

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ГАЙДУКІВСЬКА Христина Аркадіївна

УДК 538.9, 539.2



**ПОЛІМЕРИ В АНІЗОТРОПНОМУ СЕРЕДОВИЩІ:
УНІВЕРСАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ**

01.04.02 – теоретична фізика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ - 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук **Блавацька Вікторія Богданівна**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України, старший науковий співробітник відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Васильєв Олексій Миколайович**, Київський національний університет ім. Т. Шевченка, завідувач кафедри теоретичної фізики;
кандидат фізико-математичних наук **Ровенчак Андрій Адамович**, Львівський національний університет ім. І. Франка, доцент кафедри теоретичної фізики.

Захист відбудеться «28» вересня 2016 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем НАН України за адресою:
70911, 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 дисертації розісланий «19» серпня 2016 року.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01
доктор фіз.-мат. наук



А.М. Швайка

ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОБОТИ

Дисертаційна робота присвячена чисельному моделюванню та теоретичному опису кількох класів полімерних макромолекул в розчинах у присутності структурних неоднорідностей, що можуть спричиняти просторову анізотропію. Дослідження такого типу систем відіграє важливу роль в розумінні процесів біологічної, хімічної та фізичної природи, в яких подібні об'єкти спостерігаються.

Актуальність теми. В останні десятиліття багато уваги приділяється дослідженню статистичних властивостей макромолекул в середовищі з домішками тієї чи іншої структури [K. Kremer // *Z. Phys. B*, 1981, **45**, 149; Y. Kim // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1983, **16**, 1345; M. D. Rintoul, J. Moon, H. Nakanishi // *Phys. Rev. E*, 1994, **49**, 2790; I. Arsenin, T. Halpin-Healy, J. Krug // *Phys. Rev. E*, 1994, **49**, R3561; V. Blavats'ka, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Phys. Rev. E*, 2001, **64**, 041102]. Такий широкий інтерес пояснюється тим, що як біологічні, так і синтетичні полімери часто знаходяться в розчинах, що містять структурні неоднорідності. Такі елементи можуть бути як нехтувально малого розміру у порівнянні з макромолекулами, так і співмірними з ними, або проникати через усю систему.

В біологічних системах прикладами такого середовища є внутрішньоклітинне середовище з його органелами та дрібними включеннями, а також міжклітинне середовище, зокрема м'язова тканина, де клітини протяжної форми утворюють анізотропні структури. Подібна ситуація спостерігається і в тканині мозку, де нейрони утворюють мережу з аксонів, а області між ними можна наближено вважати анізотропними [A. S. Verkman // *Phys. Biol.*, 2013, **10**, 045003]. В таких середовищах перебуває ціла низка життєво важливих макромолекул, для прикладу, ДНК, РНК та протеїни. Важливо відзначити, що в той час як більшість синтетичних полімерів (таких як поліетилен) є гнучкими, важливі органічні макромолекули (ДНК та деякі протеїни) належать до класу напівгнучких полімерів. Ці молекули характеризуються великим розміром мономерів (радикали амінокислот), що не можуть вільно обертатись навколо вуглецевої основи.

З іншого боку, ціла низка систем небіологічної природи, такі як гелі [T. Stylianopoulos, B. Diop-Frimpong, L. L. Munn, R. K. Jain // *Biophys. J.*, 2010, **99**, 3119], колоїдні розчини, рідкокристалічні системи чи системи нанотрубок впорядкованих в заданому напрямку [J. M. Deutsch, M. Warkentin // *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 257802] також володіє анізотропними властивостями, оскільки протяжні волокна в гелях чи кластери колоїдів утворюють в розчиннику домішки ненульової вимірності, що чинять суттєвий вплив на властивості макромолекул.

Як в природі, так і в техніці важливу роль відіграють не лише макромолекули лінійної структури, але і більш складні утворення, такі як полімерні сітки, зіркові [V. Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Phys. Lett. A*, 2010, **374**, 2861], квіткові [V. Blavatska, R. Metzler // *J. Phys. A: Math. Theor.*, 2015, **48**, 135001] та кільцеві [B. Duplantier // *Nucl. Phys. B* 1994, **430**, 489] полімери. Останні, зокрема, цікаві тому, що деякі бактерії, як і деякі еукаріоти, мають ДНК кільцевої форми [Ercolini, F. Valle, J. Adamcik et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 058102].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась в Інституті фізики конденсованих систем НАН України, так як вибраний напрямок досліджень пов'язаний з його науковою тематикою. Представлені в дисертації результати отримані згідно планів робіт в рамках бюджетних тем НАН України “Розвиток теорії складних плинів і міжфазових областей: фазова поведінка, структурні, термодинамічні та динамічні властивості” №0108U001058 (2009-2013 рр.), “Вплив молекулярної структури і процесів локального впорядкування на фізичні властивості багаточастинкових систем” №0114U001048 (2014-2018 рр.)

Мета і задачі. Метою роботи є чисельні та аналітичні дослідження конформаційних властивостей гнучких, напівгнучких та спрямованих полімерів в середовищах із дефектами складної структури, що можуть спричиняти просторову анізотропію. Завданнями роботи є:

- Чисельні та аналітичні дослідження конформаційних властивостей гнучких полімерних макромолекул в середовищі з анізотропією, спричиненою структурними дефектами вимірності $0 < \varepsilon_d < 2$.
- Аналіз універсальних характеристик розміру та форми гнучких кільцевих макромолекул в середовищах із скорельованими дефектами.
- Чисельне моделювання частково спрямованих та напівгнучких полімерів в анізотропних середовищах із лінійними дефектами паралельної орієнтації.
- Аналіз конформаційних переходів типу “гнучкість-жорсткість” та переходу у “надгнучку фазу” у напівгнучких полімерних макромолекулах.
- Аналіз ймовірностей формування петель у гнучких макромолекулах в розчинах у присутності скорельованих дефектів.
- Чисельні дослідження гнучких макромолекул в частково обмежених середовищах між двома напівпроникними площинами.

Об'єктом дослідження є гнучкі, напівгнучкі та спрямовані макромолекули в середовищах із просторовими неоднорідностями складної структури. Предмет дослідження – аналіз універсальних статистичних властивостей макромолекул в середовищах із скорельованим та анізотропним безладом. Методи дослідження – чисельні моделювання із застосуванням збіднено-збагаченого методу Розеблота та аналітичний підхід, що базується на методиці прямого полімерного перенормування.

Наукова новизна одержаних результатів. В роботі проаналізовано конформаційні властивості полімерних макромолекул в розчині за присутності структурних неоднорідностей вимірності ε_d , що спричиняють анізотропію середовища. Застосовуючи збіднено-збагачений метод Розенблота, вперше отримано чисельні оцінки скейлінгових показників та універсальних властивостей форми полімерів в таких середовищах для широкого класу $0 < \varepsilon_d < 2$ вимірностей дефектів у тривимірному просторі. Проведено аналітичне дослідження моделі в рамках прямого полімерного перенормування.

Вперше досліджено статистичні властивості частково спрямованих полімерів (з перевагою орієнтації вздовж спрямовуючого поля) та напівгнучких полімерів в середовищі з протяжними дефектами паралельної орієнтації. В рамках чисельного

моделювання проаналізовано вплив спрямовуючого поля у напрямку перпендикулярному дефектам на поведінку макромолекул, а також вплив анізотропії на властивості жорсткості напівгнучких макромолекул.

Проаналізовано універсальні властивості розміру гнучких кільцевих полімерів у розчині за присутності структурних неоднорідностей, скорельованих на великих відстанях r згідно степеневому закону r^{-a} . В рамках підходу прямого полімерного перенормування вперше отримано універсальні розмірні співвідношення для таких полімерів.

Досліджено статистичні властивості напівгнучких макромолекул в рамках ґраткової моделі блукання без самоперетинів з енергією згину, що залежить від напрямків між двома послідовними кроками. Проаналізовано особливості поведінки моделі як при додатних, так і від'ємних значеннях енергії. Показано існування "надгнучкої фази".

Із застосуванням методу прямого полімерного перенормування вперше отримано кількісні значення скейлінгових показників ймовірностей утворення петель в середовищі з далекосяжно-скорельованим безладом.

Проаналізовано особливості розподілу густини мономерів між двома частково проникними площинами в рамках ґраткової моделі із застосуванням збіднено-збагаченого методу Розенблюта.

Практичне значення одержаних результатів. Кількісні значення універсальних конформаційних характеристик розміру та форми гнучких та напівгнучких полімерних макромолекул в середовищах із просторовою анізотропією, спричиненою наявністю протяжних просторових неоднорідностей паралельної орієнтації, можуть використовуватись, зокрема, при аналізі результатів експериментальних досліджень поведінки макромолекул в гелях, колоїдних розчинах, внутрішньоклітинному та міжклітинному середовищах. Отримані в роботі результати аналізу ймовірностей формування петель в полімерних ланцюгах, а також універсальні властивості кільцевих полімерів в розчинах у присутності дефектів складної структури можуть застосовуватись при описі властивостей кільцевих ДНК, процесів стабілізації глобулярних протеїнів, явищ компактифікації ДНК в ядрах клітин та описі кільцевих структур, що утворюються в синтетичних полімерах в процесі полімеризації та поліконденсації. Кількісні значення універсальних властивостей частково спрямованих полімерів в анізотропних середовищах можуть бути використані при дослідженні поведінки заряджених полімерів в присутності прикладеного зовнішнього поля. Результати аналізу поведінки полімерів в напівобмежених середовищах між двома частково проникними площинами можна використати при експериментальних дослідженнях макромолекул поблизу пористих мембран.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок здобувача в роботах виконаних у співавторстві може бути визначений наступним чином: у роботі [1] здобувачем було отримано залежності кількості поворотів від енергії згину в дво- та тривимірному просторах; в роботах [2,3] обчислено значення універсальних характеристик полімерних макромолекул в середовищі з анізотропним безладом із застосуванням чисельного моделювання та отримано вирази для компонент радіуса

гірації в рамках аналітичного підходу; в роботі [4] в рамках неперервної моделі в ϵ, δ -наближенні отримані значення універсальних розмірних співвідношень для кільцевих полімерів у середовищі з далекосяжно-скорельованим безладом, в роботі [5] виконано дослідження статистичних властивостей частково спрямованих та напівгнучких полімерів, зокрема, отримано якісне підтвердження зростання жорсткості напівгнучких макромолекул, а також отримані значення універсальних величин для частково спрямованих полімерів; в роботі [6] аналітично отримані значення скейлінгових показників ймовірностей утворення петель в середовищі зі скорельованим безладом.

