується на подоланні вагових флуктуацій зростаючого ланцюжка шляхом з'єднання статистики конфігураціями із надто низькими вагами, і збагачення копіями високовагових конфігурацій [P. Grassberger // *Phys. Rev. E*, 1997, **56**, 3682]. У задачах із замороженим (quenched) безладом необхідно здійснювати подвійне усереднення будь-якої спостережуваної величини  $A$ . Спершу проводиться усереднення за всіма можливими сконструйованими траєкторіями SAW на одному перколяційному кластері:  $\langle A \rangle = \frac{1}{C_N} \sum_{conf} A_{conf} W_N^{conf}$ ,  $C_N = \sum_{conf} W_N^{conf}$ , де  $W_N^{conf}$  - вага ланцюжка довжиною  $N$  у біжучій конфігурації  $conf$  (в даній задачі конструювались порядку  $10^6$  траєкторій). Далі, усереднення проводиться за різними реалізаціями безладу, тобто за різними побудованими перколяційними кластерами:  $\overline{\langle A \rangle} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \langle A \rangle_i$ , тут  $M$  - кількість побудованих кластерів, а індекс  $i$  означає, що дану спостережувану величину обчислюють на кластері з номером  $i$ .

Результати наших досліджень подано у підрозділі 2.3. Бувались  $d = 2, 3$ , та 4-вимірні перколяційні ґратки лінійних розмірів  $L_{max} = 300, 200, 50$  відповідно, усереднення здійснювалось за  $M = 1000$  конфігураціями безладу. Застосовуючи лінійну апроксимацію методом найменших квадратів до отриманих даних для усередненої відстані між кінцями траєкторії  $\overline{\langle R_g^2 \rangle}$  як функції довжини ланцюжка, отримано найточніші на сьогодні чисельні значення показників  $\nu_{p_c}(d=2) = 0.782(3)$ ,  $\nu_{p_c}(d=3) = 0.667(3)$ ,  $\nu_{p_c}(d=4) = 0.586(3)$  [5]. Ці величини при кожній вимірності простору є більшими, ніж відповідні значення показників на чистих ґратках: присутність структурних дефектів призводить до набухання полімерних клубків. Варто відзначити, що в підходах чисельних симуляцій можна конструювати перколяційні ґратки лише скінченного лінійного розміру  $L$ , тому, очевидно, на них

можна досліджувати полімерні ланцюжки із довжиною не більшою певного порогового значення:  $N < N_{marg} \sim L^{\frac{1}{\nu_{pc}}}$ . Цей ефект скінченновимірного скейлінгу приймався до уваги при аналізі отриманих даних.

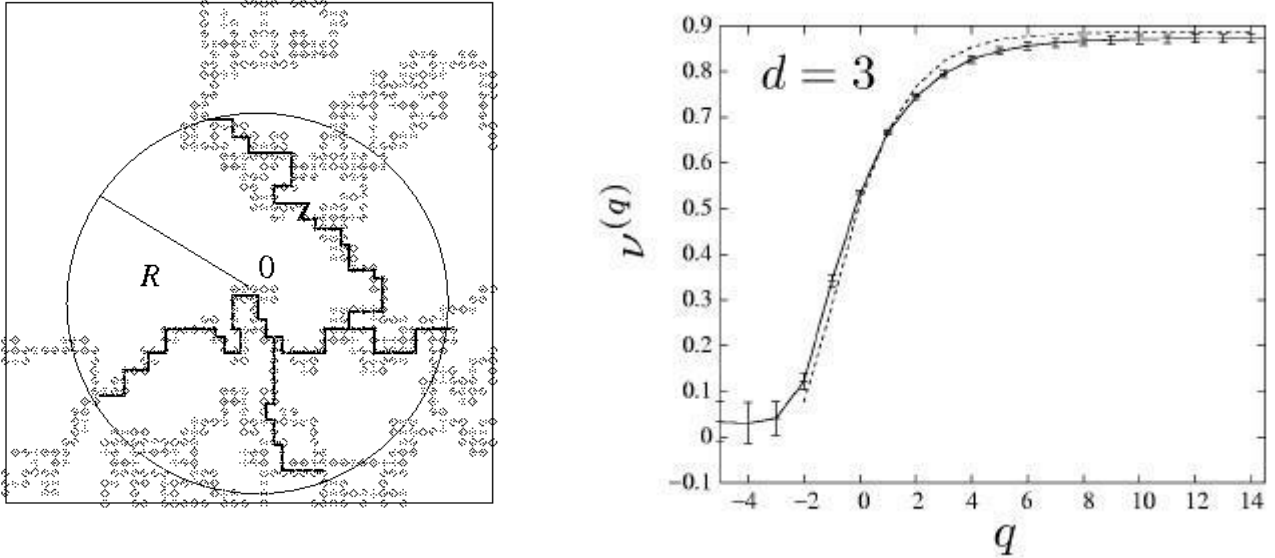


Рис.1 Схематичне зображення різних траєкторій SAW із фіксованою відстанню між кінцями  $R$  на перколяційному кластері (ліворуч) та спектр мультифрактальних показників  $\nu^{(q)}$  як функція  $q$  при  $d = 3$  [6] (праворуч).

При дослідженні фізичних процесів на складних фрактальних носіях, часто спостерігається цікава ситуація співіснування спектру сингулярностей, кожна з яких пов'язана із множиною певної фрактальної вимірності [H. E. Stanley and P. Meakin // *Nature*, 1988, 335, 405]. У таких задачах, існує цілий набір нетривіальних критичних показників, що характеризують різні моменти розподілу спостережуваних величин. Такі властивості часто називають мультифрактальністю. Мультифрактальний спектр показників може бути використаний для опису низки геометричних властивостей фрактальних об'єктів. Далі в підрозділі показано, що чисельний опис моделі випадкових блукань без самоперетинів на перколяційному кластері вимагає введення такого спектру критичних показників. Стартуючи із центра перколяційного кластера і застосовуючи алгоритм PERM, конструювалися всеможливі траєкторії із фіксованою відстанню між кінцями  $R$  (див. рис. 1). Кожному вузлу  $i$  перколяційного кластера надано вагу  $w_i = K(i)/K(R)$ , де  $K(R)$  – сумарна кількість сконструйованих траєкторій SAW довжиною  $R$ ,  $K(i)$  – кількість траєкторій, які проходять саме через цей вузол. Мультифрактальні моменти  $M^{(q)}$  означено наступним чином:  $M^{(q)} = \sum_i w_i^q$ . Після проведення усереднення за різними сконструйованими кластерами, знайдено, що ці моменти підлягають законам скейлінгу:

$$\overline{M^{(q)}} \sim R^{1/\nu^{(q)}} \quad (1)$$

із показниками  $\nu^{(q)}$ , що не залежать тривіально (лінійно) від  $q$ , вказуючи на мультифрактальність SAWs на перколяційному кластері. Для отримання числових оцінок  $\nu^{(q)}$  на базі даних, отриманих нами, застосовується апроксимація методом найменших квадратів, результати для випадку тривимірних ґраток подано на рис. 1. Зокрема, при  $q = 0$ , значення  $1/\nu^{(q)}$  відповідає фрактальній вимірності носія – перколяційного кластера, а при  $q = 1$  відтворюється значення показника  $\nu_{pc}$ , що керує законом скейлінгу ефективного радіуса траєкторії SAW на перколяційному кластері.

**Третій розділ** дисертації присвячено дослідженню топологічних характеристик розміру та форми гнучких лінійних полімерних макромолекул в розчинах у присутності структурних неоднорідностей. У підрозділі 3.1 описано метод, який базується на комбінаторному аналізі проєкцій характеристичного лінійного розміру макромолекули, що вказує на значну анізотропію форми навіть ідеалізованих Гаусових макромолекул у чистих розчинах. У підрозділі 3.2 введено універсальні ротаційно інваріантні характеристики розміру та форми, що означаються як комбінації компонент тензора гірації  $\mathbf{Q}$  [J. A. Aronovitz and D. R. Nelson // *J. Physique*, 1986, **47**, 144]. Прикладом такої величини є асферичність  $A_d = \frac{d}{d-1} \frac{\text{Tr } \hat{\mathbf{Q}}^2}{(\text{Tr } \mathbf{Q})^2}$  (тут  $\hat{\mathbf{Q}} = (\mathbf{Q} - \bar{\lambda} \mathbf{I})$ , де  $\bar{\lambda}$  - середнє власне значення тензора гірації,  $\mathbf{I}$  - одинична матриця). Ця універсальна величина дорівнює нулю для сферичної конфігурації і набуває максимального значення - одиниці для повністю анізотропної стержнеподібної конфігурації, задовольняючи нерівність  $0 \leq A_d \leq 1$ . Іншою ротаційно інваріантною універсальною величиною, яку можна означити у тривимірному просторі, є видовженість  $S = 27 \frac{\det \hat{\mathbf{Q}}}{(\text{Tr } \mathbf{Q})^2}$ . Для видовженої стержнеподібної конформації  $S=2$ , а для повністю сплющеної, дископодібної конформації  $S = -1/4$ . Загалом, значення  $S$  є додатнім для видовжених еліпсоїдоподібних конформацій і від'ємним для сплющених, задовольняючи нерівність  $-1/4 \leq S \leq 2$ . Ще однією інваріантною топологічною характеристикою полімерної макромолекули є відношення відстані між кінцями полімерного ланцюжка  $\overline{\langle R_e^2 \rangle}$  та середньоквадратичного радіуса гірації  $\overline{\langle R_g^2 \rangle}$  (так зване відношення розмірів  $g_d = \frac{\overline{\langle R_e^2 \rangle}}{\overline{\langle R_g^2 \rangle}}$  [T. A. Witten and L. Schäfer // *J. Phys. A*, 1978, **11**, 1843]). Ці універсальні характеристики нарівні з критичними показниками можуть бути обчислені в підході теоретико-польової ренормалізаційної групи.