Апробація результатів. Ключові результати досліджень доповідались на таких наукових зустрічах: Young Scientists Conference “Modend Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, Ukrain, 2010); MECO36: 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Lviv, Ukraine, 2011); 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications (Lviv, Ukraine, 2012); XIII Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, Україна, 2013); XIV Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, Україна, 2014); Workshop on Current Problems in Physics (Lviv, Ukraine, 2014); Young Scientists Conference “Modend Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, Ukrain, 2014); 15th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics (Leipzig, Germany, 2014); MECO40: 40th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Esztergom, Hungary, 2015); XV Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених (Львів, Україна, 2015); 2nd International Workshop on Dendrimers and Hyperbranched Polymers (Freiburg, Germany, 2015), а також на семінарах Лабраторії статистичної фізики складних систем Інституту фізики конденсованих систем НАН України, Центру прикладної математики Університету Ковентрі (Великобританія) та Групи статистичної фізики Інституту Жана Лямура (Нансі, Франція).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей у наукових виданнях та 8 тез міжнародних конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Робота складається зі вступу, чотирьох розділів основної частини, висновків та списку використаних джерел. Текст роботи викладений на 130 сторінках та включає в себе список зі 123 бібліографічних посилань на закордонні та вітчизняні видання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** розкрито актуальність розглянутої теми дослідження, мету та окреслено задачі роботи, встановлено наукову новизну та практичне значення дослідження.

Перший розділ дисертації присвячений огляду робіт, що висвітлюють сучасний стан досліджень універсальних властивостей макромолекул. У першій частині вступу оглянуто універсальні властивості макромолекул в хороших розчинниках та результати їх досліджень. Друга частина вступу присвячена моделі спрямованих блукань, що використовується для опису макромолекул в силовому полі. В третій частині розглядається вплив структурних неоднорідностей середовища та поверхонь на універсальні властивості макромолекул. В розділі

зазначається, що у випадку неупорядкованих середовищ із просторовою анізотропією широкий клас питань, що стосуються поведінки макромолекул в таких середовищах все ще залишаються без відповіді.

У другому розділі проведено аналітичні та чисельні дослідження особливостей поведінки гнучких макромолекул в середовищі з анізотропними дефектами. Чисельне моделювання макромолекул проводиться в рамках ґраткової моделі блукань без самоперетинів (SAW) на ґратках з забороненими вузлами, що формують протяжні структури, орієнтовані вздовж однієї з осей. Деталі побудови анізотропних середовищ такого типу розглядаються в підрозділі 2.2, де описано алгоритми побудови частково проникних ліній (в граничному випадку непроникних ліній) та площин, паралельних одна одній, та випадково розподілених у перпендикулярному напрямку. Розгляд такого типу об'єктів з різною концентрацією заборонених вузлів дозволяє описати дефекти фрактальних вимірностей $0 < \varepsilon_d < 2$.

Для дослідження конформаційних властивостей SAW в середовищі з протяжними дефектами використовується алгоритм зростаючого ланцюжка на основі збіднено-збагаченого методу Розенблюта (PERM), деталі якого обговорюються в розділі 2.3. В рамках цього алгоритму кожен наступний n -й мономер розміщується випадковим чином в один із вільних сусідніх вузлів попереднього $n-1$ -го мономера, аж до моменту, коли ланцюжок досягне повної довжини N . На кожному кроці траєкторії приписується вага: $W_n \sim \prod_{l=1}^n m_l$, де m_l – кількість сусідніх вузлів ґратки мономеру l , що ще не зайняті траєкторією та не містять дефектів. Для підвищення ефективності алгоритму використовуються пара-

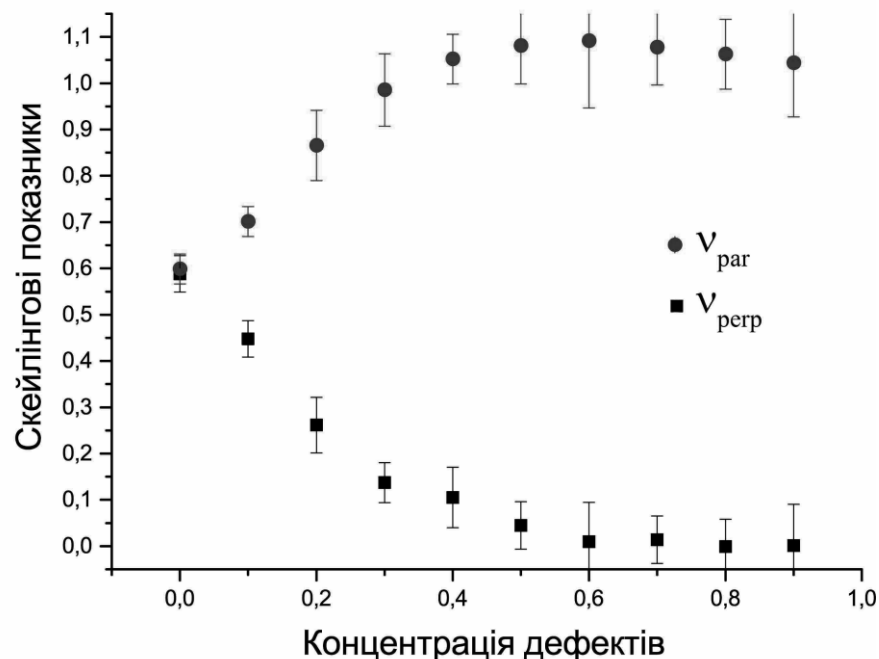


Рис.1 Розмірні скейлінгові показники для непроникних ліній як функція концентрації ліній [2,3].

метри контролю популяції, що знижують кількість конфігурацій з низькою вагою, та збільшують кількість ланцюжків з високою вагою [P. Grassberger // Phys. Rev. E,

1997, 56, 3682]. У симуляціях із замороженим безладом необхідно проводити подвійне усереднення. Для кожної фіксованої конфігурації безладу проводиться

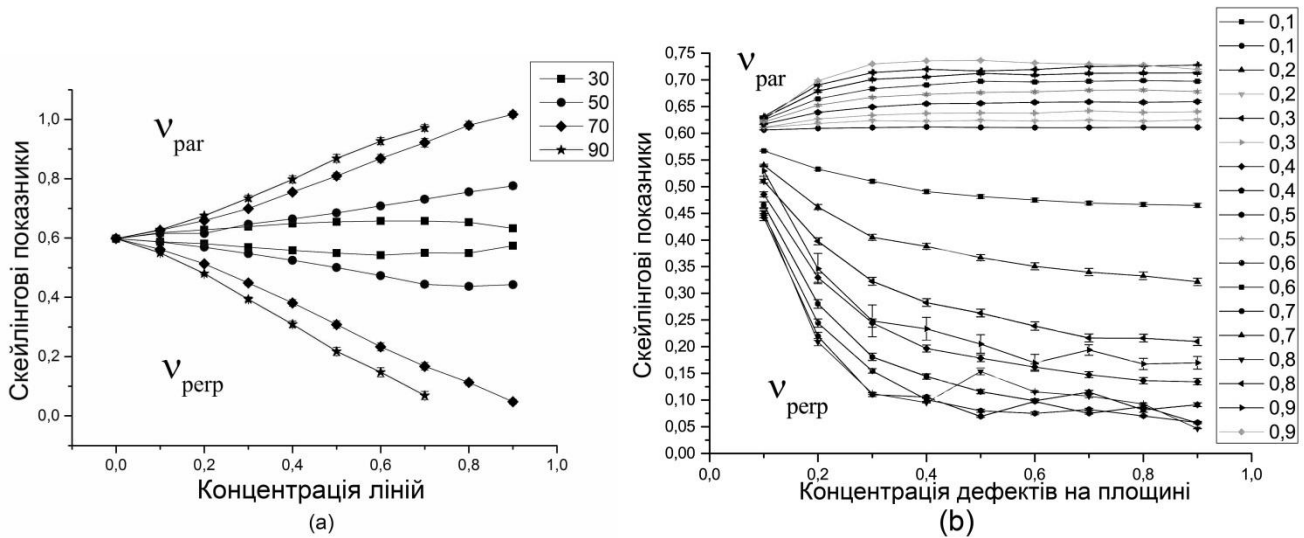


Рис.2 Розмірні скейлінгові показники частково проникних ліній різної концентрації як функція концентрації ліній (а) та різних концентрацій частково проникних площин як функція концентрації дефектів на площині (б) [3].

усереднення за ансамблем конфігурацій: $\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{conf} (\dots) W_N^{conf}$, де $Z_N = \sum_{conf} W_N^{conf}$, а W_N^{conf} – вага конфігурації довжиною N , а індекс $conf$ дає усереднення за кількістю траєкторії. Для отримання кінцевого результату проводиться усереднення за різними реалізаціями безладу: $\overline{\langle \dots \rangle} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \langle \dots \rangle_i$, де M – кількість реалізацій безладу, а i – індекс, що дає шукану величину усереднену за ансамблем конфігурацій для фіксованої конфігурації безладу.

Моделювання проводилось на простій кубичній ґратці у тривимірному просторі. Результати дослідження подано в підрозділі 2.4. Обчислювалось, зокрема, значення розмірного скейлінгового показника v , який визначає степеневу поведінку середньоквадратичного ефективного радіусу молекули $\langle R^2 \rangle$ відносно кількості складових ланок N згідно із $\langle R^2 \rangle \sim N^{2v}$. Розмірний показник є універсальною величиною, що не залежить від деталей хімічної структури макромолекули, а визначається лише вимірністю простору d [P.-G. de Gennes // *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell University Press, 1979]. Універсальні показники, що керують законом скейлінгу середньоквадратичної відстані між кінцями ланцюга розраховувались для трьох груп дефектів:

- $0 < \varepsilon_d < 1$, що відповідає випадку частково проникних ліній різної концентрації з тим, що $\varepsilon_d = \ln(pL) / \ln(L)$, де L – лінійний розмір системи. Розглядались ґратки розміром до $L=300$ з довжинами траєкторій до $N=150$;
- $\varepsilon_d = 1$, що відповідає випадку непроникних ліній, для яких розглядались ґратки розміром до $L=900$ з довжинами ланцюжків до $N=300$;
- $1 < \varepsilon_d < 2$, що описує частково проникні площини, для яких розглядались ґратки розміром до $L=300$ з довжинами траєкторій до $N=150$.

В усіх випадках використовуються ґратки, розмір яких не дозволяє траєкторіям відчувати їх границі. Для всіх випадків розглядається до 10^5 траєкторій

на кожній із 400 реалізацій безладу. Для всіх випадків спостерігається різна поведінка відстаней між кінцями ланцюжків в напрямках перпендикулярному і паралельному дефектам, що означає наявність двох характерних масштабів, що підпорядковуються законам скейлінгу з показниками $\nu_{\perp}$ та $\nu_{\parallel}$. Результати розрахунку представлені на рисунках 1 та 2.

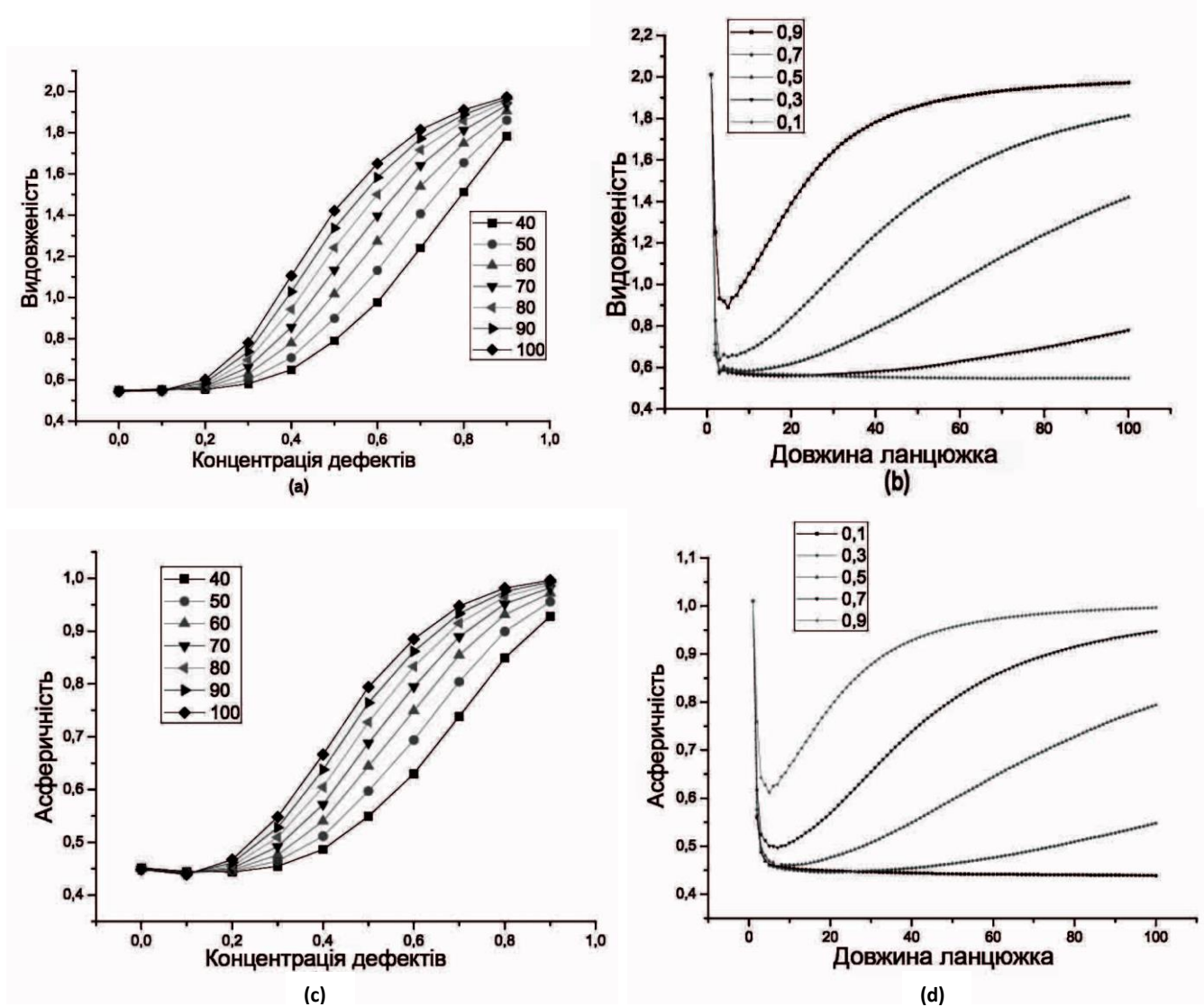


Рис.3 (а) Залежність асферичності від концентрації дефектів для різних довжин ланцюжків; (б) Залежність асферичності від довжини ланцюжка для різних концентрацій безладу. (с) Залежність видовженості від концентрації дефектів для різних довжин ланцюжків; (д) Залежність видовженості від довжини ланцюжка для різних концентрацій безладу.

Для випадку ліній спостерігається перехід від поведінки в анізотропному середовищі до поведінки в обмеженому середовищі. Цей перехід відбувається при концентрації ліній, що відповідає перколяційній концентрації на простій квадратній ґратці.

У випадку частково проникних об'єктів маємо справу вже не з однією концентрацією ліній (площин) p , але і з концентрацією дефектів в межах лінії (площини) s , з тим що повна концентрація дефектів в системі визначатиметься як їх добуток sp . В цій ситуації ватро зауважити, що навіть при досить низькій

концентрації дефектів, до прикладу $c=0.3$, $p=0.4$ ($cp=0.12$), спостерігається анізотропна поведінка.

Для аналізу форми макромолекул проводились симуляції ланцюжків довжиною до $N=100$ мономерів на гратці з непроникними лініями. З цією метою виконувався розрахунок ротаційно інваріантних характеристик тензора гірації Q [J.A. Aronovitz and D.R. Nelson // *J. Physique*, 1986, **47**, 144], а саме асферичності $A_d = \frac{d}{d-1} \frac{\text{Tr } \hat{Q}^2}{(\text{Tr } \hat{Q})^2}$, де $\hat{Q} = (Q - \bar{\lambda}I)$, $\bar{\lambda}$ - середнє власне значення тензора гірації та I – одинична матриця. Цей параметр є універсальною величиною, що описує відхилення форми макромолекули від сферичної, для якої асферичність рівна нулю, та змінюється в межах $0 \leq A_d \leq 1$, з тим що одиниці відповідає абсолютно видовжена стержнеподібна форма. Іншою універсальною характеристикою є видовженість, що для тривимірного простору визначається як: $S_3 = 27 \frac{\det \hat{Q}^2}{(\text{Tr } \hat{Q})^2}$, та змінюється від $S=-0.25$ до $S=2$ з тим, що від'ємні значення описують сплюснені форми макромолекул, а додатні – видовжені.

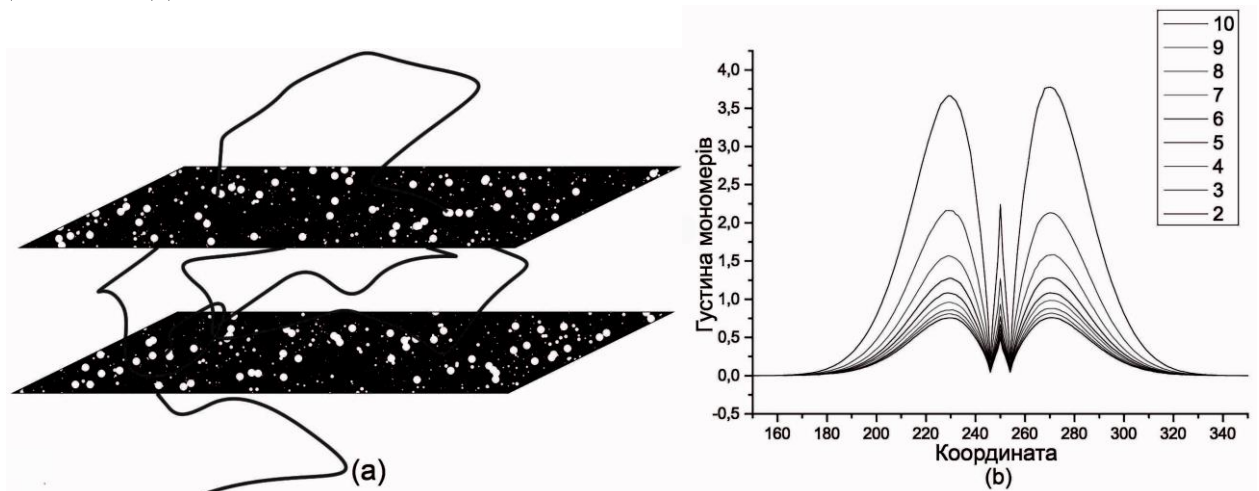


Рис.4 а) Схематичне зображення моделі полімеру в проникній мембрані. б) Розподіл густини мономерів на мембрані товщиною $D=8$.