У підрозділі 3.3 розвинено теоретико-польовий опис моделі полімера в середовищі із далекосяжно-скорельованим безладом. Вважається, що парна кореляційна функція домішок, розташованих у точках із координатами  $x$  та  $y$  спадає на великих віддалях  $|x-y|$  згідно степеневому закону:

$$h(|x - y|) = w_0 |x - y|^{-a}, \quad a < d \quad (2)$$

де  $w_0$  – деяка константа [A. Weinrib and B. I. Halperin // *Phys. Rev. B*, 1983, **27**, 413]. Такий тип безладу може описувати домішки у формі складних структур вимірністю  $d_f = d - a$ , таким чином кореляційна функція із  $a = d - 1$  ( $d - 2$ ) відповідає лініям (площинам) домішок випадкової орієнтації, а нецілі значення  $a$  можуть описувати дефекти у вигляді кластерів фрактальної вимірності. Встановлено, що такий тип безладу чинить нетривіальний вплив на скейлінгові характеристики полімерних ланцюжків і призводить до появи нового класу універсальності [V. Blavats'ka, S. Ferber, and Yu. Holovatch // *Phys. Rev. E*, 2001, **64**, 041102]. У дисертаційній роботі ці дослідження поглиблено і проаналізовано вплив далекосяжно-скорельованого безладу в середовищі на топологічні характеристики форми та розміру макромолекул. А саме, використовуючи аналогію між статистикою полімерів та критичною поведінкою  $m$ -компонентної спінової моделі у границі  $m \rightarrow 0$ , задача про конформаційні властивості полімерного ланцюга у невпорядкованих середовищах досліджувалась, стартуючи із відповідного реплікованого ефективного польового Лагранжіана:

$$L_{\text{dis}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \int d^d x [ (\mu_0^2 |\vec{\phi}_\alpha(x)|^2 + |\nabla \vec{\phi}_\alpha(x)|^2) + \frac{u_0}{4!} (\vec{\phi}_\alpha^2(x))^2 ] + \\ + w_0 \sum_{\alpha, \beta=1}^n \int d^d x d^d y h(|x - y|) \vec{\phi}_\alpha^2(x) \vec{\phi}_\beta^2(y). \quad (3)$$

Тут  $\vec{\phi}_\alpha(x) = \{\vec{\phi}_\alpha^1(x) \dots \vec{\phi}_\alpha^m(x)\}$  –  $m$ -компонентне векторне поле,  $\mu_0^2$  – неперенормована маса,  $u_0$  – константа зв'язку чистої моделі,  $\alpha, \beta$  – реплічні індекси, а останній доданок описує ефективну взаємодію між репліками і містить кореляційну функцію у формі (2). Зазвичай, ефективний лагранжіан типу (3) досліджується у граничному випадку  $n \rightarrow 0$ , що відповідає замороженому безладу. Відзначимо, однак, що інша границя  $n \rightarrow \infty$  також має фізичну інтерпретацію. Справді, як показано у роботі [V. J. Emery // *Phys. Rev. B*, 1975, **11**, 239], ця границя відповідає випадку відпаленого безладу. Таким чином, проблема аналізу скейлінгових властивостей полімерного ланцюжка у двох типах безладу зводиться до дослідження критичних властивостей теорії (3) у полімерній границі  $m \rightarrow 0$  та двох граничних випадках  $n \rightarrow 0$  (заморожений безлад) та  $n \rightarrow \infty$  (відпалений безлад). Одним із шляхів аналізу універсальних властивостей гнучких полімерів є потужний метод теоретико-польової ренормалізаційної групи [J. Zinn-Justin // *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*. Oxford: Clarendon Press, 1996; D. Amit // *Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena*. Singapore: World Scientific, 1984], що описаний у підрозділі 3.4. Цей підхід базується на перенормуванні функцій Гріна  $G_0^{(N,L)}$ , які означено як середні  $N$  компонент поля та  $L$  вставок типу  $\phi^2$  згідно з:

$$\delta \left( \sum k_i + \sum p_j \right) G_0^{(N,L)}(\{k\}; \{p\}, \mu_0^2, \{\lambda_0\}) = \int_0^{\Lambda_0} e^{i(k_i R_i + p_j r_j)} \times \\ \times \langle \phi^2(r_1) \dots \phi^2(r_L) \phi(R_1) \dots \phi(R_N) \rangle d^d R_1 \dots d^d R_N d^d r_1 \dots d^d r_L,$$

тут  $\{k\} = (k_1, \dots, k_L)$ ,  $\{p\} = (p_1, \dots, p_N)$  позначає множину зовнішніх імпульсів,  $\{\lambda_0\}$ -множину неперенормованих констант зв'язку,  $\Lambda_0$  - параметр обрізання, а усереднення проводиться за відповідним лагранжіаном системи. Характерною рисою є виникнення розбіжностей цих функцій у асимптотичній границі  $\Lambda_0 \rightarrow \infty$ . Щоб усунути ці розбіжності та співставити математичні об'єкти із збіжними фізичними величинами, проводиться контрольоване перегруповування рядів теорії збурень для функцій Гріна. Зміна констант зв'язку  $\{\lambda_0\}$  у процесі перенормування визначає потоки у параметричному просторі. При цьому координати стійких фізично досяжних нерухомих точок  $\{\lambda^*\}$  ренормгрупового перетворення відповідають критичним точкам системи, і в них ренормгрупові функції  $\gamma_\phi(\{\lambda\})$ ,  $\gamma_{\phi^2}(\{\lambda\})$  визначають критичні показники. Зокрема, для показників кореляційної функції та сприйнятливості  $m$ -компонентних спінових систем маємо:

$$\begin{aligned} \nu^{-1} &= 2 - \gamma_\phi(\{\lambda^*\}) - \gamma_{\phi^2}(\{\lambda^*\}), \\ \gamma &= \nu \left( 2 - \gamma_\phi(\{\lambda^*\}) \right). \end{aligned}$$

У випадку полімерних систем ( $m = 0$ ), показники  $\nu$  та  $\gamma$  є відповідно показниками законів скейлінгу для ефективного розміру полімерного клубка та кількості всеможливих конформацій макромолекули.

В наших дослідженнях функції Гріна  $G_0^{(N,L)}$  обчислювались в підході теорії збурень і мали вигляд рядів за константами зв'язку  $\{\lambda_0\}$ , внески в які зручно представити за допомогою Фейнманівських діаграм. Порядок розкладу відповідає кількості петель в діаграмному представленні функцій Гріна. Відповідні петлеві інтеграли залежать від типу безладу (форми кореляційної функції у (3)), однак, комбінаторні множники, що фігурують перед кожним петлевым інтегралом, визначаються лише топологією відповідної діаграми. У роботі показано, що діаграми, які містять замкнені петлі, продукують комбінаторні множники, пропорційні до  $m$  або  $mn$ . Важливо відмітити, що реплічний параметр  $n$  з'являється лише у комбінаціях із  $m$ . Ця риса спостерігається при аналізі будь-якої вершинної функції  $G_0^{(N,L)}$  в усіх порядках теорії збурень за константами зв'язку. Таким чином, у полімерній границі  $m \rightarrow 0$ , всі ренормгрупові функції автоматично стають незалежними від  $n$ . Оскільки особливості критичної поведінки моделі (3) визначаються вибором реплічного параметру  $n$ , отримано висновок: при дослідженні моделі у полімерній границі випадки замороженого ( $n \rightarrow 0$ ) та відпаленого ( $n \rightarrow \infty$ ) усереднення стають еквівалентними. Більш того, висновок про незалежність від параметру  $n$  в полімерній границі дозволяє покласти  $n=1$  безпосередньо у вихідному Лагранжіані, що суттєво спрощує процедуру перенормування.

Як показано у роботі Ароновіца та Нельсона [*J. A. Aronovitz and D. R. Nelson // J. Physique, 1986, 47, 1445*], середні значення компонент тензора гірації  $Q$ , які

необхідні для знаходження усереднених параметрів форми полімера  $A_d$ ,  $S$  та  $g_d$ , можна виразити в термінах перенормованих функцій Гріна  $G_R^{(N,L)}$ , зокрема:

$$\langle Q_{ij} \rangle = -\frac{1}{2} \left( \frac{T}{2\tilde{X}} \right)^{2\nu} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma + 2\nu + 2)} \frac{G_{ij}}{G_R^{(2)}(0,0, \{\lambda^*\})},$$

$$\langle Q_{ij} \rangle = -\frac{1}{4} \left( \frac{T}{2\tilde{X}} \right)^{4\nu} \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma + 4\nu + 4)} \frac{G_{ij|kl}}{G_R^{(2)}(0,0, \{\lambda^*\})}.$$

Тут використано наступні позначення:

$$G_{ij} \equiv \frac{\partial}{\partial q^i} \frac{\partial}{\partial q^j} \Big|_{q=0} G_R^{(2,2)}(0,0; \mathbf{q}, -\mathbf{q}; \{\lambda^*\}),$$

$$G_{ij|kl} \equiv \frac{\partial}{\partial q_1^i} \frac{\partial}{\partial q_1^j} \frac{\partial}{\partial q_2^k} \frac{\partial}{\partial q_2^l} \Big|_{q=0} G_R^{(2,4)}(0,0; \mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2; \{\lambda^*\}).$$

$\frac{\partial}{\partial q_1^i}$  позначають диференціювання за  $i$ -ю компонентою вектора  $q_1$ ,  $\nu$  та  $\gamma$  - критичні показники,  $T$  та  $\tilde{X}$  - неуніверсальні величини. Зокрема, асферичність тоді можна виразити в термінах усереднених моментів тензора гірації:

$$\langle A_d \rangle = \frac{\langle Q_{xx}^2 \rangle + d \langle Q_{xy}^2 \rangle - \langle Q_{xx} Q_{yy} \rangle}{\langle Q_{xx}^2 \rangle + d(d-1) \langle Q_{xx} Q_{yy} \rangle}.$$