У випадку системи з протяжними дефектами анізотропної природи проведений аналіз вказує на зростання асферичності та видовження конфігурацій макромолекул вздовж напрямку дефектів (див. рис. 3). Отримано кількісні значення параметрів A_3 та S_3 при різних концентраціях лінійних дефектів.

Також в розділі був розглянутий випадок двох частково проникних площин, розмішених паралельно одна одній, між якими закріплений один з кінців макромолекули (див. рис. 4а), з тим що проникність на обох площинах однакова. Така система може використовуватись для опису полімерів на проникній мембрані. Анізотропні властивості, як скейлінгові показники чи характеристики форми в такій моделі залишаються незмінними, тим не менше наявність площин відображається на розподілі густини мономерів.

Результати моделювання для однієї з розглянутих відстаней між площинами наведені на рисунку 4б. Зауважимо, що імовірність проникнення полімеру через площину складала не більше 10% та була однаковою як для виходу зі щілини так і для повернення всередину.

Зауважимо, що саме врахування в моделі забороненого об'єму спричиняє вихід макромолекули зі щілини та наявність широких хвостів в розподілі назовні. Це зокрема можна пояснити, що напівобмежений простір ззовні щілини є більш енергетично вигідний, через більшу кількість доступних конфігурацій.

Для внутрішнього піку розподілу спостерігається така ж симетрія, як і у випадку полімеру між двома непроникними стінками, з тією різницею, що в нашому випадку амплітуда цього розподілу є функцією імовірності проникнення через площину.

Друга частина розділу присвячена аналітичному опису гнучкого полімерного ланцюжка в середовищі із анізотропією в рамках неперервної моделі Едвардса, де макромолекула представляється як траєкторія довжиною S , що параметризується радіус-вектором $\vec{r}(s)$ із $s=0 \dots S$ [S.F.Edwards // *Proc. Phys. Soc. London*, 1965, **85**, 613].

При описі систем з безладом необхідно проводити усереднення не лише за можливими станами системи (в цьому випадку конформаціями макромолекул), але й за ансамблем всеможливих конфігурацій безладу. Відомі два способи опису безладу, а саме заморожений і відпалений безлад [R. Brout // *Phys. Rev.* 1959, **115**, 824]. Замороженим безлад вважається, коли час зміни положень дефектів є набагато більший за час переходу макромолекули між конформаціями. У випадку ж відпаленого безладу ці часи близькі. Таким чином, здебільшого критична поведінка систем з безладом може бути різною в залежності від того, який тип безладу розглядається. Однак для випадку довгих полімерних макромолекул в сильно розведеному розчині (макромолекули можна вважати поодинокими) різниця між типами безладу нехтувально мала [V. Blavatska // *J. Phys.: Cond. Matt.*, 2013, **25**, 505101], що дозволяє описувати скейлінгові властивості таких систем в рамках технічно простішого для розгляду відпаленого безладу.

Після проведення усереднення за безладом, деталі якого описані в підрозділі 2.5, ефективний гамільтоніан моделі може бути представлений як:

$$H^{eff} = \frac{1}{2} \int_0^S (d\vec{r}(s)/ds)^2 ds + u \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' \delta(\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')) - \quad (1)$$

$$-v \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' \delta^{d-\varepsilon_d} (\vec{r}_{d-\varepsilon_d}(s') - \vec{r}_{d-\varepsilon_d}(s'')),$$

де перший доданок описує зв'язність траєкторії, другий - наявність забороненого об'єму із константою зв'язку u , а третій – ефективне притягання між мономерами внаслідок присутності домішок, скорельованих в ε_d вимірах та випадково розподілених в перпендикулярному підпросторі.

Розрахунок відстаней між кінцями ланцюга в даній моделі приводить до різної поведінки його компонент в напрямках паралельному і перпендикулярному до дефектів:

$$\overline{\langle R_{d-\varepsilon_d}^2 \rangle} = S \varepsilon_d \left(1 - z_u \left(2 - \frac{d}{2} \right)^{-1} \left(3 - \frac{d}{2} \right)^{-1} \right);$$

$$\overline{\langle R_{d-\varepsilon_d}^2 \rangle} = S(d - \varepsilon_d) \left(1 - z_u \left(2 - \frac{d}{2} \right)^{-1} \left(3 - \frac{d}{2} \right)^{-1} + \right.$$

$$\left. + z_v \left(2 - \frac{d-\varepsilon_d}{2} \right)^{-1} \left(3 - \frac{d-\varepsilon_d}{2} \right)^{-1} \right), \quad (2)$$

тут z_u, z_v – безрозмірні константи:

$$z_u = u (2\pi)^{-\frac{d}{2}} S^{2-\frac{d}{2}}, \quad z_v = v (2\pi)^{-(d-\varepsilon_d)/2} S^{2-(d-\varepsilon_d)/2}.$$

Такий результат узгоджується з даними, отриманими в підході чисельних симуляцій, що відповідає наявності двох характерних масштабів в системі.

Використовуючи метод прямого перенормування для даної моделі, описаний в підрозділі 2.7, отримуємо набір можливих нерухомих точок:

$$z_u^* = 0, \quad z_v^* = 0, \quad (3)$$

$$z_u^* = \frac{\varepsilon}{8}, \quad z_v^* = 0, \quad (4)$$

$$z_u^* = 0, \quad z_v^* = -\frac{\delta}{8}, \quad (5)$$

$$z_u^* = \frac{\varepsilon}{2} - \frac{3}{4}\delta, \quad z_v^* = \frac{\varepsilon}{4} - \frac{\delta}{2}, \quad (6)$$

де $\varepsilon = 4 - d$, $\delta = 4 - d + \varepsilon_d$. Перша з чотирьох точок описує випадок гаусового ланцюжка, друга відповідає за поведінку полімеру з урахуванням забороненого об'єму, дві інші повинні описувати поведінку гаусового та Кунівського ланцюгів в анізотропному середовищі, однак в області значень параметрів $\varepsilon > 0$, $\varepsilon_d > 0$, де задача представляє фізичний інтерес, фіксовані точки набувають нефізичних від'ємних значень та більше того є нестійкими. Подібна проблема відсутності стійкої та нерухомої фіксованої точки була також і в роботі [B. K. Chakrabarti, J. Kertesz // *Z. Phys. B: Cond. Matt.*, 1981, **44**, 221], де розглядався випадок точкового нескорельованого безладу, а для цієї задачі пізніше було показано [Y. Kim // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1983, **16**, 1345], що завдяки притаманній для системи симетрії взаємодія з безладом може бути об'єднана з взаємодією забороненого об'єму. Однак запропонована симетризація незастосовна до випадку з анізотропним безладом.

В **третьому розділі** дисертації чисельно досліджується поведінка напівгнучких та спрямованих полімерів в середовищі з анізотропним безладом у формі лінійних дефектів структури в рамках відповідних граткових моделей. В розділі розглядається дві моделі для опису напівгнучких макромолекул: упереджені випадкові блукання – (Biased self-avoiding walks BSAW) та граткова модель для опису спрямованих та частково спрямованих полімерів (partially directed self-avoiding walks PDSAW).

Під властивостями напівгнучкості розуміють наявність кореляцій між мономерами на масштабах порядку персистентної довжини. Для моделювання таких властивостей в рамках граткової моделі вводиться додатковий параметр ϵ - енергія згину, що рівний нулю для випадку «транс»-кроків, здійснених в тому ж напрямку, що і попередній крок, та відмінний від нуля для «гош»-кроків, що призводить до згину траєкторії [A. Giacometti, A. Maritan // *J. Phys. A: Math. Gen.*, 1992, **25**, 2753]. Деталі моделі описані в розділі 3.1. В результаті вага кожної траєкторії записується як: $W_n = \prod_{i=1}^n m_i e^{-\epsilon}$. В залежності від значень енергії в системі може спостерігатись три типи поведінки: згини не вигідні, що відповідає напівгнучким полімерам, $\epsilon = 0$ – гнучкі полімери, та випадок вигідних згинів, або надгнучкі полімери.

Симуляції цієї моделі проводяться на чистій гратці. Для ілюстрації моделі в термінах кількості згинів проводиться розрахунок кількості згинів для різних

енергій в діапазоні $-10 < \epsilon < 10$ для різних довжин ланцюжків, в дво- та тривимірному просторі. Результати моделювання наведені на рисунку 5.

Як видно з графіків, в границі великих від'ємних енергій блукання досягає стану коли згини відбуваються на кожному кроці. В границі великих додатних енергій повинні спостерігатись стержнеподібні конфігурації з малою, близькою до нуля кількістю поворотів. Однак через великі флуктуації ваги конфігурацій в цій області не вдається досягнути очікуваної точності, так як фактично будуються гнучкі траєкторії, що лише зважуються з різними енергіями.

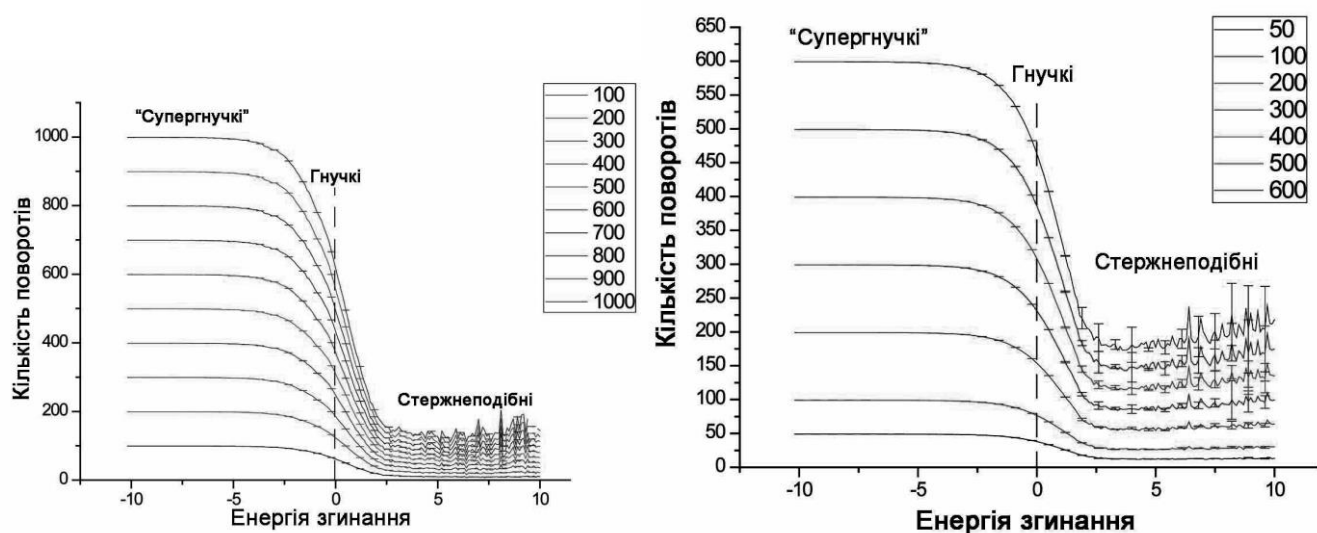


Рис.5 Кількість поворотів як функція енергії згину для різних довжин ланцюжків а) $d=2$, б) $d=3$.

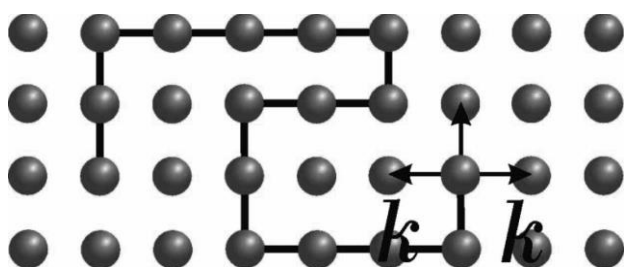


Рис.6 Схематичне зображення напівгнучкого полімеру на ґратці

Більш цікавим в цьому випадку є випадок надгнучких полімерів, для яких відкритим питанням залишається форма конфігурацій. Так як скейлінговий показник в такій моделі залишається тим же ж, що і для гнучкого, що означає незмінність класу універсальності системи, а отже і асферичність не міститиме жодної нової інформації. З метою дослідження цього питання було розглянемо число найближчих сусідів P – кількість сусідніх з n -м вузлом, що зайняті мономерами, що не пов'язані з ним хімічним зв'язком. Так для абсолютно розтягнутої конфігурації цей параметр рівний нулю, для глобули $P=2$, а зиг-заг, коли на кожному кроці є згин відповідає $P=1$. Для гнучкого стану клубка $P=0.3615 \pm 0.0001$ [A.J.Guttman, J.Wang // J. Phys. A, 1991, 24, 3107], а для надгнучкої фази розрахунок дає $P=0.690 \pm 0.009$, що відповідає розмитій зигзагоподібній фазі.

Для відповіді на питання про вплив анізотропно середовища на напівгнучкі властивості макромолекул в роботі була розглянута модель блукання на ґратці з жорсткістю, в рамках якої кроки, які можуть призводити до утворення згину на траєкторії відкидаються з імовірністю k (див. рис. 6). Таке введення призводить до побудови фактично напівгнучких траєкторій. З тим, що при $k=0$ відтворюється

гнучка траєкторія, а при $k=1$ утворюється випадок стержнеподібних конфігурацій. Варто зазначити, що цей параметр може бути пов'язаний з енергією згину як: $\epsilon = -\ln(1 - k)$.

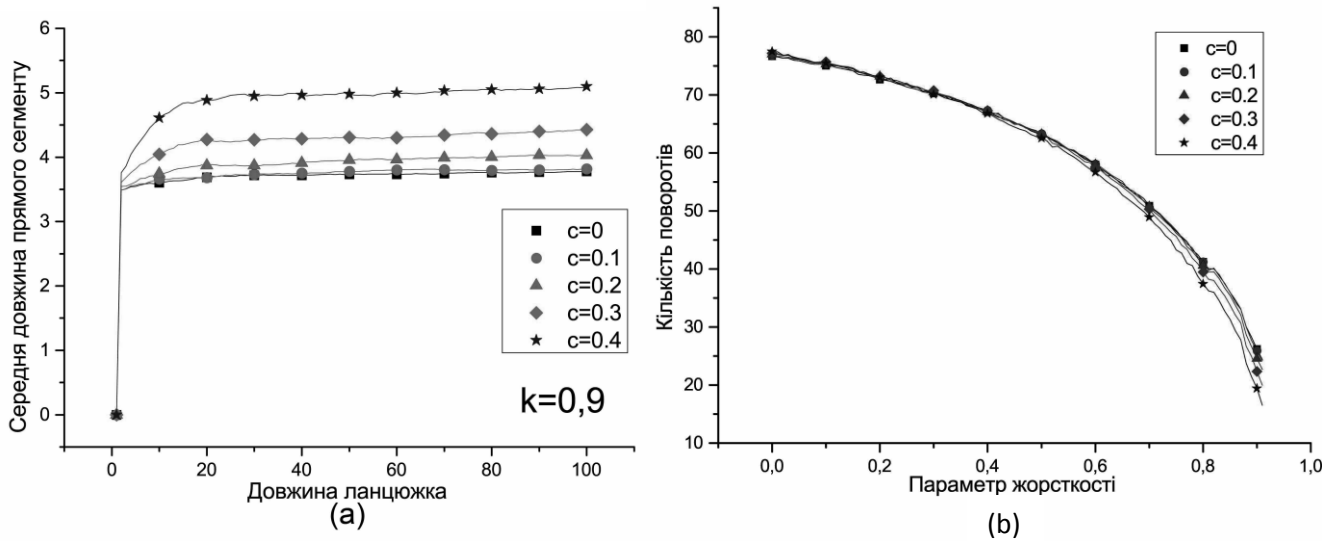


Рис.7 а) Залежність середньої довжини прямого сегменту від довжини ланцюжка для різних концентрацій безладу б) Залежність кількості згинів від параметру жорсткості.

Для аналізу жорсткості в цьому випадку використовується середня довжина прямого сегменту l_{ss} , що пов'язана з кількістю згинів траєкторії як:

$$l_{ss} = \frac{N - 1}{N_p},$$

де N_p – кількість поворотів, а N – довжина ланцюжка. Результати моделювання в середовищі з лінійними дефектами вказує на зростання жорсткості напівгнучких макромолекул в такому середовищі (див. рис. 7а).

Апроксимація ж цієї величини, як функції параметру спрямованості дає вираз:

$$l_{ss} = a(1 - k)^b,$$

де a та b константи, що можуть залежати від концентрації дефектів, а їх значення наведені в таблиці 1.

c	a	b
0	1.234(6)	-0.382(6)
0.1	1.229(6)	-0.385(6)
0.2	1.224(6)	-0.394(6)
0.3	1.217(7)	-0.234(6)
0.4	1.205(8)	-0.234(6)

Таблиця 1 Значення параметрів апроксимації для середньої довжини прямого сегменту.

Остання модель, яка розглядається в розділі – модель частково спрямованих полімерів (PDSAW), що описує полімерні макромолекули під дією зовнішнього поля. В рамках моделі кроки з від'ємною проекцією забороняються з імовірністю p , де $p=0$ відповідає відсутності поля, а $p=1$ описує абсолютно спрямовані полімери.

В роботі розглядається випадок поля спрямованого вздовж осі x , а лінійні дефекти орієнтовані вздовж осі z (див. рис. 8). Таким чином в системі виникає конкуренція між двома ефектами, що спричиняють анізотропну поведінку макромолекул. Що приводить до необхідності розгляду вже не двох, а трьох незалежних лінійних масштабів довжини. Так з результатів моделювання (див. рис. 9б), видно що в загальному випадку для довільних значень концентрації безладу та різних значень

спрямовуючого параметру p в системі існує три характерні масштаби, а отже і три скейлінгові показники.

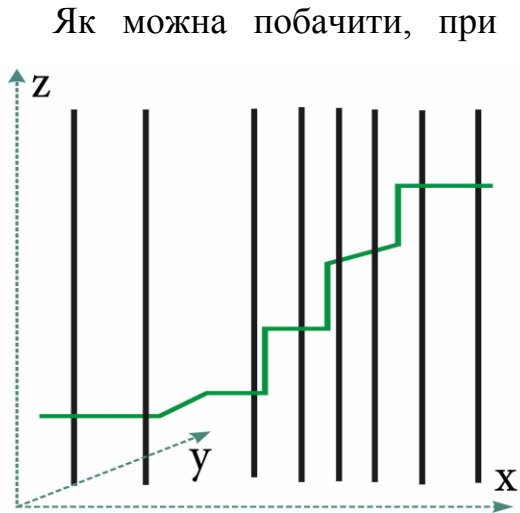


Рис.8 Схематичне зображення моделі спрямованого блукання в анізотропному середовищі.