У підрозділі 3.6 отримано вирази для функцій Гріна  $G_0^{(2,2)}$  та  $G_0^{(2,4)}$  із двома та чотирма вставками  $\phi^2$  відповідно, проведено процедуру перенормування, описану у попередньому підрозділі та отримано вирази для універсальних характеристик форми полімерних макромолекул в різних областях змінних  $a$ ,  $d$  у вигляді розкладів за параметрами  $\varepsilon = 4 - d$ ,  $\delta = 4 - a$ . Показано [13], що в присутності далекосяжно-скорельованого безладу асферичність полімерного ланцюжка може належати до одного з трьох класів універсальності:

$$\overline{\langle A_d^{RW} \rangle} = \frac{1}{2}, \quad \delta < 0, \quad \varepsilon < 0 \quad (4a)$$

$$\overline{\langle A_d^{SAW} \rangle} = \frac{1}{2} + \frac{15 \varepsilon}{512}, \quad \delta < \frac{\varepsilon}{2} \quad (4b)$$

$$\overline{\langle A_d^{LR} \rangle} = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{48} + \frac{13 \delta}{769}, \quad \frac{\varepsilon}{2} < \delta < \varepsilon. \quad (4c)$$



Як видно з виразу (4а), навіть у рамках ідеалізованої моделі Гаусового полімерного ланцюжка ступінь асферичності є доволі високою. Взаємодія ефекту виключеного об'єму призводить до зростання асиметрії форми макромолекули. Оцінивши вплив далекосяжно-скорельованого безладу середовища на значення асферичності (4с), зроблено висновок, що зростання скорельованості безладу призводить до сильнішої асиметрії типової конформації макромолекули. Цей висновок підтверджено чисельно у підрозділі 3.7, де проведено дослідження універсальних характеристик розміру та форми полімерних макромолекул в рамках моделі SAWs на  $d = 2$  та  $3$  – вимірних перколяційних ґратках лінійних розмірів  $L_{max} = 300$  та  $200$ , відповідно, із застосуванням алгоритму PERM, описаного у підрозділі 2.3. Отримані дані подано у табл. 1.

Наші чисельні результати кількісно підтверджують зростання анізотропії типових просторових конфігурацій полімерних макромолекул у розчинах в присутності складних структурних неоднорідностей.

Таблиця 1. Чисельні оцінки відношення лінійних розмірів, усередненої асферичності та видовженості моделі SAWs на перколяційних ґратках [14].

d	$g_d^{pc}$	$\overline{\langle A_d^{pc} \rangle}$	$\overline{\langle S^{pc} \rangle}$
2	$7.96 \pm 0.01$	$0.571 \pm 0.005$	–
3	$7.44 \pm 0.01$	$0.531 \pm 0.005$	$0.743 \pm 0.005$

У **четвертому розділі** проаналізовано вплив структурного безладу середовища на універсальні властивості макромолекул складної галуженої архітектури на прикладі  $f$ -гілкових зіркових полімерів. У підрозділі 4.1 розвинено опис зіркового полімера у середовищі із далекосяжно-скорельованим безладом в рамках неперервної моделі Едвардса [*S.F. Edwards // Proc. Phys. Soc. London, 1965, 85, 613*]. Кожну гілку макромолекули представлено як траєкторію  $\vec{r}_i(s)$ , параметризовану згідно з  $0 \leq s \leq S_i$  ( $i=1, \dots, f$ ). Вважається, що центральну точку галуження зіркового полімера зафіксовано у початку координат:  $\vec{r}_1(0) = \dots = \vec{r}_f(0) = 0$ , і довжини всі гілок однакові:  $S_1 = \dots = S_f = S$ . Скориставшись висновком щодо еквівалентності впливу замороженого та відпаленого безладу на статистичні властивості полімерів, що показано у підрозділі 3.4, надалі в розрахунках обмежуємось більш простим випадком відпаленого безладу. Статистична сума такої моделі, усереднена за конфігураціями безладу, має вигляд:

$$\overline{Z_f(S)} = \int D\{r\} \prod_{i=1}^f \delta(\vec{r}_i(0)) e^{-H_{dis}}$$

із ефективним гамільтоніаном:

$$\begin{aligned}
H_{\text{dis}} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \int_0^S ds \left( \frac{d \vec{r}_i(s)}{ds} \right)^2 + \frac{b_0}{2} \sum_{i,j=1}^f \int_0^S ds' \int_0^S ds'' \delta(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')) - \\
& - \frac{w_0}{2} \sum_{i,j=1}^f \int_0^S ds' \int_0^S ds'' h(\vec{r}_i(s') - \vec{r}_j(s'')). \quad (5)
\end{aligned}$$

Тут, функціональне інтегрування здійснюється за всіма можливими траєкторіями  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_f$ , добуток  $\delta$ -функцій відображає зіркову структуру системи із  $f$  полімерних ланцюжків, перший доданок в гамільтоніані описує зв'язність кожної гілки, другий доданок описує взаємодію виключеного об'єму як між мономерами кожної з гілок окремо, так і між мономерами різних гілок зіркового полімера із константою  $b_0$ , а останній доданок характеризує взаємодію полімера із структурними дефектами в розчині і містить кореляційну функцію у вигляді (2). Шляхом перетворення Лапласа і переходу від Гаусової поверхні  $S$  до спряженого параметра – хімічного потенціалу  $\mu_0$ , моделі (5) співставлено відповідну теорію поля, результуюча статистична сума має вигляд:

$$\overline{Z_f(\mu_0)} = \int d^d x_1 \dots d^d x_f \left\langle \sum_{j_1, \dots, j_f=1}^m \hat{T}_{i_1, \dots, i_f} \phi^{i_1}(x_0) \dots \phi^{i_f}(x_0) \phi^{j_1}(x_1) \dots \phi^{j_f}(x_f) \right\rangle_{m \rightarrow 0}^{L_{\text{dis}}}$$

із ефективним лагранжіаном одиночного полімерного ланцюжка (3), тут  $\hat{T}_{i_1, \dots, i_f}$  – симетричний  $SO(m)$  тензор із нульовим слідом [ *D. J. Wallace and R. K. P. Zia // J. Phys. C, 1975, 8, 839*].

У наступному підрозділі 4.2 здійснено обчислення конформаційних властивостей зіркових макромолекул із застосуванням підходу прямого полімерного перенормування, розвиненого в роботах де Клуазо [ *J. des Cloizeaux and G. Jannink // Polymers in Solutions: Their Modelling and Structure. Oxford: Clarendon Press, 1990*]. В асимптотичній границі безмежно довгих полімерних ланцюжків (що відповідає безмежній кількості можливих конфігурацій), виникають нефізичні розбіжності, які можна усунути, ввівши відповідні множники перенормування, що безпосередньо пов'язані із спостережуваними величинами. Зокрема, при обчисленні статистичної суми зіркового полімера у вигляді розкладу теорії збурень за константами зв'язку  $\{\lambda_0\}$  отримуємо:

$$\overline{Z_f(S)} = Z_f^0(S) [\chi_1(\{\lambda_0\})]^2.$$

Тут  $Z_f^0(S)$  – статистична сума відповідної ідеалізованої Гаусової моделі, а  $\chi_1(\{\lambda_0\})$  – множник нормування. Встановлено, що кількість всіма можливих конфігурацій  $f$ -гілкового зіркового полімера підлягає закону скейлінгу із молекулярною вагою макромолекули:

$$Z_f(S) \sim Z^{fS} (fS)^{\nu_f - 1},$$

де  $\gamma_f$  – спектр універсальних критичних показників,  $z$  – неуніверсальна фугативність. Маємо:

$$\frac{\gamma_f(\{\lambda_0\}) - 1}{2} = S \frac{\partial \ln \chi_1(\{\lambda_0\})}{\partial S}.$$

Критичні показники, представлені у вигляді рядів теорії збурень за константами зв'язку  $\{\lambda_0\}$ , однак, містять розбіжності у асимптотичній границі великих значень  $S$ . Щоб позбутися цих розбіжностей, проводиться перенормування констант зв'язку. В результаті, критичні показники  $\gamma_f$ , обчислені в стійкій нерухомій точці ренормгрупового перетворення, набувають скінченних значень. Відзначимо, що координати нерухомих точок є універсальними, зокрема скейлінг одиночного полімерного ланцюжка і зіркового полімера визначається тим же значенням нерухомої точки. Провівши обчислення до першого порядку теорії збурень за константами зв'язку, у роботі отримано оцінки зіркових критичних показників у вигляді розкладів за параметрами  $\varepsilon = 4 - d$ ,  $\delta = 4 - a$  в одному з трьох класів універсальності [2]:

$$\gamma_f^{RW} = 1, \quad (6a)$$

$$\gamma_f^{SAW} = 1 + \frac{\varepsilon f(3 - f)}{16}, \quad (6b)$$

$$\gamma_f^{LR} = 1 + \frac{\delta f(3 - f)}{8}. \quad (6c)$$

Як було зазначено вище, належність до певного класу універсальності визначається значеннями параметрів  $\varepsilon$ ,  $\delta$  (чи, відповідно,  $d$ ,  $a$ ). При  $f = 1, 2$  відтворюються значення відповідних показників лінійного полімерного ланцюжка. Варто відзначити, що скорельованість безладу ефективно зміщує показник  $\gamma_f$  від значення ідеалізованої Гаусової моделі  $\gamma_f^{RW}$ , це зміщення є додатним для лінійних ланцюжків і від'ємним для зіркових (при  $f > 3$ ). Цей кросовер можна чітко побачити на рис. 2а, де порівнюється поведінка показника у чистому розчині та в розчині у присутності скорельованих неоднорідностей.

Така поведінка зіркових показників приводить до можливості експериментально спостережуваного явища розділення суміші полімерних макромолекул із різним  $f$  у розчині, частина якого містить домішки, скорельовані на мезоскопічному масштабі, а частина – точкові домішки тієї ж концентрації (рис. 2b): для суміші лінійних та зіркових макромолекул тієї ж молекулярної ваги, у тій частині розчину, що перебуває у скорельованому пористому середовищі, концентрація лінійних полімерів зростатиме, в той час як для зіркових полімерів, навпаки, енергетично вигідніше перебувати у розчині з тією ж концентрацією нескорельованих домішок.