Як можна побачити, при відсутності спрямовуючого поля відтворюється ситуація типова для полімеру в анізотропному середовищі, а з включенням поля ситуація поступово змінюється – показник в напрямку осі x зростає, прямуючи до характерного для спрямованого полімеру в чистому розчиннику значення ($\nu_{\parallel} = 1$), а разом з тим показник, що визначає скейлінгову поведінку в напрямку паралельному лінійним дефектам понижується досягаючи значення $\nu_{\perp} = \frac{1}{2}$ характерного для спрямованого блукання в чистому середовищі. Цікавим аспектом також є наявність перехідної точки між станом, коли макромолекула видовжена в напрямку паралельному лінійним дефектам, до стану коли полімер видовжений вздовж напрямку спрямовуючого поля. Варто

також зазначити, що звичайні спрямовані полімери в анізотропному середовищі (при $p=1$) описуються тими ж скейлінговими показниками, що і спрямовані блукання в чистому середовищі, що залишає відкритим питанням про вплив дефектів на їх поведінку. Щоб відповісти на це питання, розглядалися відповідні співвідношення між амплітудами в середовищі з дефектами та чистому середовищі (див. рис. 9а). Як видно з графіку, величина цього співвідношення в напрямку паралельному до дефектів зростає, а вздовж двох інших осей знижується, що вказує на незначне видовження макромолекули вздовж напрямку анізотропії середовища.

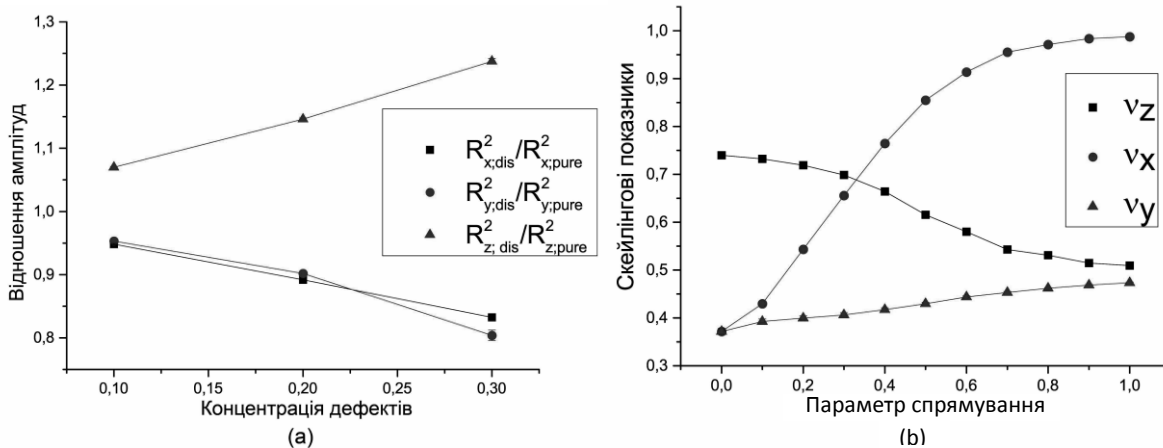


Рис.9 а) Залежність співвідношень амплітуд від концентрації дефектів. б) Скейлінгові показники частково спрямованих полімерів в залежності від параметру спрямованості для концентрації дефектів $c=0.2$.

Четвертий розділ роботи присвячений аналітичному дослідженню конформаційних властивостей кільцевих полімерів та статистики імовірностей утворення петель в лінійних полімерах в середовищі з далекосяжно-скорельованим

безладом в рамках неперервної моделі. Як і в другому розділі, усереднення проводиться за відпаленим безладом, а ефективний гамільтоніан системи після усереднення може бути записаний як:

$$H^{eff} = \frac{1}{2} \int_0^S (d\vec{r}(s)/ds)^2 ds + u \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' \delta(\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')) - \quad (7)$$

$$-w \int_0^S ds' \int_0^{s'} ds'' |\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')|^{-a}.$$

Тут останній доданок виникає завдяки присутності структурних дефектів, скорельованих на великих віддальх із кореляційним показником a згідно моделі Вайнріга-Халперіна [A. Weinrib and B.I. Halperin, // Phys. Rev. B, 1983, 27, 413], w – відповідна константа зв'язку.

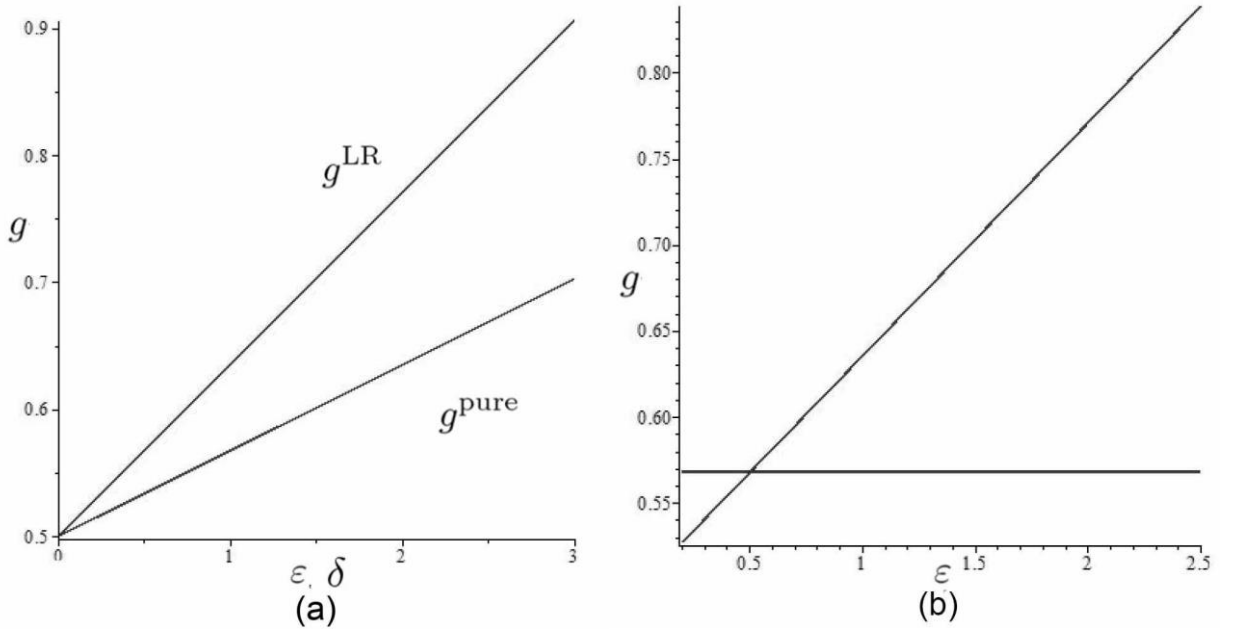


Рис.10 а) Графічне представлення результатів для розмірних співвідношень як функцій параметрів розкладу б) Графічне представлення результатів для відношень половинних радіусів у тривимірному просторі.

Статистична сума кільцевого полімера в рамках цієї моделі розраховується як:

$$Z = \frac{1}{Z_0} \int D\vec{r} \delta(\vec{r}(S) - \vec{r}(0)) e^{-H^{eff}}, \quad (8)$$

де $\delta(\vec{r}(s') - \vec{r}(s''))$ описує замикання траєкторій в кільце, а Z_0 - статистична сума гаусового ланцюжка. Оскільки всі полімерні макромолекули, незалежно від складності їх топології описуються одним і тим же ж розмірним показником, для кілець цікаво розглянути розмірні співвідношення, що дозволяють порівняти характерні розміри макромолекул різної топології. В даному випадку розглядається розмірне співвідношення $g = \frac{\langle R_{g\ ring}^2 \rangle}{\langle R_{g\ chain}^2 \rangle}$, а також співвідношення між половинним радіусом кільцевого полімеру та його радіусом гірації, що описує розтягненість кільця: $p = \frac{\langle R_{1/2\ ring}^2 \rangle}{\langle R_{g\ ring}^2 \rangle}$. Як і скейлінгові показники, ці параметри є універсальними, тобто залежать лише від вимірності простору чи наявності в ньому протяжних

домішок. Їх величини визначаються відповідною фіксованою точкою моделі. Для розгляненої моделі існує три фіксовані точки [V.Blavatska, C. von Ferber, Yu. Holovatch // *Phys.Rev.E*, 2001, **64**, 041102]:

$$z_u^* = 0, \quad z_w^* = 0, \quad (9)$$

$$z_u^* = \frac{\varepsilon}{8}, \quad z_w^* = 0, \quad (10)$$

$$z_u^* = \frac{\delta^2}{4(\varepsilon - \delta)}, \quad z_w^* = \frac{\delta(\varepsilon - 2\delta)}{4(\delta - \varepsilon)}, \quad (11)$$

де $\delta = 4 - a$. Перші дві точки як і в попередній задачі описують гауссовий та кунівський випадки відповідно, а третя відповідає макромолекулі з забороненим об'ємом в середовищі зі скорельованим безладом.