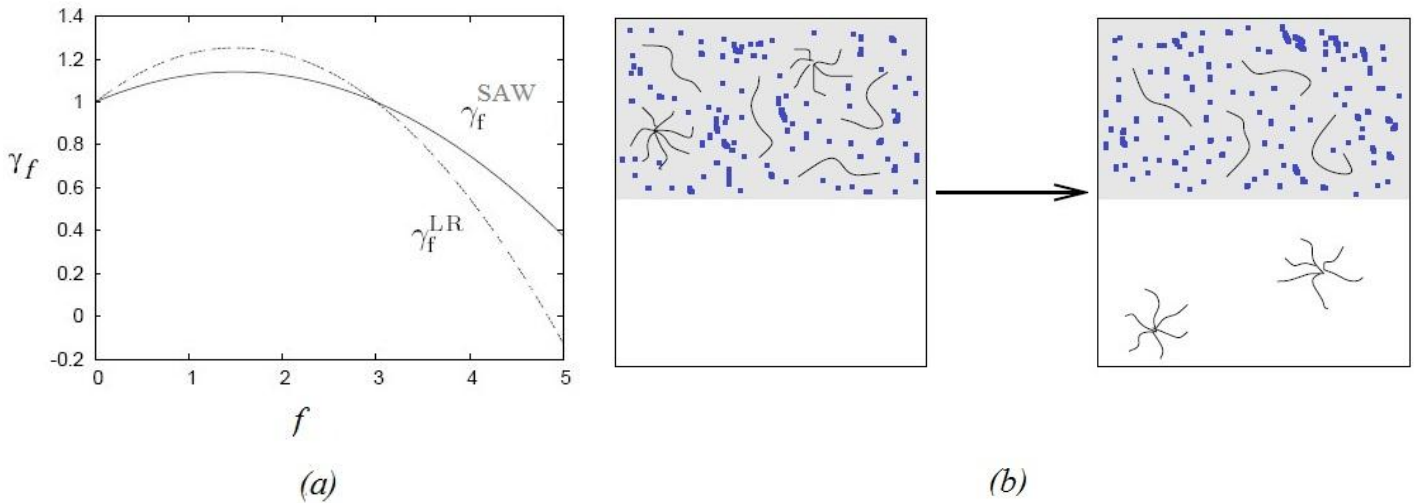


Рис. 2. (а) Критичний показник  $\gamma_f$  зіркового полімера у чистому розчині (6b) та у розчині у пористому середовищі (6с) при  $\varepsilon=1$ ,  $\delta=0.9$  [2]. (b) Схематичне зображення явища розділення суміші лінійних та зіркових полімерних макромолекул в розчині, частина якого містить домішки, скорельовані на мезоскопічному масштабі.

Далі у підрозділі в рамках підходу прямого полімерного перенормування обчислено відношення радіусів гірації лінійного та зіркового полімерів тієї ж молекулярної ваги у розчині в присутності далекосяжно-скорельованого безладу  $\langle R_{g \text{ star}}^2 \rangle / \langle R_{g \text{ chain}}^2 \rangle$ , що є також універсальною, експериментально спостережуваною величиною [B. H. Zimm and W. H. Stockmayer // *J. Chem. Phys.* 1949, 17, 1301]. Показано [19], що при посиленні скорельованості безладу це відношення зростає, а отже відмінність між лінійною мірою зіркового та лінійного полімерів у такому середовищі зменшується порівняно із чистим розчином.

Таблиця 2. Критичні показники  $\gamma_f$  для  $f$ -гілкового зіркового полімера у тривимірному просторі при різних значеннях кореляційного параметра  $a$  [2].

$a \setminus f$	1;2	3	4	5	6	7
3	1.17	0.99	0.83	0.57	0.26	-0.08
2.9	1.25	0.87	0.78	0.46	0.09	-0.32
2.8	1.26	0.81	0.76	0.43	0.06	-0.36
2.7	1.28	0.74	0.72	0.40	0.01	-0.40
2.6	1.30	0.73	0.70	0.37	-0.03	-0.46
2.5	1.34	0.71	0.70	0.35	-0.10	-0.51
2.4	1.35	0.70	0.70	0.31	-0.10	-0.55
2.3	1.38	0.70	0.69	0.29	-0.13	-0.59

Результати, отримані у підрозділі 4.2 в першому порядку теорії збурень, мають швидше якісний характер. Щоб отримати кількісний опис скейлінгової поведінки зіркових полімерів у середовищі в присутності далекосяжно-

скорельованого безладу, у підрозділі 4.3 задачу досліджено у вищих наближеннях теорії збурень, використовуючи теоретико-польовий ренормгруповий підхід. Для опису особливостей критичної поведінки моделі, зумовлених присутністю композитного оператора, вводиться до розгляду додаткова ренормгрупова функція  $\eta_f(\{\lambda\})$ , що у стійкій фізично досяжній нерухомій точці визначає спектр зіркових критичних показників:

$$\gamma_f = 1 + \nu \eta_f(\{\lambda^*\}) + f \left( \nu(2 - \gamma_\phi(\{\lambda^*\}) - 1) \right).$$

Цю ренормгрупову функцію було обчислено у роботі в двопетловому наближенні у масивній схемі ренормгрупового підходу при фіксованій вимірності простору  $d = 3$  та значеннях кореляційного параметра  $2.3 \leq a \leq 3$ . Результати для показників  $\gamma_f$ , подані у табл. 2, отримано із застосуванням спеціальних технік пересумовування Раде-Бореля асимптотично розбіжних рядів теорії збурень. Відзначимо, що при значенні кореляційного параметра  $a = 3$  відтворюються результати для зіркових полімерів у чистих розчинах, отриманих раніше у роботі [C. von Ferber and Yu. Holovatch // *Theor. Math. Phys.* 1996, **109**, 1274].

У роботі отримано також значення так званих контактних показників  $\theta_{f_1 f_2}$ , які дають змогу оцінити значення сил відштовхування  $F(r)$  між двома зірковими полімерами із  $f_1$  та  $f_2$  гілками відповідно, що на невеликих відстанях  $r$  між центрами макромолекул підлягає закону:  $F(r) \sim \theta_{f_1 f_2} / r$ . Зокрема, кількісно показано, що значення контактних показників (а отже, і взаємодія між макромолекулами) зростає із посиленням скорельованості безладу.

**Розділ 5** присвячено чисельним дослідженням конформаційних переходів у полімерах в неупорядкованих середовищах та поблизу поверхонь із структурним безладом. У підрозділі 5.1 аналізуються особливості переходу типу “клубок-глобула” в рамках узагальненої граткової моделі полімерного ланцюжка, де вводиться короткосяжна взаємодія між мономерами таким чином, що кожній парі мономерів, які знаходяться на сусідніх вузлах, але не пов’язані безпосередньо ковалентним зв’язком, приписується енергія притягання  $\varepsilon = -1$ . Така модель має назву випадкових блукань із самопритяганням (self-attracting self-avoiding walks – SASAW). Повна енергія ланцюжка із  $N$  складових ланок:  $E_N = \varepsilon n_c$ , де  $n_c$  – кількість контактів із найближчими сусідами, а вага Розенблюта такої конфігурації:  $W_n \sim \prod_{l=1}^n m_l \exp(-E_N/k_B T)$ .

Надалі, температуру вимірюватимемо в енергетичних одиницях, вважаючи сталу Больцмана  $k_B = 1$ . У роботі проведено дослідження конформаційних властивостей SASAW на перколяційних гратках лінійного розміру  $L_{max} = 300, 200$  при вимірності простору  $d = 2, 3$ , відповідно, застосовуючи алгоритм PERM та здійснюючи усереднення за  $M = 1000$  перколяційними кластерами при кожному фіксованому значенні температури  $0.1 \leq T \leq 4.0$ . Статистичні флуктуації енергії полімерного ланцюжка, що проявляються у поведінці питомої теплоємності  $C_V$ , сигналізують про термодинамічну активність системи. Тому структура піків  $C_V$  як функції температури вказує на переходи між фізично різними станами. У випадку полімерної системи, це відповідає переходу між режимами глобули та полімерного

клубка. Питому теплоємність можна виразити через флуктуації енергії згідно з:

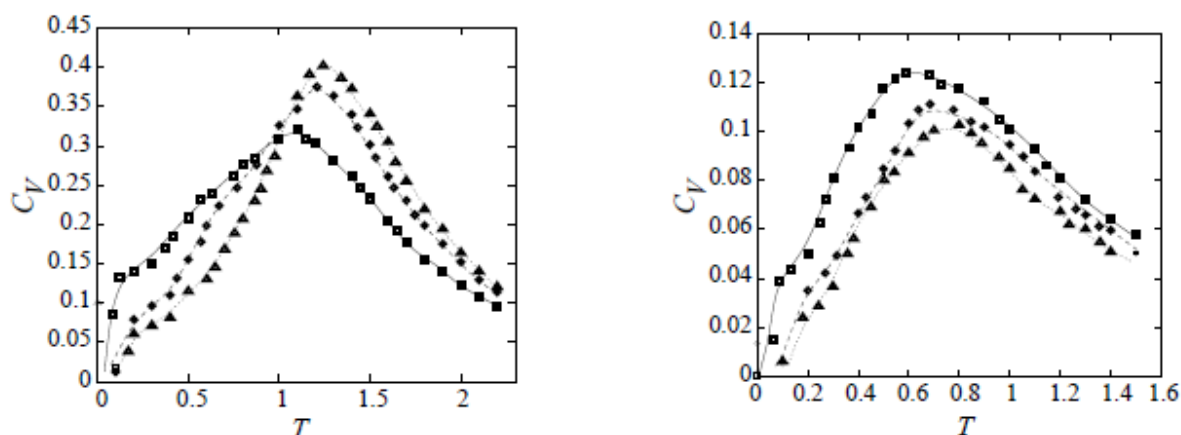
$$C_V(T) = \frac{1}{NT^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2).$$


Рис.3. Питома теплоємність, що припадає на один мономер, як функція температури для SASAW на чистій ґратці (ліворуч) та перколяційному кластері (праворуч) при  $d = 2$ . Квадратики:  $N = 50$ , ромбики:  $N = 100$ , трикутнички:  $N = 150$  [12].

На рис. 3 показано приклад поведінки питомої теплоємності SASAWs на чистій ґратці та основі перколяційного кластера при  $d = 2$ . Варто відзначити, що для ланцюжків скінченної довжини  $N$ , температура  $T_{max}(N)$ , що визначається із піку питомої теплоємності є значно нижчою від асимптотичного значення в границі безмежно довгих ланцюжків, що й визначає критичну температуру  $\theta$ -переходу. Таке відхилення  $T_{max}(N)$  від  $T_\theta$ , спричинене ефектом скінченного розміру, керується степеневою залежністю від  $N$ :  $T_{max}(N) - T_\theta \sim AN^{-\nu_\theta} + \frac{B}{N}$ , де  $A, B$  – деякі константи, а  $\nu_\theta$  – критичний показник у  $\theta$  – точці ( $\nu_\theta(d = 2) = 4/7$  [B. Duplantier and H. Saleur // *Phys. Rev. Lett.* 1987, **59**, 539],  $\nu_\theta(d = 3) = 1/2$ ). Шляхом апроксимації отриманих даних методом найменших квадратів в роботі вперше отримано оцінки температури  $\theta$ -переходу SASAW на ґратках з вузловою перколяцією:  $T_\theta^{pc}(d = 2) = 0.92(2)$ ,  $T_\theta^{pc}(d = 3) = 0.71(2)$  [12]. Відзначимо, що ці значення є значно нижчими за відповідні дані на чистих ґратках: перехід у компактний стан відбувається при значно нижчій температурі завдяки складній фрактальній структурі перколяційного кластера.

Таблиця 3. Значення  $\theta$  –температури моделі SASAW на перколяційному кластері при  $d=2,3$  та різних значеннях прикладеної сили розтягу  $F$  [12].

$F$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$T_\theta^{pc}(d = 2)$	0.92(2)	0.84(2)	0.74(2)	0.56(3)	0.40(4)	0.18(5)
$T_\theta^{pc}(d = 3)$	0.71(2)	0.66(2)	0.60(2)	0.48(2)	0.35(3)	0.20(3)

У підрозділі 5.2 проаналізовано зміну конформаційних властивостей полімерів під дією прикладених зовнішніх полів, зокрема розтягу. Вважається, що один з кінців полімерного ланцюжка в стані глобули закріплено нерухомо у початковій точці, а до іншого кінця прикладено силу  $F$ , що діє, наприклад, у напрямку  $x$ . Таким чином, повна енергія ланцюжка із  $N$  складових ланок записується у вигляді:  $E_N = \varepsilon n_c - Fx$ , де  $x = |x_N - x_0|$  позначає  $x$ -ву компоненту відстані від стартової точки. Із зростанням  $F$ , середнє значення енергії ланцюжка зменшується - прикладена сила розтягує полімерну глобулу. Дослідження особливостей  $\theta$  - переходів під дією зовнішніх сил проводились в рамках моделі SASAWs на перколяційних ґратках. Аналізуючи структуру піків теплоємності, оцінено зниження температури переходу, спричинене дією сили розтягу  $F$  (див. табл. 3). При верхньому критичному значенні  $F_{\text{marg}}$  полімер не може перебувати у компактному стані навіть при як завгодно низьких температурах.

У підрозділі 5.3 аналізуються особливості поведінки полімерів поблизу невпорядкованої фрактальної поверхні у формі двовимірного перколяційного кластера, побудованого на ґратці лінійного розміру  $L=400$ . Вважається, що вузли, які не належать до перколяційного кластера, є нейтральними та проникними для полімерного ланцюжка, в той час як вузли перколяційного кластера є притягуючими (див. рис. 4). Таким чином, полімерний ланцюжок адсорбується на притягуючій частково проникній фрактальній поверхні ("мембрані") вимірності  $d_{pc}^F = 91/49$  [S. Havlin and D. Ben Abraham // *Adv. Phys.* 1987, **36**, 155]. Така невпорядкована поверхня розглядається як площина  $z = 0$  періодичної звичайної тривимірної ґратки. Енергія адсорбції полімерного ланцюжка поблизу поверхні:  $E_N = \varepsilon_s N_s$ , де  $\varepsilon_s$  - це енергія притягання між мономером та вузлом, що належить перколяційному кластеру,  $N_s$  - кількість контактів полімерного ланцюжка із притягуючими вузлами для даної траєкторії. Перехід в адсорбований стан прийнято вважати фазовим переходом другого роду [E. Eisenriegler, K. Kremer, and K. Binder // *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 6296], де параметром порядку служить усереднена концентрація мономерів у контакті з поверхнею  $\langle N_s \rangle / N$ . Відзначимо, що цю величину також можна інтерпретувати як середню енергію адсорбції, що припадає на один мономер. У термодинамічній границі  $N \rightarrow \infty$ , енергія адсорбції прямує до нуля у десорбованій фазі при температурі  $T > T_A$  і стає макроскопічною поблизу точки переходу  $T_A$ , де підлягає скейлінгу згідно із:

$$\frac{\langle N_s \rangle}{N} \sim N^{\phi_s - 1}, \quad N \rightarrow \infty.$$

Тут  $\phi_s$  - поверхневий кросоверний показник, основний параметр при скейлінговому аналізі переходу в адсорбований стан.

Завдяки присутності поверхні, що порушує просторову ізотропію, необхідно розрізняти лінійні характеристики розміру полімерної макромолекули у напрямках паралельному та перпендикулярному до поверхні, а відношення цих лінійних розмірів  $\overline{R_{g\text{ perp}}^2} / \overline{R_{g\text{ par}}^2}$  при температурі  $T_A$  стає незалежним від довжини полімерного ланцюжка  $N$  і використовується при обчисленні температури переходу в адсорбований стан (див. рис. 4). В роботі вперше отримано оцінку температури

переходу полімерного ланцюжка в адсорбований стан поблизу фрактальної частково проникної поверхні, сформованої перколяційним кластером:  $T_A^{pc} = 2.64(2)$ , а також значення відповідного показника поверхневого кросоверу:  $\phi_s^{pc} = 0.425(9)$  [22]. Таким чином, кількісно показано сповільнення процесу адсорбції на поверхні, фрактальна вимірність якої менша аніж Евклідова вимірність площини.

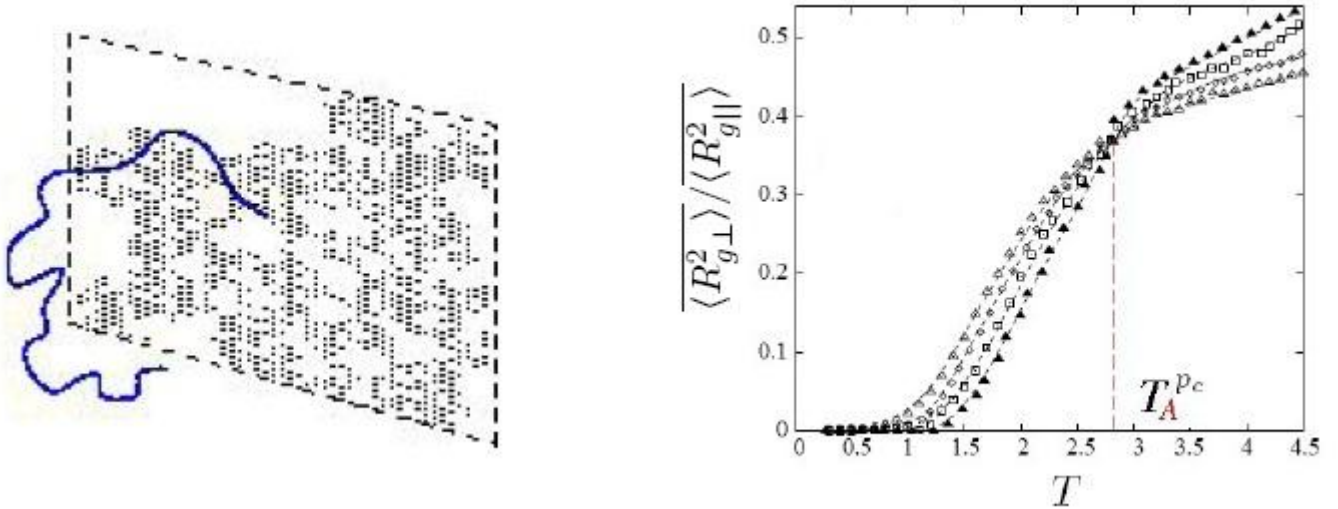


Рис. 4. Схематичне зображення полімерного ланцюжка поблизу частково проникної фрактальної адсорбуючої поверхні у формі перколяційного кластера (ліворуч) та відношення компонент лінійного розміру полімерного ланцюжка поблизу цієї поверхні (праворуч). Трикутники:  $N=80$ , ромбики:  $N=100$ , квадратики:  $N=120$ , заповнені трикутники:  $N=140$  [22].

У підрозділі 5.4 досліджуються конформаційні властивості ґраткової моделі напівгнучкого полімера, де вводиться додатковий параметр згину  $\varphi$ , що робить енергетично вигідними видовжені конформації. Проаналізовано особливості переходу “клубок-стержень” в залежності від параметра  $\varphi$ .