Розглянуті універсальні співвідношення відповідно набуватимуть значень:

$$g^{Gauss} = \frac{1}{2}, \quad p^{Gauss} = 3, \quad (12)$$

$$g^{pure} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{13}{96} \varepsilon \right), \quad p^{pure} = 3 \left(1 + \frac{\varepsilon}{16} \right), \quad (13)$$

$$g^{LR} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{13}{48} \delta \right), \quad p^{LR} = 3 \left(1 + \frac{\delta}{8} \right), \quad (14)$$

з тим, що для випадку чистого середовища відтворюється відомий вираз розмірного співвідношення g [J. J. Prentis // *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1574], а в для середовища з безладом спостерігається розтяг кільця, на що вказує збільшення обох розмірних співвідношень, що іншими словами означає зростання анізотропії форми кільцевої макромолекули (див. рис.10).

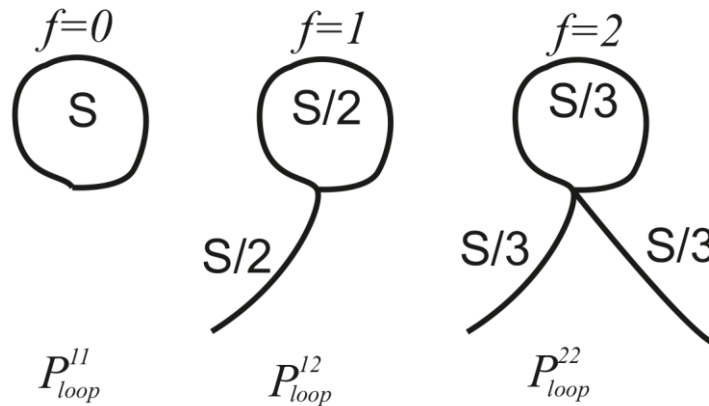


Рис.11 Схематичне зображення петель в полімерних макромолекулах

В другій частині розділу розглядалися імовірності формування петель в середовищі зі скорельованим безладом, що підпорядковуються скейлінговим законам: $P^f \sim l^{\lambda_f}$, де $f=0$ відповідає імовірності утворення петлі між кінцями ланцюга, $f=1$ – між кінцевим мономером на мономером всередині ланцюга, $f=2$ – між двома внутрішніми мономерами (див. рис. 11), а l – довжина петлі. У випадку гаусового ланцюга всі показники співпадають, а при врахуванні ефекту

забороненого об'єму ці показники відрізняються [B.Duplantier // J. Stat. Phys., 1989, 54, 581].

В рамках неперервної моделі статистичні суми для ланцюжка з тим чи іншим типом петлі дається виразом:

$$Z_{1,f} = \frac{\int D\vec{r} \delta(\vec{r}(S) - \vec{r}(0)) \prod_{i=1}^f \delta(\vec{r}_i(0)) e^{-H^{eff}}}{\int D\vec{r} \prod_{i=1}^f \delta(\vec{r}_i(0)) e^{-H^{eff}}}. \quad (15)$$

В загальному випадку розрахунок потрібно проводити для петель різної довжини, що дає цю величину в модель як ще один параметр, однак у випадку, коли мова йде про розрахунок універсальних властивостей, які не повинні залежати від довжини, як до прикладу скейлінгові показники, задачу можна спростити та розглянути петлі довжиною S , $S/2$ чи $S/3$ в залежності від того про який тип петлі йде мова. Для того щоб розрахувати імовірності утворення петель в рамках цього підходу з урахуванням введеного спрощення необхідно розділити статистичну суму

квіткового полімеру із одного кільця з одним, двома прикріпленими ланцюжками, або без них, на повну статсуму лінійного полімеру:

$$P^f = Z_{1,f}/Z$$

де Z статсума ланцюжка. Як і у випадку кільця в результаті перенормування отримуються три набори універсальних показників, що в даній моделі даються відповідними фіксованими точками (5)-(7). Перша з яких відтворює відомий випадок гаусового полімеру, з показниками, що не залежать від типу петлі

$$-\lambda_0^{LR} = -\lambda_1^{LR} = -\lambda_2^{LR} = -2.$$

Друга нерухома точка відтворює відомий результат для полімеру з ефектом забороненого об'єму в чистому середовищі [B.Duplantier // Nucl. Phys., 1994, 430, 489]:

$$\begin{aligned} -\lambda_0^{pure} &= -2 + \frac{\varepsilon}{8}, \\ -\lambda_1^{pure} &= -2, \\ -\lambda_2^{pure} &= -2 - \frac{\varepsilon}{4}. \end{aligned}$$

а у випадку середовища зі скорельованим безладом, що дається нерухомою точкою (7) було отримано:

$$-\lambda_0^{LR} = -2 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{3}{4}\delta, \quad (16)$$

$$-\lambda_1^{LR} = -2 + \frac{\varepsilon}{2} - \delta, \quad (17)$$

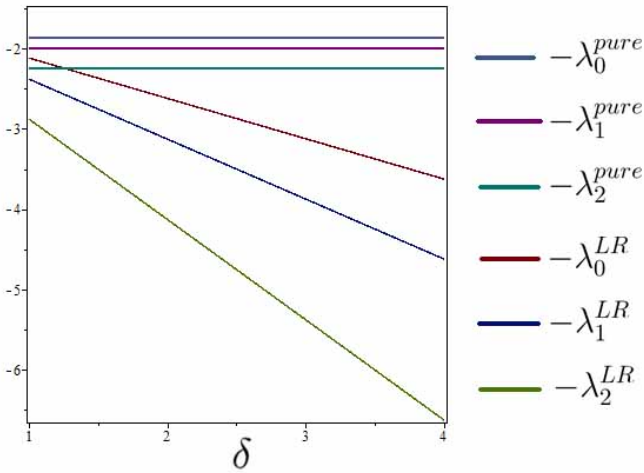


Рис.12 Графічне представлення результатів для показників λ в тривимірному просторі

$$-\lambda_2^{LR} = -2 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{3}{2}\delta. \quad (18)$$

Для інтерпретації отриманого результату було розглянемо випадок тривимірного простору ($\varepsilon = 1$), та представлено результати на рисунку 12. Як видно абсолютні значення показників зростають у всьому діапазоні фізичних значень параметрів, що означає зниження імовірності утворення петель в середовищі зі далекою-скорельованим безладом.

Також в роботі було проведено чисельне моделювання імовірності утворення кілець в середовищі з анізотропним безладом спричиненим дефектами лінійної структури, з використанням збіднено-збагаченим методом Розенблюта. На рисунку 13а наведені відповідні імовірності як функції довжини кільцевого полімеру в подвійному логарифмічному масштабі. Відповідні показники в свою чергу наведені на рисунку 13б. Як видно з результатів, у випадку анізотропного середовища спостерігається зростання ймовірностей утворення петель між двома кінцевими мономерами.

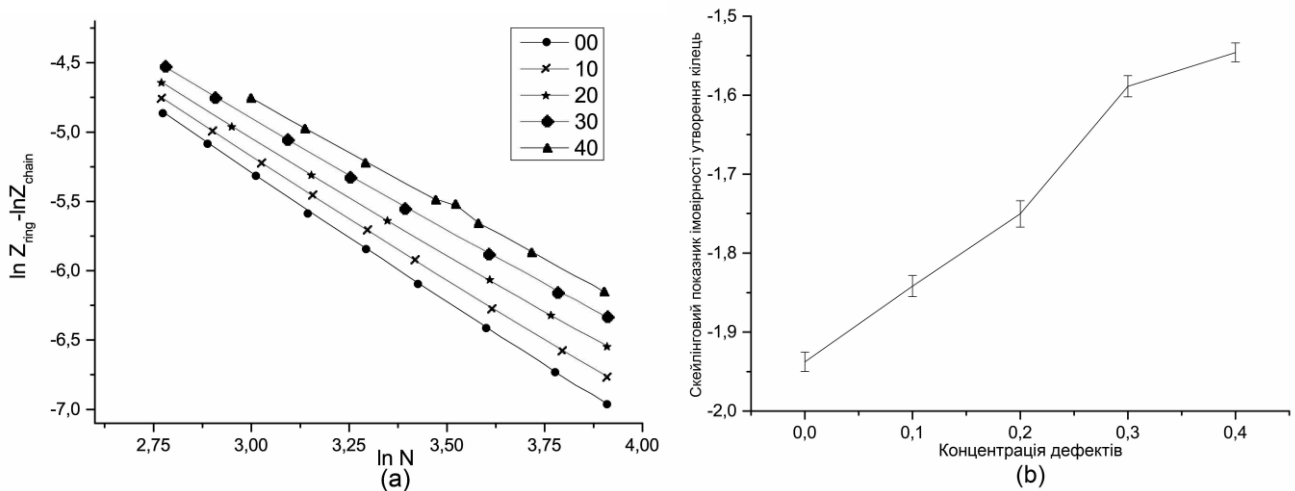


Рис.13 а: Імовірність утворення кільця як функція довжини ланцюжка. б: Залежність показника $-\lambda_0$ від концентрацій анізотропного безладу.

ВИСНОВКИ

Ключові висновки за результатами проведених досліджень можуть бути сформульовані як:

1. Аналітично та чисельно підтверджено існування двох характерних масштабів довжини для полімерів в анізотропних середовищах з дефектами фрактальної вимірності ε_d . Обчислено значення характеристик розміру та форми гнучких полімерних ланцюжків в таких середовищах при різних концентраціях дефектів. Отримано якісну вказівку на існування нового класу універсальності в такій системі.
2. В рамках аналітичного підходу прямого перенормування показано зростання анізотропії форми кільцевих макромолекул в середовищі з безладом складної структури.
3. Досліджено особливості конформаційних переходів «клубок-стержень» у напівгнучких полімерах в анізотропних середовищах з лінійними дефектами. Кількісно показано зростання жорсткості макромолекул в присутності безладу.