**Розділ 6** присвячено конформаційним властивостям лінійних та зіркових гетерополімерів. У підрозділі 6.1 досліджується ґраткова модель гетерополімерної макромолекули, що містить два типи мономерів різної хімічної природи:  $N_A$  мономерів типу  $A$  і відповідно  $N_B = N - N_A$  мономерів типу  $B$ . Вводиться параметр неоднорідності  $c = N_A/N$ , так що  $c=1(0)$  відповідає однорідному ланцюжку з усіма мономерами типу  $A(B)$ . Енергія такого полімерного ланцюжка:  $E_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+2}^N \varepsilon_{ij}$ , де  $i$  та  $j$  позначає мономеру типу  $A$  або  $B$ , відповідно,  $\varepsilon_{ij}$  – енергія короткосяжної взаємодії лише між тими мономерами, що розташовані на сусідніх вузлах ґратки, але не пов’язані безпосередньо ковалентними зв’язками. Аналізувались наступні випадки:

$$\text{Гідрофобно-полярна (НР) модель: } \varepsilon_{AA} = -1, \varepsilon_{BB} = \varepsilon_{AB} = 0, \quad (7a)$$

$$\text{Симетризована НР модель (SHR): } \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = -1, \varepsilon_{AB} = 1, \quad (7b)$$

$$\text{Поліамфоліт (РА): } \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = 1, \varepsilon_{AB} = -1, \quad (7c)$$

$$\text{Антисиметрична модель (AS): } \varepsilon_{AA} = -1, \varepsilon_{BB} = 1, \varepsilon_{AB} = 0. \quad (7d)$$



Випадок (7a) пов'язаний із гідрофобно-полярною (hydrophobic-polar – HP) моделлю, запропонованою у роботі [K. F. Lau and K. A. Dill // *Macromolecules*, 1989, 22, 3986] для опису згортання протеїнів: полярні залишки (B) формують водневі зв'язки із оточуючими молекулами розчинника, а гідрофобні мономери (A) ефективно притягуються між собою. Випадок (7b) є стандартною моделлю кополімерів, в яких є тенденція до сегрегації. Модель (7c), де однакові мономери відштовхуються, а різні притягуються, відповідає моделі поліамфоліта (випадково зарядженого

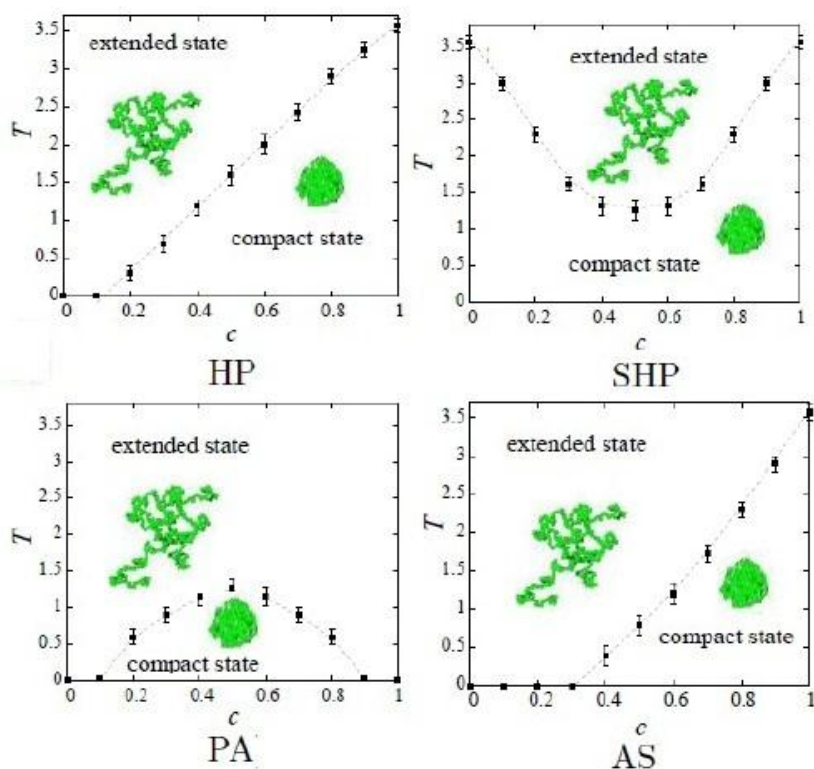


Рис. 5 Співіснування станів клубка та глобули в моделях 7a-7d

полімера, що містить позитивно і негативно заряджені мономери) із сильно екранованою короткосяжною кулонівською взаємодією [Yu. Kantor and M. Kardar // *Europhys. Lett.* 1994, 28, 169]. Випадок (7d) служить ще одним узагальненням моделі із різними типами короткосяжних взаємодій.

У даній роботі випадкові послідовності мономерів A та B при фіксованих значеннях параметра неоднорідності  $c$  трактувались як реалізації замороженого безладу, і обчислювались спостережувані величини шляхом подвійного усереднення за послідовностями та конфігураціями. Шляхом аналізу поведінки питомих теплоємностей моделей (7a)-(7d) вперше побудовано фазові діаграми співіснування компактних (глобулярних) та розтягнутих станів у площині змінних  $T, c$  (рис. 5).

У підрозділі 6.2 аналізуються скейлінгові властивості моделі поліамфоліта із врахуванням далекосяжних кулонівських взаємодій у середовищі із далекосяжно-скорельованим безладом в рамках моделі випадково зарядженого ланцюжка [Yu. Kantor and M. Kardar // *Phys. Rev. E*, 1995, 52, 835], що складається із  $N$  мономерів, кожен з яких характеризується зарядом  $\pm q_0$ , а сумарний заряд  $Q = \sum_{i=1}^N q_i$  фіксовано.

В рамках моделі неперервного ланцюжка, ефективний гамільтоніан такої системи представлено у вигляді:

$$H_{\text{dis}} = \frac{1}{2} \int_0^S ds \left( \frac{d\vec{r}(s)}{ds} \right)^2 + \frac{b_0}{2} \int_0^S ds' \int_0^S ds'' \delta(\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')) +$$

$$+ \frac{v_0}{2} \int_0^S ds' \int_0^S ds'' |\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')|^{2-d} - \frac{w_0}{2} \int_0^S ds' \int_0^S ds'' h(\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')) \quad (8)$$

Тут, позначення такі ж, як у виразі (5), а третій доданок із константою зв'язку  $v_0 \sim (Q^2 - q_0^2 S)$  представляє неекрановану електростатичну взаємодію. Провівши розрахунки в рамках методу прямого полімерного пернормування, отримано [24] вирази для універсальних показників  $\nu$ , що керують законом скейлінгу ефективного радіуса зарядженої макромолекули, в різних областях змінних  $a$ ,  $d$ , у вигляді розкладів за параметрами  $\epsilon = 6 - d$ ,  $\delta = 4 - a$ :

$$\nu^{RW} = \frac{1}{2}, \quad \delta < 0, \quad \epsilon < 0 \quad (9a)$$

$$\nu^{Coulomb} = \frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{8}, \quad \delta < \epsilon \quad (9b)$$

$$\nu^{LR} = \frac{1}{2} + \frac{\delta}{8}, \quad \delta > \epsilon. \quad (9c)$$

Вираз (9a) відтворює відоме значення показника ідеалізованого Гаусового ланцюжка. Показник  $\nu^{Coulomb}$  визначає поведінку поліамфоліта із суттєвим значенням сумарного заряду, що відповідає ситуації, коли більшість мономерів несуть електричний заряд одного знаку (границя поліелектроліта [P. Pfeuty, R.M. Velasco and P.G. de Gennes // *J. Physique* 1977, **38**, L5]). У фізично цікавому тривимірному випадку ( $\epsilon=1$ ) можна оцінити:  $\nu^{Coulomb} = 0.88$ , що значно перевищує значення показника для нейтрального полімерного ланцюжка  $\nu_{coil} = 0.588$  [R. Guida and J. Zinn-Justin // *J. Phys. A*, 1998, **31**, 8103]. Вираз (9c) відтворює значення показника нейтрального полімерного ланцюжка у середовищі із безладом, скорельованим згідно (2), отриманим раніше у роботі [V. Blavats'ka, C. Ferber, and Yu. Holovatch // *Phys. Rev. E*, 2001, **64**, 041102]. Важливо відмітити, що порівнюючи (9b), (9c) можна зробити висновок, що будь-який електрично нейтрально полімерний ланцюжок, який поміщено у розчин в присутності далекосяжно-скорельованих структурних неоднорідностей із кореляційним показником  $a = d - 2$ , характеризується такою ж скейлінговою поведінкою, як заряджений полімер із неекранованою кулонівською взаємодією у чистому розчині.

У підрозділі 6.3 досліджуються конформаційні властивості гетерополімерів складної галуженої структури на прикладі двокомпонентного  $f$ -гілкового зіркового кополімера, що містить  $f_1$  гілок одного хімічного складу ("сорт"), і відповідно  $f_2 = f - f_1$  іншого, у середовищі в присутності далекосяжно-скорельованого безладу. У теоретико-польовому представленні така модель описується ефективним лагранжіаном системи двох взаємодіючих полів :

$$L_{\text{dis}} = \frac{1}{2} \int d^d x \left[ \sum_{i=1}^2 (\mu_i^2 |\vec{\phi}_i(x)|^2 + |\nabla \vec{\phi}_i(x)|^2) + \sum_{i \leq j=1}^2 \frac{u_0^{ij}}{4!} (\vec{\phi}_i^2(x)) (\vec{\phi}_j^2(x)) \right] -$$

$$- w_0 \sum_{i \leq j=1}^2 \int d^d x d^d y h_{ij}(|x-y|) \vec{\phi}_i^2(x) \vec{\phi}_j^2(y). \quad (10)$$

Тут, позначення такі ж, як у виразі (3), а для констант зв'язку маємо:

$$u_0^{ij} = u_0^{11}, \quad 1 \leq a, b \leq f_1,$$

$$u_0^{ij} = u_0^{22}, \quad f_1 \leq a, b \leq f,$$

$$u_0^{ij} = u_0^{12}, \quad 1 \leq a \leq f_1, f_1 \leq b \leq f,$$

де  $a, b$  нумерує гілки зіркового кополімера. Залежно від умов розчинника, може трапитись, що одна чи більше взаємодій виключеного об'єму в межах одного сорту або між різними сортами зникне; це відбувається при  $\theta$ -температурі даного сорту полімера. Такий полімерний ланцюжок поводить ся як Гаусовий, і його скейлінгові властивості можна описати в рамках моделі звичайних випадкових блукань (RW). В межах зіркового кополімера, підмножина таких ланцюжків може розглядатись як траєкторії дифундуєчих частинок поблизу зіркового полімера. Встановлено [M. E. Cates and T. A. Witten // *Phys. Rev. A* 1987, **35**, 1809], що така ситуація має пряму фізичну інтерпретацію і може описувати процес адсорбції дифундуєчих частинок на полімерах.