4. Показано існування трьох характерних масштабів довжини для частково спрямованих полімерів в анізотропних середовищах з лінійними дефектами. Отримано критичні значення концентрації дефектів та параметру спрямовуючого поля, при яких конкуренція двох типів анізотропії призводить до переорієнтації молекули вздовж двох взаємно перпендикулярних напрямків.
5. В рамках моделі неперервного ланцюжка аналітично показано зниження імовірності утворення петель в середовищі з безладом складної структури та отримано значення універсальних показників, що визначають скейлінг ймовірностей утворення різних типів петель.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Блавацька, В. Конформаційні властивості напівгнучких полімерів: числові симуляції / В. Блавацька, Х. Гайдуківська, Ю. Головач // Укр. фіз. журн. – 2012. – Т. 57, № 1. – С. 43-48.
2. Blavatska, V. Polymers in anisotropic environment with extended defects / V. Blavatska, K. Haydukivska // Eur. Phys. J. Spec. Top. – 2013. – Vol. 216. – Pp. 191-198.
3. Haydukivska, K. Conformational properties of polymers in anisotropic environments / K. Haydukivska, V. Blavatska // Condens. Matter Phys. – 2014. – Vol. 17, no. 2. – Pp. 23301(1-15).
4. Haydukivska, K. Ring polymers in crowded environment: Conformational properties / K. Haydukivska, V. Blavatska // J. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 141, no. 9. – Pp. 094906(1-8).
5. Haydukivska, K. Lattice models of directed and semiflexible polymers in anisotropic environment / K. Haydukivska, V. Blavatska // J. Phys. A: Math. Theor. – 2015. – Vol. 48, no. 42. – Pp. 425002(1-13).
6. Haydukivska, K. Loop statistics in polymers in crowded environment / K. Haydukivska, V. Blavatska // J. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 144, no. 9. – Pp. 084901(1-6).
7. Blavats'ka, V. "Coil-to-rod" transition in semiflexible polymers: numerical simulations / V. Blavats'ka, K. Haydukivska, Yu. Holovatch // Young Sciences Conference "Modern Problems of Theoretical Physics": Book of abstracts. – Kyiv, Ukraine: 22-24 December 2010. – P. 43.
8. Blavatska, V. Conformational transitions in semiflexible polymers / V. Blavatska, K. Haydukivska, Yu. Holovatch // 36th Conference of Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO36): Book of abstracts. – Lviv, Ukraine: 5-7 April 2011. – P. 90.
9. Blavatska, V. Polymers in anisotropic environment with extended defects / V. Blavatska, K. Haydukivska // 4th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications: Book of abstracts. – Lviv, Ukraine: 3-6 July 2012. – P. 109.
10. Haydukivska, K. Universal properties of ring polymers in long-range correlated disorder / K. Haydukivska, V. Blavatska // Workop on Current Problems in Physics: Book of abstracts. – Lviv, Ukraine: 8-9 July 2014. – P. 14.

11. Haydukivska, K. Directed polymers in anisotropic environments /K. Haydukivska, V. Blavatska // VI Young Sciences Conference "Problems of Theoretical Physics": Book of abstracts. – Kyiv, Ukraine: 25-27 November 2014. – P. 33.
12. Haydukivska, K. Ring polymers in disordered environment: Conformational properties / K. Haydukivska, V. Blavatska // The 15th International NTZ-Workshop on New Developments in Computational Physics CompPys14: Book of abstracts. – Leipzig, Germany: 27-29 November 2014. – P. 7.
13. Haydukivska, K. Lattice models of directed and semiflexible polymers in anisotropic environment /K. Haydukivska, V. Blavatska // 2nd International Workshop on Dendrimers and Hyperbranched Polymers: Book of abstracts. -- Freiburg, Germany: 23-24 November 2015.
14. Haydukivska, K. Directed and Semiflexible Polymers in Anisotropic Environment /K. Haydukivska, V. Blavatska // 40th Conference of Middle European Cooperation in Statistical Physics (MECO40): Book of abstracts. – Esztergom, Hungary: 23-25 March 2015.

АНОТАЦІЯ

Гайдуківська Х.А. Полімери в анізотропних середовищах: універсальні властивості. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02. – теоретична фізика, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2016

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню універсальних властивостей гнучких, напівгнучких та спрямованих полімерів в середовищі з протяжними дефектами, що можуть спричиняти просторову анізотропію. Дослідження проводились як аналітично, в рамках неперервної моделі із застосуванням методу прямого перенормування, так і чисельно, в рамках ґраткової моделі блукань без само перетинів (SAW) із застосуванням збіднено-збагаченого методу Розенблюта (PERM).

В роботі досліджено особливості скейлінгової поведінки гнучких макромолекул в середовищі з дефектами, що спричиняють анізотропію середовища. Аналітично та чисельно показано існування двох характерних масштабів довжини для дефектів широкого класу вимірностей. В межах чисельного підходу було показано зростання ротаційно інваріантних характеристик, що ідентифікує збільшення анізотропії форми макромолекули. Для випадку середовища із далекосяжно-скорельованим безладом отримано зниження ймовірностей утворення петель на гнучкому полімерному ланцюжку в такому середовищі. В цьому ж середовищі було показано зростання анізотропії форми для кільцевих полімерів. Чисельний аналіз напівгнучких полімерів в середовищі з анізотропним безладом вказує на зростання жорсткості макромолекул. В роботі також було досліджено властивості частково спрямованих полімерів в анізотропному середовищі у випадку, коли спрямовуюче поле діє в напрямку перпендикулярному до дефектів. Та проаналізовано їх скейлінг для різних значень параметру спрямування та концентрації дефектів. Показано існування конформаційного переходу між

режимом домінування просторової анізотропії дефектів, до режиму домінування анізотропії спричиненої полем.

Ключові слова: полімери, неупорядковані системи, скейлінг, комп'ютерне моделювання, ренормалізаційна група.

АННОТАЦИЯ

Гайдуковская Х.А. Полимеры в анизотропной среде: универсальные свойства. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02. – теоретическая физика, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2016

Диссертационная работа посвящена исследованию универсальных свойств гибких, полу гибких и направленных полимеров в среде с протяженными дефектами, которые могут вызывать пространственную анизотропию. Исследования проводились как аналитически, в рамках непрерывной модели с применением метода прямой перенормировки, так и численно, в рамках решеточной модели блужданий без самопересечений (SAW) с применением обеднено-обогащенного метода Розенблюта (PERM).

В работе исследованы особенности скейлингового поведения гибких макромолекул в среде с дефектами, которые вызывают пространственную анизотропию. Аналитически и численно показано существование двух характерных масштабов длины для дефектов широкого класса размерности. В рамках численного подхода было показано рост ротационно инвариантных характеристик, что идентифицирует увеличение анизотропии формы макромолекулы. Для случая среды с дефектами скоррелированными на больших расстояниях за степенным законом было показано снижение вероятностей образования петель на гибкой полимерной цепочке в такой среде. В этой же среде было показано рост анизотропии формы для кольцевых полимеров. Численный анализ полугибких полимеров в среде с анизотропным беспорядком указывает на рост жесткости макромолекул. В работе также были исследованы свойства частично направленных полимеров в анизотропной среде в случае, когда направляющее поле действует в направлении перпендикулярном к дефектам. А также проанализировано их скейлинг для различных значений параметра направления и концентрации дефектов. Показано существование конформационного перехода между режимом доминирования пространственной анизотропии дефектов, к режиму доминирования анизотропии вызванной полем.

Ключевые слова: полимеры, неупорядоченные системы, скейлинг, компьютерное моделирование, ренормализационная группа.

ABSTRACT

Haydukivska K. Polymers in anisotropic environment: universal properties. – Manuscript.

Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy in physics and mathematics on specialization 01.04.02 – theoretical physic, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The work considers universal properties of flexible, semiflexible and directed polymers in good solution in presence of extended structural impurities that can cause an anisotropic behavior of the system. The subject is considered both numerically and analytically. Numerically the system is investigated within a lattice model of self-avoiding walks (SAW) for which the pruned-enrichment Rosenbluth method (PERM) is applied. An analytical approach is developed within a frame of continuous chain model and direct renormalization scheme.

The case of flexible polymers was investigated both numerically and analytically for different fractal dimensions $0 < \varepsilon_d < 2$ of impurities. Within numerical approach a system is analyzed in $d=3$ on simple cubic lattice with impurities in form of penetrable lines or planes, that are elongated in chosen direction. For the whole set of considered objects we found there are two characteristic lengths for the polymer in this type of disorder. This conclusion was also proven with analytical approach.

Numerical calculation of semiflexible polymers in anisotropic environment within biased self-avoiding walks model (BSAW) show an increase of stiffness in the system, as average length of straight segment that can be treated as persistent length, increases in presence of columnar disorder. For this model it was also shown existence of two conformational transitions – one well known rod-to-coil transition and another one: from coil to a “superflexible” state, when bonds are energetically preferable.

We studied the properties of partially directed polymers when the stretching field is perpendicular to columnar disorder. Numerical simulations of this model shown existence of three characteristic lengths as well as existence of a conformational transition from state where anisotropy caused by columnar disorder dominates to the state where anisotropy caused by stretching field is dominant. A set of corresponding scaling exponents was received as well as the corresponding transition point for which the effects of two anisotropies are equibalanced.

Analytical study of flexible chains within continuous model in long-range correlated disorder where also performed. The cases of ring topology of the molecule and the probability of loop formation where considered. With application of direct renormalization scheme it was shown that the shape of the polymer ring in considered disorder is more elongated then in pure environment. Scaling exponents that govern the probabilities of loop formation were received as well. There values were approximated, and the conclusion of reduction of considered probabilities could be made.

Ключові слова: polymers, disordered systems, scaling numerical simulations, renormalization group.