Провівши дослідження в рамках теоретико-польової ренормалізаційної групи, в роботі проаналізовано різні сценарії скейлінгової поведінки моделі (11) у невпорядкованих середовищах. Зокрема, кількісно описано сповільнення процесу адсорбції дифундуєчих частинок на зіркових полімерах у присутності далекосяжно-скорельованого безладу [17].

## ВИСНОВКИ

Основні висновки та результати проведених досліджень можна сформулювати у вигляді наступних тверджень.

1. В рамках чисельного підходу вперше показано, що опис моделі випадкових блукань без самоперетинів (SAWs) на перколяційному кластері вимагає введення цілого мультифрактального спектру критичних показників, які керують законами скейлінгу вищих моментів розподілу імовірності відвідування траєкторією SAWs вузлів фрактального носія. Отримано чисельні оцінки цих показників.
2. Проаналізовано універсальні ротаційно інваріантні характеристики розміру та форми гнучких полімерних макромолекул в розчині у присутності складних

- структурних неоднорідностей, із застосуванням як підходу теоретико-польової ренормалізаційної групи, так і чисельних симуляцій. Вперше кількісно показано зростання ефективного розміру та ступеня асиметрії полімерних макромолекул у розчинах в присутності безладу.
3. Показано еквівалентність впливу відпаленого та замороженого безладу на конформаційні властивості довгих гнучких полімерних ланцюжків в рамках теоретико-польового ренормгрупового аналізу.
  4. Вперше аналітично отримано значення спектру критичних показників, що визначають скейлінгову поведінку зіркових макромолекул у хорошому розчиннику у присутності структурних неоднорідностей, скорельованих на мезоскопічних масштабах. Передбачено явище розділення суміші лінійних та зіркових полімерів однакової молекулярної ваги (однакової кількості мономерів) у розчині, частина якого знаходиться в пористому середовищі. Досліджено вплив неупорядкованості середовищ на статичну функцію розсіяння на лінійних та зіркових макромолекулах.
  5. Вперше отримано оцінки критичної температури переходів “клубок-глобула” ( $\theta$ -перехід) лінійних полімерних ланцюжків на перколяційних ґратках із випадковими вузлами. Проаналізовано особливості цих переходів під дією сили розтягу, прикладеної в певному напрямку. Оцінено зсув значень  $\theta$  – температури, спричиненої розтягом ланцюжка та отримано критичне значення сили розтягу, вище якого перехід в компактний стан неможливий.
  6. Вперше досліджено особливості фазового переходу в адсорбований стан гнучких полімерних макромолекул поблизу частково проникної неупорядкованої поверхні із перколяційною концентрацією домішок. Показано сповільнення процесу адсорбції, коли фрактальна вимірність субстрату є меншою аніж Евклідова вимірність поверхні, завдяки зменшенню кількості контактів мономерів із адсорбуючими вузлами поверхні.
  7. Досліджено конформаційні властивості гетерополімерів в рамках двокомпонентної ґраткової моделі із короткосяжними взаємодіями між мономерами. Чисельно проаналізовано особливості переходів “клубок-глобула” при зміні взаємної концентрації мономерів обох сортів та температури та вперше оцінено критичне значення концентрації, нижче якої перехід в компактний стан неможливий.
  8. Проведено аналіз скейлінгових властивостей заряджених полімерів (поліамфолітів) у середовищі в присутності складних структурних неоднорідностей. Показано, що нейтральний полімерний ланцюжок у розчині в присутності далекосяжно-скорельованого безладу, що визначається кореляційним показником  $a=d-2$ , належить до того ж класу універсальності, що й заряджений полімер із неекранованою кулонівською взаємодією у чистому розчині.
  9. Вперше досліджено конформаційні властивості двокомпонентних зіркових гетерополімерів у розчинах в присутності структурних неоднорідностей, скорельованих на мезоскопічних масштабах. Кількісно показано, що значення

контактних показників (а отже, і взаємодія між макромолекулами) зростає із посиленням скорельованості безладу.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Blavats'ka, V. Renormalization group approaches to polymers in disordered media / V. Blavats'ka, C. von Ferber, R. Folk, Yu. Holovatch // *Statistics of Linear Polymers in Disordered Media* / Ed. by B. K. Chakrabarti. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – Pp. 103 – 148.
2. Blavats'ka, V. Entropy-induced separation of star polymers in porous media / V. Blavats'ka, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Phys. Rev. E.* – 2006. – Vol. 74, no. 3. – P. 031801: 1-9.
3. Blavats'ka, V. Enhancement of the critical slowing down influenced by extended defects / V. Blavats'ka, M. Dudka, R. Folk, Yu. Holovatch // *J. Mol. Liq.* – 2006. – Vol. 127, no. 1-3. – Pp. 60 – 61.
4. Blavatska, V. Scaling of complex polymers: new universality classes and beyond / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Phil. Mag.* – 2008. – Vol. 88, no. 33-35. – Pp. 4085 – 4091.
5. Blavatska, V. Scaling behavior of self-avoiding walks on percolation clusters / V. Blavatska, W. Janke // *Europhys. Lett.* – 2008. – Vol. 82, no. 6. – Pp. 66006 – 66011.
6. Blavatska, V. Multifractality of self-avoiding walks on percolation clusters / V. Blavatska, W. Janke // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 101, no. 12. – P. 125701: 1-4.
7. Blavatska, V. Self-avoiding walks on fractals: scaling laws / V. Blavatska, W. Janke // *Path Integrals - New Trends and Perspectives* / Ed. by W. Janke, A. Pelster. – Singapore: World Scientific, 2008. – Pp. 103 – 148.
8. Blavatska, V. Star polymers in correlated disorder / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Path Integrals - New Trends and Perspectives* / Ed. by W. Janke, A. Pelster. – Singapore: World Scientific, 2008. – Pp. 103 – 148.
9. Блавацька, В. Випадкові блукання на перколяційному кластері: закони скейлінгу / В. Блавацька // *Фіз. Збірник НТШ.* – 2008. – Т 7. – С. 210 – 223.
10. Blavats'ka, V. Critical dynamics and effective exponents of magnets with extended impurities / V. Blavats'ka, M. Dudka, R. Folk, Yu. Holovatch // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 72, no. 6. – P. 064417 (1-11).
11. Blavatska, V. Walking on fractals: diffusion and self-avoiding walks on percolation clusters / V. Blavatska, W. Janke // *J. Phys. A.* – 2009. – Vol. 42, no. 1. – P. 015001: 1-18.
12. Blavatska, V. Polymers in crowded environment under stretching force: Globule-coil transitions / V. Blavatska, W. Janke // *Phys. Rev. E.* – 2009. – Vol. 80, no. 5. – P. 051805:1-10.
13. Blavatska, V. Universal features of polymer shapes in crowded environments / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Phys. Lett. A.* – 2010. – Vol. 374, no. 28. – P. 2861 – 2864.

14. Blavatska, V. Shape anisotropy of polymers in disordered environment / V. Blavatska, W. Janke // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 133, no. 18. – P. 184903: 1-7.
15. Blavatska, V. Fractals meet fractals: Self-avoiding random walks on percolation clusters / V. Blavatska, W. Janke // *Physics Procedia.* – 2010. – Vol. 3, no. 3. – Pp. 1431 – 1435.
16. Blavatska, V. Shapes of macromolecules in good solvents: field-theoretical renormalization group approach / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Condens. Matter Phys.* – 2011. – Vol. 14, no. 3. – Pp. 33701: 1-20.
17. Blavatska, V. Star copolymers in porous environments: Scaling and its manifestations / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Phys. Rev. E.* – 2011. – Vol. 83, no. 1. – P. 011803: 1-9.
18. Blavatska, V.  $\theta$  – polymers in crowded media under the stretching force / V. Blavatska, W. Janke // *Computer Physics Communications.* – 2011. – Vol. 182, no. 9. – Pp. 1966 – 1969.
19. Blavatska, V. Disorder effects on the static scattering function of star branched polymers / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Condens. Matter Phys.* – 2012. – Vol. 15, no. 3. – Pp. 33603: 1- 17.
20. Блавацька, В. Конформаційні властивості напівгнучких полімерів: чисельні симуляції / В. Блавацька, Х. Гайдуківська, Ю. Головач // *Укр. Фіз. Журн.* 2012. – Т. 57, № 1. – С. 43 – 48.
21. Blavatska, V. Conformational properties of polymers near a fractal surface / V. Blavatska, W. Janke // *Physics Procedia.* – 2012. – Vol. 34. – Pp. 55 – 59.
22. Blavatska, V. Polymer adsorption on a fractal substrate: numerical study / V. Blavatska, W. Janke // *J. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 136, no. 10. – Pp. 104907: 1-10.
23. Blavatska, V. Polymers in anisotropic environment with extended defects / V. Blavatska, K. Haydukivska // *Eur. Phys. J. Spec. Topics* – 2013. – Vol. 216. – Pp. 191 – 198.
24. Blavatska, V. Randomly charged polymers in porous environment / V. Blavatska, C. von Ferber // *Condens. Matter Phys.* – 2013. - Vol. 16, no. 3. – P. 34601: 1-6.
25. Blavatska, V. Equivalence of quenched and annealed averaging in models of disordered polymers / V. Blavatska // preprint cond-mat. – 2013. – arXiv:1307.1496. – 8 pp [J. Phys.: Condens. Matter – 2013. – Vol. 25, no. 50. – P. 505101: 1 – 4].
26. Blavatska, V. Conformational transitions in random heteropolymer models / V. Blavatska, W. Janke // preprint cond-mat. – 2013. – arXiv:1212.0348. – 9 pp. [J. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 140 : to appear]
27. Blavatska, V. Multifractal properties of self-avoiding walks on percolation clusters / V. Blavatska, W. Janke // 33th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO36): Book of Abstracts. – Puchberg/Wels, Austria: 14-16 April, 2008. – P. P3.
28. Blavatska, V. Polymers in crowded environment under the stretching force: globule-coil transitions / V. Blavatska, W. Janke // 10th International NTZ-

- Workshop on New Developments in Computational Physics CompPhys09: Book of abstracts. – Leipzig, Germany: 26-29 November, 2009. – P. 5.
29. Blavatska, V. Numerical study of polymer adsorption on a fractal substrate / V. Blavatska, W. Janke // 76th DPG Annual Meeting of the Condensed Matter Section: Book of abstracts. – Berlin, Germany: 25--30 March 2012. – P. DY 31.12.
30. Blavatska, V. Disorder effects on the static scattering function of star branched polymers / V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications: Book of abstracts. – Lviv, Ukraine: 13-16 July 2012. – P. 87

## АНОТАЦІЯ

**Блавацька В. Б. Конформаційні властивості складних полімерів: аналітичні та чисельні підходи.** – Рукопис.

*Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2013*

Дисертаційну роботу присвячено розвитку теорії та комп'ютерному моделюванню полімерних макромолекул, яким притаманна складність топології (галужені зіркові полімери) та хімічного складу (багатокомпонентні гетерополімери, поліамфоліти). Значну увагу приділено аналізу впливу неоднорідностей середовища у формі складних фрактальних структур на універсальні конформаційні властивості та особливості конформаційних фазових перетворень у макромолекулах. Чисельні дослідження проведено в рамках ґраткової моделі випадкових блукань без самоперетинів (SAW) із застосуванням збіднено-збагаченого підходу зростаючого ланцюжка Розенблюта (PERM). Методами аналітичних досліджень є підхід прямого полімерного перенормування, що ґрунтується на моделі неперервного ланцюжка Едвардса, та метод теоретико-польової ренормалізаційної групи. В роботі проаналізовано універсальні ротаційно інваріантні характеристики розміру та форми полімерних макромолекул в розчині у присутності складних структурних неоднорідностей, вперше кількісно оцінено зростання ефективного розміру та ступеня асиметрії полімерних макромолекул в присутності безладу. Передбачено явище розділення суміші лінійних та зіркових полімерів однакової молекулярної ваги у розчині, частина якого перебуває у неупорядкованому середовищі. Проаналізовано особливості переходів “клубок-глобула” ( $\theta$ -перехід) лінійних полімерних макромолекул в неупорядкованих середовищах під дією прикладених сил розтягу, оцінено відповідний зсув значень  $\theta$  – температури. Досліджено особливості фазового переходу в адсорбований стан гнучких полімерних макромолекул поблизу неупорядкованих фрактальних поверхонь, кількісно оцінено сповільнення процесу адсорбції. Досліджено конформаційні властивості гетерополімерів в рамках двокомпонентної ґраткової моделі, чисельно проаналізовано особливості переходів “клубок-глобула” при зміні взаємної концентрації мономерів обох сортів. Проведено аналіз скейлінгових властивостей

заряджених полімерів (поліамфолітів) у середовищі в присутності складних структурних домішок.

**Ключові слова:** полімери, неупорядковані системи, скейлінг, фазові переходи, ренормалізаційна група, комп'ютерні симуляції

## АННОТАЦІЯ

**Блавацкая В. Б. Конформационные свойства сложных полимеров: аналитические и численные подходы. – Рукопись.**

*Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2013.*

Диссертационная работа посвящена развитию теории и компьютерному моделированию полимерных макромолекул, которым присуща сложность топологии (разветвленные звездные полимеры) и химического состава (многокомпонентные гетерополимеры, полиамфолиты). Значительное внимание уделено анализу влияния неоднородностей среды в форме сложных фрактальных структур на универсальные конформационные свойства и особенности конформационных фазовых превращений в макромолекулах. Чисельные исследования проведены в рамках решеточной модели случайных блужданий без самопересечений (SAW) с использованием обедненно-обогащенного подхода возрастающей цепочки Розенблюта (PERM). Методами аналитических исследований служат подход прямого полимерного перенормирования, который базируется на модели непрерывной цепочки Эдвардса, и метод теоретическо-полевой ренормализационной группы. В работе проанализированы универсальные ротационно инвариантные характеристики размера и формы полимерных макромолекул в растворах в присутствии сложных структурных неоднородностей, впервые количественно оценено возрастание эффективного размера и степени асимметрии полимерных макромолекул в присутствии беспорядка. Предвидено явление разделения смеси линейных и звездных полимеров одинаковой молекулярной массы в растворе, часть которого пребывает в неупорядоченной среде. Проанализированы особенности переходов “клубок-глобула” ( $\theta$ -переход) линейных полимерных макромолекул в неупорядоченных средах под воздействием сил растяжения, оценены соответствующие сдвиги значений  $\theta$  – температуры. Исследованы особенности фазового перехода в адсорбированное состояние гибких полимерных макромолекул поблизости неупорядоченных фрактальных поверхностей, количественно оценено замедление процесса адсорбции. Исследованы конформационные свойства гетерополимеров в рамках двухкомпонентной решеточной модели, чисельно проанализированы особенности переходов “клубок-глобула” при изменении взаимной концентрации мономеров обеих сортов. Проведен анализ скейлинговых свойств заряженных полимеров (полиамфолитов) в среде в присутствии сложных структурных примесей.

**Ключевые слова:** полимеры, неупорядоченные системы, скейлинг, фазовые переходы, ренормализационная группа, компьютерные симуляции.



## ABSTRACT

**Blavatska V. B. Conformational properties of complex polymers: analytical and numerical approaches.** – Manuscript.

*Thesis submitted for the degree of doctor of sciences in physics and mathematics on specialization 01.04.02 – theoretical physics, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2013*

The subject of the present work is development of the theory and computer simulations of polymer macromolecules, characterised by complexity of topology (branched polymers) and chemical structure (multicomponent heteropolymers, polyampholytes). Considerable attention is paid to analysis of the influence of structural impurities in environment, correlated on mesoscopic scale, as well as impurities in form of complex fractal clusters, on the conformational properties and peculiarities of phase transitions of macromolecules in good solutions.

The numerical part of the studies is performed within the frames of lattice model of self-avoiding random walks (SAWs), which perfectly captures the universal size and shape properties of long flexible polymer chains. We consider the particular case, when disordered lattice is exactly at the percolation threshold and incipient percolation cluster of fractal structure occurs. Applying the pruned-enriched Rosenbluth chain-growth method (PERM), we show that the whole multifractal spectrum of singularities emerges in exploring the peculiarities of SAWs on the backbone of percolation clusters in space dimensions  $d=2, 3, 4$  and obtain for the first time the estimates for the set of critical exponents, that govern scaling laws of higher moments of the distribution of percolation cluster sites visited by SAWs. The rotationally invariant universal quantities, characterizing the size and shape characteristics of typical polymer chain conformation in disordered environment, in particular the averaged asphericity  $Ad$  and prolateness  $S$  are estimated within the frames of this model numerically. Our results quantitatively reveal the extent of anisotropy of macromolecules due to the presence of structural defects.

We studied the peculiarities of conformational transitions from regime of extended polymer coils into compact states (so-called “coil-globule” or  $\theta$  –transition) on the basis of self-attracting self-avoiding walks (SASAW) on percolative lattices. The estimates of the critical temperature  $T_{\theta}^{pc}$  have been found, quantitatively indicating the essential decreasing of collapse transition temperature caused by complicated fractal structure of the underlying percolation cluster. The change of conformational properties of polymer chains in compact state under the influence of applied external stretching force have been analyzed and the shift of the  $T_{\theta}^{pc}$ -temperature under the stretching estimated. The adsorption of flexible polymer macromolecules on a disordered partially penetrable membrane, formed by percolation cluster of attractive sites on a regular two-dimensional disordered lattice is studied. We find estimates for the adsorption transition temperature  $T_A^{pc}$ . It is quantitatively confirmed, that the adsorption process is diminished when the fractal dimension of the substrate is smaller than that of a plain Euclidean surface. The conformational transitions in heteropolymers are analysed within the frames of a lattice model containing two types of monomers  $A$  and  $B$  with various types of short-range

monomer-monomer interactions. The properties of “coil-globule” transitions are analyzed numerically and the critical value of inhomogeneity parameter, below which the transition into compact state is not possible, is estimated.

The analytical part of studies is based both on the model of continuous polymer chain with application of the direct polymer renormalization scheme and field-theoretical renormalization group approach. We study the impact of long-range-correlated disorder with a power-law decay of the pair correlation function  $\sim r^{-a}$  on large distances  $r$  on the scaling properties of  $f$ -arm branched star polymers in  $d$  dimensions and find the estimates for the spectrum of star exponents  $\gamma_f$  both exploiting the double  $\varepsilon = 4 - d$ ,  $\delta = 4 - a$  expansion and fixed  $a$ ,  $d$  technique. The consequences for a solution of diluted chain and star polymers of equal molecular weight inside a porous medium are: star polymers exert a higher osmotic pressure than chain polymers and in general higher branched star polymers are expelled more strongly from the correlated porous medium. Polymer chains will prefer a stronger correlated medium to a less or uncorrelated medium of the same density while the opposite is the case for star polymers. The phenomenon of separation of star and linear polymers in a solution where part of the volume is influenced by a porous medium is thus predicted. The impact of long-range correlated structural disorder in the environment on the static scattering function of  $f$ -armed star branched polymers is analyzed. In particular, an increase of disorder correlations leads to decrease of distinction between the size measure of a star and linear polymers of the same molecular weight.

The scaling properties of charged polymers (polyampholytes) in a solvent in presence of long-range correlated structural obstacles are studied. Passing to the continuous chain limit with two types of interactions (electrostatic and steric), we developed a direct renormalization group approach and analyzed the peculiarities of the conformational transitions, which can be observed in charged polymers in disordered environment. In particular, one can conclude, that any neutral chain in solution in presence of long-range-correlated defects, governed by correlation function with  $a = d - 2$ , obeys exactly the same scaling behaviour, as charged polymer with unscreened Coulomb interaction in a pure solvent.

**Keywords:** polymers, disordered systems, scaling, phase transitions, renormalization group, computer simulations.